

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :

3 139 823

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

②1 N° d'enregistrement national :

22 09434

⑤1 Int Cl⁸ : C 08 F 8/34 (2022.01), C 08 F 28/04, H 01 M 4/62, 10/
056, 8/103, C 09 D 141/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 19.09.22.

③0 Priorité :

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

⑦2 Inventeur(s) : EID Nadim.

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.03.24 Bulletin 24/12.

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 :

⑦3 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE SA.

○ Demande(s) d'extension :

⑦4 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤4 Polymère halogéné fonctionnalisé et procédé de préparation de celui-ci.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de prépa-
ration d'un polymère halogéné fonctionnalisé comprenant
les étapes de : a) fourniture d'un polymère halogéné A1
comprenant des unités monomériques M1 comprenant au
moins un atome d'halogène, de préférence de fluor, et des
unités monomériques M2 comprenant au moins une double
liaison carbone-carbone $-C(R1)=C(R2)-$; b) mise en
contact dudit polymère halogéné A1 avec un composé thio-
late B de formule R-S- en présence d'un composé peroxyde
C pour former un polymère A2 comprenant des unités mo-
nomériques M3 de formule $-CH(R1)-C(R2)(SR)-$ et lesdites
unités monomériques M1 comprenant au moins un atome
d'halogène, de préférence de fluor,; R1 et R2 étant indépen-
damment l'un de l'autre sélectionné parmi le groupe consis-
tant en H, C1-C5 alkyle, C1-C5 halogéno-alkyle, F, Br, I et
Cl; R étant un substituant hydrocarbure optionnellement
fonctionnalisé.

FR 3 139 823 - A1



Description

Titre de l'invention : Polymère halogéné fonctionnalisé et procédé de préparation de celui-ci

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention concerne un procédé de préparation d'un polymère halogéné fonctionnalisé. La présente invention concerne également l'utilisation du polymère halogéné fonctionnalisé ainsi préparé dans le domaine des batteries ou des piles à combustibles.

Arrière-plan technologique de l'invention

[0002] Les polymères halogénés sont largement utilisés dans de nombreux domaines techniques compte tenu de leurs propriétés uniques en terme de stabilité thermique, d'inertie chimique et de propriétés mécaniques. Ils peuvent ainsi être utilisés dans les domaines de l'aéronautique, de l'ingénierie, de l'industrie automobile ou chimique ou dans les matériaux isolants.

[0003] Le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) est notamment préféré dans de nombreux domaines d'applications tels que les matériaux piézoélectriques, le stockage de l'énergie ou le traitement de l'eau. Le PVDF peut être préparé par des procédés en suspension ou en émulsion. Suivant le procédé utilisé, le PVDF peut présenter une structure moléculaire différente et une réactivité différente vis-à-vis d'autres monomères. La différence de structure ainsi que la fonctionnalisation éventuelle de la chaîne polymérique peuvent avoir un impact important pour les applications technologiques visées.

[0004] La polymérisation en émulsion se caractérise par sa productivité élevée et donne des produits ramifiés et l'incorporation de monomères fonctionnels peut s'avérer complexe. La fonctionnalisation du PVDF peut également être réalisée par des approches de traitement plasma et d'irradiation par faisceau d'électrons. Cependant, certaines limitations techniques telles que l'industrialisation et la répétabilité peuvent être difficiles.

[0005] Il existe donc un besoin pour une nouvelle méthode de préparation de polymère halogéné simple, efficace et avec un impact environnemental limité.

Résumé de l'invention

[0006] Selon un premier aspect, la présente invention fournit un procédé de préparation d'un polymère halogéné fonctionnalisé comprenant les étapes de :

- a. Fourniture d'un polymère halogéné **A1** comprenant des unités monomériques **M1** comprenant au moins un atome d'halogène, de préférence de fluor, et des unités monomériques **M2** comprenant au moins une double liaison carbone-

carbone $-C(R^1)=C(R^2)-$;

- b. Mise en contact dudit polymère halogéné **A1** avec un composé thiolate **B** de formule $R-S^-$ en présence d'un composé peroxyde **C** pour former un polymère **A2** comprenant des unités monomériques **M3** de formule $-CH(R^1)-C(R^2)(SR)-$ et lesdites unités monomériques **M1** comprenant au moins un atome d'halogène, de préférence de fluor; R^1 et R^2 étant indépendamment l'un de l'autre sélectionné parmi le groupe consistant en H, C_1-C_5 alkyle, C_1-C_5 (per)halogénoalkyle, F, Br, I et Cl ; R étant un substituant hydrocarbure optionnellement fonctionnalisé.

[0007] Il a été observé de manière surprenante qu'un polymère halogéné pouvait être facilement fonctionnalisé dans des conditions opératoires douces avec un bon rendement d'incorporation de la fonctionnalisation.

[0008] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère halogéné **A1** est obtenu par une réaction de déshydrohalogénéation d'un polymère halogéné **A** comprenant des monomériques **M1** comprenant au moins un atome d'halogène, de préférence de fluor, et des unités monomériques **M4** de formule $-CH(R^1)-C(R^2)(X)-$ dans laquelle X est un halogène et R^1 et R^2 sont tels que définis dans la présente invention.

[0009] Selon un mode de réalisation préféré, le composé thiolate **B** de formule $R-S^-$ est obtenu par réaction entre un composé de formule $R-S-H$ et une base.

[0010] Selon un mode de réalisation préféré, la base est sélectionnée parmi le groupe consistant en LiOH, NaOH, KOH, CsOH, RbOH, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $N(C_nH_{2n+1})_3$ avec n étant un entier de 1 à 10, N,N-Diisopropylethylamine, morpholine, pyridine, pyrrolidine, Piperidine, piperazine, 4-Methylmorpholine, N,N-Diisopropylethylamine, 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene, 6-(Dibutylamino)-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene lié à du polystyrène, 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene, 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene, 1,1,3,3-Tetramethylguanidine, 2-tert-Butyl-1,1,3,3-tetramethylguanidine, 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene lié à du polystyrène, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane, Quinuclidine, 1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-ene, 2,6-Di-tert-butylpyridine, 2,8,9-Trimethyl-2,5,8,9-tetraza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecane, Cyclodiphosphazane, Lithium diisopropylamide, sodium diisopropylamide, potassium diisopropylamide, magnesium diisopropylamide, calcium diisopropylamide, rubidium diisopropylamide, lithium bis(trimethylsilyl)amide, sodium bis(trimethylsilyl)amide, potassium bis(trimethylsilyl)amide, magnesium bis(trimethylsilyl)amide, calcium bis(trimethylsilyl)amide, rubidium bis(trimethylsilyl)amide, lithium tetramethylpiperidide, sodium tetramethylpiperidide, potassium tetramethylpiperidide, magnesium

tetramethylpiperidide, calcium tetramethylpiperidide, rubidium tetramethylpiperidide, [18-crown-6]-KHF₂, KHF₂, N,N'-diisopropylimidazonium, bifluorure, tetrabutylammonium, N(C_nH_{2n+1})₄ OH⁻ avec n étant un entier de 1 à 10.

- [0011] Selon un mode de réalisation préféré, le composé peroxyde **C** est sélectionné parmi les peroxydes organiques, percarbonates, perborates et hydroperoxydes.
- [0012] Selon un mode de réalisation préféré, le composé thiolate **B** est de formule R-S⁻ dans laquelle R est sélectionné parmi le groupe de substituants consistant en C₁-C₁₈ alkyle, C₂-C₁₈ alkényle, C₄-C₁₈ cycloalkényle, C₃-C₁₈ cycloalkyle, C₆-C₁₈ aryle, polyalkylene glycol, ledit substituant étant optionnellement porteur d'un ou plusieurs groupements fonctionnels de formule -F, -OR', -O-C(O)R', -CN, -NR'₂, -O-Si(OR')₃, -Si(R')₃, -SO₃R', -O-P(O)(OR')₂, -P(O)(OR)₂, -C(O)OR', -C(O)R', -C(O)-S-R', -C(O)-NR'₂, -NR'₃⁺ dans laquelle R' est indépendamment sélectionné pour chaque substituant du groupement fonctionnel parmi le groupe consistant en H, C₁-C₁₈ alkyle, C₂-C₁₈ alkényle, C₄-C₁₈ cycloalkényle, C₃-C₁₈ cycloalkyle, C₆-C₁₈ aryle, polyalkylene glycol.
- [0013] Selon un mode de réalisation préféré, lesdites unités monomériques **M1** sont issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en bromure de vinyle, iodure de vinyle, chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène, tétrachloroéthylène, hexachloropropène, tétrachloropropène, trichloropropène, dichloropropène, difluoropropène, fluoropropène, fluorure de vinylidène, fluorure de vinyle, hexafluoropropène, tétrafluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, trifluoroéthylène, 2,3,3,3-tétrafluoropropène, E/Z-1,3,3,3-tétrafluoropropène, 3,3,3-trifluoropropène, (E/Z)-1-chloro-2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, (E/Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, et les mélanges de ceux-ci.
- [0014] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape b) est mise en œuvre en présence d'un solvant sélectionné parmi le groupe consistant en eau, acétone, diméthylsulfoxyde, diméthylformamide, N,N-diméthylacétamide, 1-méthyl-2-pyrrolidone, isobutyle méthyle cétone et dihydrolévoglucosénone.
- [0015] Selon un autre aspect, la présente invention fournit un polymère halogéné fonctionnalisé comprenant des unités monomériques **M3** de formule -CH(R¹)-C(R²)(SR)- et des unités monomériques **M1** comprenant au moins un atome d'halogène, de préférence de fluor, avec R, R¹ et R² tel que défini dans la présente demande.
- [0016] Selon un mode de réalisation préféré, la teneur molaire des unités monomériques **M3** est comprise entre 0,01 et 5%, de préférence entre 0,05 et 2%, en particulier entre 0,1 et 1% dans ledit polymère.
- [0017] Selon un autre aspect, la présente invention fournit un liant pour électrode comprenant ledit polymère halogéné fonctionnalisé selon la présente invention.
- [0018] Selon un autre aspect, la présente invention fournit une électrode comprenant ledit

polymère halogéné fonctionnalisé selon la présente invention.

[0019] Selon un autre aspect, la présente invention fournit une batterie comprenant ladite électrode selon la présente invention.

[0020] Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation dudit polymère halogéné fonctionnalisé selon la présente invention dans la préparation d'un polymère conducteur, d'un électrolyte solide pour piles à combustibles, d'un revêtement hydrophile, d'un revêtement hydrophobe ou d'un revêtement absorbant l'UV.

Description détaillée de l'invention

Etape a)

Polymère A1

[0021] Selon un premier aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un polymère halogéné fonctionnalisé. Ledit procédé comprend une étape a) de fourniture d'un polymère halogéné **A1** comprenant des unités monomériques **M1** comprenant au moins un atome d'halogène, de préférence de fluor, et des unités monomériques **M2** comprenant au moins une double liaison carbone-carbone $-C(R^1)=C(R^2)-$.

[0022] Selon un mode de réalisation préféré, dans les unités monomériques **M2** les substituants R^1 et R^2 sont indépendamment l'un de l'autre sélectionnés parmi le groupe consistant en H, C_1-C_5 alkyle, C_1-C_5 (per)halogénoalkyle, F, Br, I et Cl. De préférence, les substituants R^1 et R^2 sont indépendamment l'un de l'autre sélectionnés parmi le groupe consistant en F, CF_3 , Cl et H.

[0023] Selon un mode de réalisation préféré, les unités monomériques **M1** sont de formule $-C(Y^1)(Y^2)-C(Y^3)(Y^4)-$ dans laquelle Y^1 , Y^2 , Y^3 et Y^4 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, C_1-C_5 alkyle, C_1-C_5 (per)halogénoalkyle, F, Br, I et Cl ; de préférence indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en F, CF_3 , Br, I, Cl et H, à condition que les substituants Y^1 , Y^2 , Y^3 et Y^4 ne soient pas simultanément H ou C_1-C_5 alkyle. Le terme C_1-C_5 (per)halogénoalkyle se réfère à des composés alkyles comprenant de 1 à 5 atomes de carbone et au moins un atome d'halogène.

[0024] Avantagusement, les unités monomériques **M1** sont issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en bromure de vinyle, iodure de vinyle, chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène, tétrachloroéthylène, hexachloropropène, tétrachloropropène, trichloropropène, dichloropropène, difluoropropène, fluoropropène, fluorure de vinylidène, fluorure de vinyle, hexafluoropropène, tétrafluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, trifluoroéthylène, 2,3,3,3-tétrafluoropropène, E/Z-1,3,3,3-tétrafluoropropène, 3,3,3-trifluoropropène, (E/Z)-1-chloro-2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène,

(E/Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, et les mélanges de ceux-ci.

- [0025] De préférence, les unités monomériques **M1** sont issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinylidène, fluorure de vinyle, tétrafluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, trifluoroéthylène et les mélanges de ceux-ci. De préférence, les unités monomériques **M1** sont issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinylidène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropène, chlorotrifluoroéthylène et les mélanges de ceux-ci. En particulier, les unités monomériques **M1** sont issues du fluorure de vinylidène.
- [0026] Dans un mode de réalisation préféré, le polymère halogéné **A1** comprend des unités monomériques **M1** issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques **M2** comprenant au moins une double liaison carbone-carbone $-C(R^1)=C(R^2)-$ avec R^1 et R^2 tels que définis ci-dessus. Dans ce mode de réalisation, le polymère halogéné **A1** peut également comprendre des unités monomériques **M1'** issues d'un comonomère compatible avec le fluorure de vinylidène. Les comonomères compatibles avec le fluorure de vinylidène peuvent être halogénés (fluorés, chlorés, bromés ou iodés) ou non-halogénés. Des exemples de comonomères appropriés sont par exemple chlorure de vinyle, iodure de vinyle, bromure de vinyle, fluorure de vinyle, tétrafluoroéthylène, trifluoroéthylène, hexafluoropropène, les trifluoropropènes et notamment le 3,3,3-trifluoropropène, les tétrafluoropropènes et notamment le 2,3,3,3-tétrafluoropropène ou le 1,3,3,3-tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, le perfluorobutyléthylène, les pentafluoropropènes et notamment le 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ou le 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, les perfluoroalkylvinyléthers et notamment ceux de formule générale $R_f-O-CF=CF_2$, R_f étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4 (des exemples préférés étant le perfluoropropylvinyléther et le perfluorométhylvinyléther), les alkylvinyléthers et notamment ceux de formule générale $R_f-O-CH=CH_2$, R_f étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4 (des exemples préférés étant le propylvinyléther et le méthylvinyléther), les alkanolates de vinyle et notamment ceux de formule générale $R_f-C(O)-O-CH=CH_2$, R_f étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4, en particulier l'acétate de vinyle. Le comonomère compatible avec le fluorure de vinylidène peut comporter un atome de chlore, de brome ou d'iode. Il peut en particulier être choisi parmi le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène et le chlorotrifluoropropène. Le chlorofluoroéthylène peut désigner soit le 1-chloro-1-fluoroéthylène, soit le 1-chloro-2-fluoroéthylène. L'isomère 1-chloro-1-fluoroéthylène est préféré. Le chlorotrifluoropropène est de préférence le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène ou le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.
- [0027] Le polymère halogéné **A1** peut également comprendre des unités monomériques

portant au moins l'une des fonctions suivantes: acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, groupes époxy (tel que le glycidyle), amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, phosphonique. La fonction est introduite par une réaction chimique qui peut être du greffage, ou une copolymérisation du monomère fluorure de vinylidène (VDF) avec un monomère portant au moins un desdits groupes fonctionnels et une fonction vinylique capable de copolymériser avec le monomère VDF, selon des techniques bien connues par l'homme du métier. Selon un mode de réalisation, les unités portant la fonction acide carboxylique comprennent en outre un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le soufre, l'azote et le phosphore. La teneur en groupes fonctionnels dudit polymère halogéné **A1** peut être de préférence d'au moins 0,01% molaire, de préférence d'au moins 0,1 % molaire, et au plus de 15% molaire, de préférence au plus 10% molaire.

[0028] En particulier, le polymère halogéné **A1** peut également comprendre des unités monomériques **M1''** issues de l'acide (méth)acrylique sélectionné parmi le groupe consistant en l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate, hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate, styrène, carbonate de vinylène, carbamate de vinyle, N-vinyle acétamide, méthacrylate de vinyle, 1-vinyl-2-pyrrolidone et le méthacrylate de méthyle, les esters en C₁-C₁₈ de l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ; ou un mélange de ceux-ci.

[0029] Ainsi, dans un mode de réalisation particulier, le polymère halogéné **A1** comprend des unités monomériques **M1** issues du fluorure de vinylidène, des unités monomériques **M2** comprenant au moins une double liaison carbone-carbone $-C(R^1)=C(R^2)-$ avec R¹ et R² tels que définis ci-dessus et optionnellement des unités monomériques **M1'** telles que définies ci-dessus, des unités monomériques **M1''** telles que définies ci-dessus ou un mélange des deux. Plus particulièrement, le polymère halogéné **A1** comprend des unités monomériques **M1** issues du fluorure de vinylidène, des unités monomériques **M2** comprenant au moins une double liaison carbone-carbone $-C(R^1)=C(R^2)-$ avec R¹ et R² tels que définis ci-dessus et optionnellement des unités monomériques **M1'** issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en tétrafluoroéthylène, trifluoroéthylène, acétate de vinyle, méthylvinyléther, chlorotrifluoroéthylène et hexafluoropropène ou un mélange de ceux-ci, et des unités monomériques **M1''** issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate, hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate, styrène, carbonate de vinylène, carbamate de vinyle, N-vinyle acétamide, méthacrylate de vinyle, 1-vinyl-2-pyrrolidone et le méthacrylate de méthyle, les esters en C₁-C₁₈ de l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique, ou un mélange de ceux-ci ; ou un mélange des

unités monomériques **M1'** et **M1''**.

Polymère A

- [0030] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère halogéné **A1** est obtenu par une réaction de déshydrohalogénéation d'un polymère halogéné **A**. Ledit polymère halogéné **A** comprend ainsi des monomériques **M1** telles que définies ci-dessus et des unités monomériques **M4** de formule $-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2)(\text{X})-$ dans laquelle X est un halogène et R^1 et R^2 sont tels que définis ci-dessus. De préférence X est F ou Cl, en particulier X est F. La réaction de déshydrohalogénéation permet d'éliminer un composé HX issu des unités monomériques **M4** pour former les unités monomériques **M2** telles que décrites ci-dessus.
- [0031] Comme dans le polymère **A1** ci-dessus, dans le polymère **A**, les unités monomériques **M1** sont de formule $-\text{C}(\text{Y}^1)(\text{Y}^2)-\text{C}(\text{Y}^3)(\text{Y}^4)-$ dans laquelle Y^1 , Y^2 , Y^3 et Y^4 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, C_1 - C_5 alkyle, C_1 - C_5 (per)halogénoalkyle, F, Br, I et Cl ; de préférence indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en F, CF_3 , Br, I, Cl et H, à condition que les substituants Y^1 , Y^2 , Y^3 et Y^4 ne soient pas simultanément H ou C_1 - C_5 alkyle.
- [0032] Avantagusement, les unités monomériques **M1** sont issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en bromure de vinyle, iodure de vinyle, chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène, tétrachloroéthylène, hexachloropropène, tétrachloropropène, trichloropropène, dichloropropène, difluoropropène, fluoropropène, fluorure de vinylidène, fluorure de vinyle, hexafluoropropène, tétrafluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, trifluoroéthylène, 2,3,3,3-tétrafluoropropène, E/Z-1,3,3,3-tétrafluoropropène, 3,3,3-trifluoropropène, (E/Z)-1-chloro-2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, (E/Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, et les mélanges de ceux-ci.
- [0033] De préférence, les unités monomériques **M1** sont issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinylidène, fluorure de vinyle, tétrafluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, trifluoroéthylène et les mélanges de ceux-ci. De préférence, les unités monomériques **M1** sont issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinylidène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropène, chlorotrifluoroéthylène et les mélanges de ceux-ci. En particulier, les unités monomériques **M1** sont issues du fluorure de vinylidène.
- [0034] Dans un mode de réalisation préféré, le polymère halogéné **A** comprend des unités monomériques **M1** issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques **M4** de formule $-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2)(\text{X})-$ dans laquelle X est un halogène et R^1 et R^2 sont tels que définis ci-dessus. Dans ce mode de réalisation, le polymère halogéné **A** peut également

comprendre des unités monomériques **M1'** issues d'un comonomère compatible avec le fluorure de vinylidène. Les comonomères compatibles avec le fluorure de vinylidène peuvent être halogénés (fluorés, chlorés, bromés ou iodés) ou non-halogénés. Des exemples de comonomères appropriés sont par exemple chlorure de vinyle, iodure de vinyle, bromure de vinyle, fluorure de vinyle, tétrafluoroéthylène, trifluoroéthylène, hexafluoropropène, les trifluoropropènes et notamment le 3,3,3-trifluoropropène, les tétrafluoropropènes et notamment le 2,3,3,3-tétrafluoropropène ou le 1,3,3,3-tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, le perfluorobutyléthylène, les pentafluoropropènes et notamment le 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ou le 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, les perfluoroalkylvinyléthers et notamment ceux de formule générale $R_f-O-CF=CF_2$, R_f étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4 (des exemples préférés étant le perfluoropropylvinyléther et le perfluorométhylvinyléther), les alkylvinyléthers et notamment ceux de formule générale $R_f-O-CH=CH_2$, R_f étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4 (des exemples préférés étant le propylvinyléther et le méthylvinyléther), les alkanolates de vinyle et notamment ceux de formule générale $R_f-C(O)-O-CH=CH_2$, R_f étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4, en particulier l'acétate de vinyle. Le comonomère compatible avec le fluorure de vinylidène peut comporter un atome de chlore, de brome ou d'iode. Il peut en particulier être choisi parmi le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène et le chlorotrifluoropropène. Le chlorofluoroéthylène peut désigner soit le 1-chloro-1-fluoroéthylène, soit le 1-chloro-2-fluoroéthylène. L'isomère 1-chloro-1-fluoroéthylène est préféré. Le chlorotrifluoropropène est de préférence le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène ou le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

- [0035] Le polymère halogéné **A** peut également comprendre des unités monomériques portant au moins l'une des fonctions suivantes: acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, groupes époxy (tel que le glycidyle), amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, phosphonique. La fonction est introduite par une réaction chimique qui peut être du greffage, ou une copolymérisation du monomère fluorure de vinylidène (VDF) avec un monomère portant au moins un desdits groupes fonctionnels et une fonction vinylique capable de copolymériser avec le monomère VDF, selon des techniques bien connues par l'homme du métier. Selon un mode de réalisation, les unités portant la fonction acide carboxylique comprennent en outre un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le soufre, l'azote et le phosphore. La teneur en groupes fonctionnels dudit polymère halogéné **A** peut être de préférence d'au moins 0,01% molaire, de préférence d'au moins 0,1 % molaire, et au plus de 15% molaire, de préférence au plus 10% molaire.

- [0036] En particulier, le polymère halogéné **A** peut également comprendre des unités monomériques **M1''** issues de l'acide (méth)acrylique sélectionné parmi le groupe consistant en l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate, hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate, styrène, carbonate de vinylène, carbamate de vinyle, N-vinyle acétamide, méthacrylate de vinyle, 1-vinyl-2-pyrrolidone et le méthacrylate de méthyle, les esters en C₁-C₁₈ de l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ; ou un mélange de ceux-ci.
- [0037] Ainsi, dans un mode de réalisation particulier, le polymère halogéné **A** comprend des unités monomériques **M1** issues du fluorure de vinylidène, des unités monomériques **M4** de formule $-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2)(\text{X})-$ dans laquelle X est un halogène et R¹ et R² sont tels que définis ci-dessus et optionnellement des unités monomériques **M1'** telles que définies ci-dessus, des unités monomériques **M1''** telles que définies ci-dessus ; ou un mélange des deux.
- [0038] Plus particulièrement, le polymère halogéné **A** comprend des unités monomériques **M1** issues du fluorure de vinylidène, des unités monomériques **M4** de formule $-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2)(\text{X})-$ dans laquelle X est un halogène et R¹ et R² sont tels que définis ci-dessus et optionnellement des unités monomériques **M1'** issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en tétrafluoroéthylène, trifluoroéthylène, acétate de vinyle, méthylvinyléther, chlorotrifluoroéthylène et hexafluoropropène ou un mélange de ceux-ci, et des unités monomériques **M1''** issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate, hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate, styrène, carbonate de vinylène, carbamate de vinyle, N-vinyle acétamide, méthacrylate de vinyle, 1-vinyl-2-pyrrolidone et le méthacrylate de méthyle, les esters en C₁-C₁₈ de l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique, ou un mélange de ceux-ci ; ou un mélange des unités monomériques **M1'** et **M1''**.
- [0039] Dans ces différents modes de réalisation particuliers, X est de préférence F ou Cl, en particulier X est F.
- [0040] Le polymère **A1** est de préférence préparé par déshydrofluoration du polymère **A**. L'étape de déshydrofluoration est mise en œuvre en présence d'une base de type hydroxyde alcalin ou hydroxyde d'alcalino-terreux ; par exemple NaOH ou KOH selon les techniques connues de l'homme du métier. La base peut être utilisée sous la forme d'une solution aqueuse d'une concentration de 10 à 80% en poids sur base du poids total de la solution. Cette étape est de préférence mise en œuvre à une température de 15°C à 80°C. Cette étape peut également être mise en œuvre en présence d'un solvant, par exemple un alcool ou de l'eau ou un mélange des deux.

Etape b)

- [0041] Dans l'étape b) du présent procédé, ledit polymère halogéné **A1** est mis en contact

avec un composé thiolate **B** de formule $R-S^-$ en présence d'un composé peroxyde **C**.

Composé peroxyde C

[0042] Selon un mode de réalisation préféré, ledit composé peroxyde **C** est sélectionné parmi les peroxydes organiques, percarbonates, perborates et hydroperoxydes. Par exemple, parmi les perborates, on peut citer le perborate de sodium, le perborate de potassium ou le perborate de lithium. Par exemple, parmi les percarbonates, on peut citer le percarbonate de sodium, le percarbonate de potassium ou le percarbonate de lithium. Par exemple, parmi les peroxydes organiques et les hydroperoxydes, on peut citer H_2O_2 ; bis-acylperoxydes de formule $(R_f-C(O)-O)_2$ avec R_f étant C_1-C_{10} (per)haloalkyle, C_1-C_{10} (per)fluoropolyoxyalkylène en particulier bis-trichloroacetyl peroxyde et bis-dichlorofluoroacetylperoxyde ; dialkylperoxydes de formule $(RH-O)_2$ avec RH étant C_1-C_{10} alkyle, en particulier le di-tert-butylperoxyde (DTBP) ; le persulfate de sodium ou de potassium ; le perphosphate de sodium ou de potassium ; dialkylperoxydicarbonates dans lesquels le groupement alkyle comporte de 1 à 8 atomes de carbone tel que di-n-propyl-peroxydicarbonate ou le diisopropylperoxydicarbonate ; les peroxyesters d'alkyle tels que le tert-amylperoxypivalate ou le tert-butylperoxyisobutirate.

[0043] En particulier, le composé peroxyde **C** est H_2O_2 . En effet, l'utilisation du peroxyde d'hydrogène permet d'éviter la présence d'impuretés organiques ou des étapes supplémentaires de traitement telles que la précipitation ou des extractions en présence de solvants organiques qui sont consommatrices d'énergie. Ce type d'impuretés peut affecter les performances dans certaines applications dans le domaine électronique. L'emploi du peroxyde d'hydrogène permet d'éviter également la présence de solvant organique potentiellement toxiques ou inflammables.

Composé thiolate B

[0044] Comme mentionné ci-dessus, le composé thiolate **B** est de formule $R-S^-$. De préférence, celui-ci est obtenu par réaction entre un composé de formule $R-S-H$ et une base.

[0045] De préférence, ladite base peut être sélectionnée parmi le groupe consistant en LiOH, NaOH, KOH, CsOH, RbOH, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $N(C_nH_{2n+1})_3$ avec n étant un entier de 1 à 10, N,N-Diisopropylethylamine, morpholine, pyridine, pyrrolidine, Piperidine, piperazine, 4-Methylmorpholine, N,N-Diisopropylethylamine, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, 6-(Dibutylamino)-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene lié à du polystyrène, 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene, 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene, 1,1,3,3-Tetramethylguanidine, 2-tert-Butyl-1,1,3,3-tetramethylguanidine,

1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene lié à du polystyrène,
 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane, Quinuclidine, 1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-ene,
 2,6-Di-tert-butylpyridine,
 2,8,9-Trimethyl-2,5,8,9-tetraza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecane, Cyclodi-
 phosphazane, Lithium diisopropylamide, sodium diisopropylamide, potassium diisopropylamide, magnésium diisopropylamide, calcium diisopropylamide, rubidium diisopropylamide, lithium bis(triméthylsilyl)amide, sodium bis(triméthylsilyl)amide, potassium bis(triméthylsilyl)amide, magnésium bis(triméthylsilyl)amide, calcium bis(triméthylsilyl)amide, rubidium bis(triméthylsilyl)amide, lithium tétraméthylpiperidide, sodium tétraméthylpiperidide, potassium tétraméthylpiperidide, magnésium tétraméthylpiperidide, calcium tétraméthylpiperidide, rubidium tétraméthylpiperidide, [18-crown-6]-KHF₂, KHF₂, N,N'-diisopropylimidazonium, bifluorure, tétrabutylammonium, N(C_nH_{2n+1})₄ OH⁻ avec n étant un entier de 1 à 10.

- [0046] Dans le composé thiolate **B**, comme dans le composé de formule RSH dont il est issu, le substituant R est un hydrocarbure. Le terme hydrocarbure se réfère à un substituant comprenant de 1 à 150 atomes de carbone, de préférence de 1 à 75 atomes de carbone, en particulier de 1 à 30 atomes de carbone.
- [0047] Avantagusement, le substituant R est sélectionné parmi le groupe de substituants consistant en C₁-C₁₈ alkyle, C₂-C₁₈ alkényle, C₄-C₁₈ cycloalkényle, C₃-C₁₈ cycloalkyle, C₆-C₁₈ aryle, polyalkylene glycol, ledit substituant étant optionnellement porteur d'un ou plusieurs groupements fonctionnels de formule -F, -OR', -O-C(O)R', -CN, -NR'₂, -O-Si(OR')₃, -Si(R')₃, -SO₃R', -O-P(O)(OR')₂, -P(O)(OR)₂, -C(O)OR', -C(O)R', -C(O)-S-R', -C(O)-NR'₂, -NR'₃⁺ dans laquelle R' est indépendamment sélectionné pour chaque substituant du groupement fonctionnel parmi le groupe consistant en H, C₁-C₁₈ alkyle, C₂-C₁₈ alkényle, C₄-C₁₈ cycloalkényle, C₃-C₁₈ cycloalkyle, C₆-C₁₈ aryle et polyalkylene glycol.
- [0048] De préférence, le substituant R est sélectionné parmi le groupe de substituants consistant en C₁-C₁₅ alkyle, C₂-C₁₅ alkényle, C₄-C₁₅ cycloalkényle, C₃-C₁₅ cycloalkyle, C₆-C₁₅ aryle, polyalkylene glycol, ledit substituant étant optionnellement porteur d'un ou plusieurs groupements fonctionnels de formule -F, -OR', -O-C(O)R', -CN, -NR'₂, -O-Si(OR')₃, -Si(R')₃, -SO₃R', -O-P(O)(OR')₂, -P(O)(OR)₂, -C(O)OR', -C(O)R', -C(O)-S-R', -C(O)-NR'₂, -NR'₃⁺ dans laquelle R' est indépendamment sélectionné pour chaque substituant du groupement fonctionnel parmi le groupe consistant en H, C₁-C₁₅ alkyle, C₂-C₁₅ alkényle, C₄-C₁₅ cycloalkényle, C₃-C₁₅ cycloalkyle, C₆-C₁₅ aryle et polyalkylene glycol.
- [0049] Plus préférentiellement, le substituant R est sélectionné parmi le groupe de substituants consistant en C₁-C₁₀ alkyle, C₂-C₁₀ alkényle, C₄-C₁₀ cycloalkényle, C₃-C₁₀ cycloalkyle, C₆-C₁₀ aryle, polyalkylene glycol, ledit substituant étant optionnellement

porteur d'un ou plusieurs groupements fonctionnels de formule -F, -OR', -O-C(O)R', -CN, -NR'₂, -O-Si(OR')₃, -Si(R')₃, -SO₃R', -O-P(O)(OR')₂, -P(O)(OR)₂, -C(O)OR', -C(O)R', -C(O)-S-R', -C(O)-NR'₂, -NR'₃⁺ dans laquelle R' est indépendamment sélectionné pour chaque substituant du groupement fonctionnel parmi le groupe consistant en H, C₁-C₁₀ alkyle, C₂-C₁₀ alkényle, C₄-C₁₀ cycloalkényle, C₃-C₁₀cycloalkyle, C₆-C₁₀ aryle et polyalkylene glycol.

[0050] En particulier, le substituant R est sélectionné parmi le groupe de substituants consistant en C₁-C₅ alkyle, C₂-C₅ alkényle, C₄-C₅ cycloalkényle, C₃-C₅ cycloalkyle, C₆ aryle, polyalkylene glycol, ledit substituant étant optionnellement porteur d'un ou plusieurs groupements fonctionnels de formule -F, -OR', -O-C(O)R', -CN, -NR'₂, -O-Si(OR')₃, -Si(R')₃, -SO₃R', -O-P(O)(OR')₂, -P(O)(OR)₂, -C(O)OR', -C(O)R', -C(O)-S-R', -C(O)-NR'₂, -NR'₃⁺ dans laquelle R' est indépendamment sélectionné pour chaque substituant du groupement fonctionnel parmi le groupe consistant en H, C₁-C₅ alkyle, C₂-C₅ alkényle, C₄-C₅ cycloalkényle, C₃-C₅cycloalkyle, C₆ aryle et polyalkylene glycol.

[0051] Plus particulièrement, le substituant R est sélectionné parmi le groupe de substituants consistant en C₁-C₅ alkyle, C₆ aryle, polyalkylene glycol, ledit substituant étant optionnellement porteur d'un ou plusieurs groupements fonctionnels de formule -F, -OR', -O-C(O)R', -CN, -NR'₂, -O-Si(OR')₃, -Si(R')₃, -SO₃R', -O-P(O)(OR')₂, -P(O)(OR)₂, -C(O)OR', -C(O)R', -C(O)-S-R', -C(O)-NR'₂, -NR'₃⁺ dans laquelle R' est indépendamment sélectionné pour chaque substituant du groupement fonctionnel parmi le groupe consistant en H, C₁-C₅ alkyle, C₂-C₅ alkényle, C₄-C₅ cycloalkényle, C₃-C₅ cycloalkyle, C₆ aryle et polyalkylene glycol.

[0052] De manière privilégiée, le substituant R est sélectionné parmi le groupe de substituants consistant en C₁-C₅ alkyle, C₆ aryle, polyalkylene glycol, ledit substituant étant optionnellement porteur d'un ou plusieurs groupements fonctionnels de formule -F, -OR', -O-C(O)R', -CN, -NR'₂, -C(O)OR', -C(O)R', -C(O)-NR'₂, -NR'₃⁺ dans laquelle R' est indépendamment sélectionné pour chaque substituant du groupement fonctionnel parmi le groupe consistant en H, C₁-C₅ alkyle, C₂-C₅ alkényle, C₄-C₅ cycloalkényle, C₃-C₅cycloalkyle, C₆ aryle et polyalkylene glycol.

[0053] Dans la présente demande, le terme polyalkylene glycol se réfère notamment à des composés de formule -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_n-OCH₃ ou -CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)_n-CH₃ ou -CH₂CH₂C(O)NH-CH₂CH₂O-(CH₂CH₂O)CH₃ ou -(CH₂CH₂O)_n-CH₂CO₂H ou -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_n-OCH₂CH₂SH ou -(CH₂CH₂O)_n-CH₂CH₂CO₂H ou à des composés comprenant des motifs polyéthylène glycol -(CH₂CH₂O)_n et/ou polypropylène glycol (OCH(CH₃)CH₂)_n distribués de manière aléatoire ou en bloc ; ou l'une quelconque des formules ci-dessus dans laquelle un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont substitués par un atome de fluor ; avec n un entier de 1 à 100, avantageusement de 1 à 75, de

préférence de 1 à 50, plus préférentiellement de 1 à 25, en particulier de 1 à 10. Le polyalkylène glycol peut être fonctionnalisé par un groupement de formule $-Y^2-C(Y^1)-C(R^{10})=C(R^8)(R^9)$, $-Y^2-CH_2-C(R^{10})=C(R^8)(R^9)$, $-Y^2-C(R^{10})=C(R^8)(R^9)$ ou $-Y^2-C_6H_4-C(R^{10})=C(R^8)(R^9)$, dans laquelle R^8 , R^9 et R^{10} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, Cl, Br, I, C_1 - C_{10} alkyle ; et Y^1 et Y^2 sont indépendamment l'un de l'autre sélectionnés parmi O et S. De préférence, R^8 , R^9 et R^{10} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, Cl, C_1 - C_5 alkyle. En particulier, R^8 , R^9 et R^{10} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F et C_1 - C_3 alkyle.

Mise en œuvre de l'étape b)

- [0054] De préférence, l'étape b) du présent procédé est mise en œuvre en présence d'un solvant. Ledit solvant peut être un solvant organique apte à solubiliser les composés **B** et **C**. Alternativement, ledit solvant peut être de l'eau. Ainsi, de manière non limitative, ledit solvant peut être sélectionné parmi le groupe consistant en eau, acétone, diméthylsulfoxyde, diméthylformamide, N,N-diméthylacétamide, 1-méthyl-2-pyrrolidone, isobutyle méthyle cétone et dihydrolévoglucosénone. De préférence, le solvant est l'eau. Ceci permet d'éviter des impuretés organiques qui nécessiteraient la mise en œuvre d'étapes supplémentaires de purification.
- [0055] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape b) est mise en œuvre à une température de 10°C à 80°C, de préférence de 10°C à 50°C.
- [0056] Selon un mode de réalisation particulier, l'étape b) est mise en œuvre en présence d'un composé thiolate **B** tel que décrit ci-dessus en présence de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et d'eau. Le composé thiolate **B** et le peroxyde d'hydrogène étant soluble dans l'eau, ceci permet de combiner des avantages supplémentaires, même si le procédé peut être mis en œuvre avec de bons rendements avec d'autres composés peroxydes **C** ou dans un autre solvant. L'utilisation particulièrement privilégiée de H_2O_2 et d'eau permet de mettre en œuvre le procédé à une température de 10°C à 50°C avec de bons rendements sans l'utilisation de solvants organiques potentiellement inflammables ou toxiques, dans des conditions respectueuses de l'environnement et ne nécessitant pas une consommation d'énergie excessive.
- [0057] L'utilisation à l'étape b) du composé thiolate **B** plutôt que son précurseur thiol (RSH) permet de faciliter la réaction de fonctionnalisation du polymère. En effet, il a été observée de manière surprenante que le composé thiolate **B** étant très facilement activé par le composé peroxyde **C**, notamment H_2O_2 , par rapport au précurseur thiol. La fonctionnalisation du polymère halogéné **A1** se trouve ainsi facilitée en mettant en œuvre l'étape b) du présent procédé par rapport à une étape mettant en œuvre un dérivé thiol.

Polymère A2

- [0058] Comme mentionné ci-dessus, la mise en œuvre de l'étape b) permet la formation d'un polymère halogéné **A2**. Ledit polymère **A2** comprend des unités monomériques **M3** de formule $-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2)(\text{SR})-$ et lesdites unités monomériques **M1** comprenant au moins un atome d'halogène, de préférence de fluor ; R, R¹ et R² étant tels que définis ci-dessus.
- [0059] Selon un mode de réalisation préféré, les unités monomériques **M1** sont de formule $-\text{C}(\text{Y}^1)(\text{Y}^2)-\text{C}(\text{Y}^3)(\text{Y}^4)-$ dans laquelle Y¹, Y², Y³ et Y⁴ sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, C₁-C₅ alkyle, C₁-C₅ (per)halogénoalkyle, F, Br, I et Cl ; de préférence indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en F, CF₃, Cl, Br, I et H ; à condition que les substituants Y¹, Y², Y³ et Y⁴ ne soient pas simultanément H ou C₁-C₅ alkyle.
- [0060] Avantagusement, les unités monomériques **M1** sont issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en bromure de vinyle, iodure de vinyle, chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène, tétrachloroéthylène, hexachloropropène, tétrachloropropène, trichloropropène, dichloropropène, difluoropropène, fluoropropène, fluorure de vinylidène, fluorure de vinyle, hexafluoropropène, tétrafluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, trifluoroéthylène, 2,3,3,3-tétrafluoropropène, E/Z-1,3,3,3-tétrafluoropropène, 3,3,3-trifluoropropène, (E/Z)-1-chloro-2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, (E/Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, et les mélanges de ceux-ci.
- [0061] De préférence, les unités monomériques **M1** sont issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinylidène, fluorure de vinyle, tétrafluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, trifluoroéthylène et les mélanges de ceux-ci. De préférence, les unités monomériques **M1** sont issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinylidène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropène, chlorotrifluoroéthylène et les mélanges de ceux-ci. En particulier, les unités monomériques **M1** sont issues du fluorure de vinylidène.
- [0062] Dans un mode de réalisation préféré, le polymère halogéné **A2** comprend des unités monomériques **M1** issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques **M3** de formule $-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2)(\text{SR})-$ avec R, R¹ et R² tels que définis ci-dessus dans la présente demande. Dans ce mode de réalisation, le polymère halogéné **A2** peut également comprendre des unités monomériques **M1'** issues d'un comonomère compatible avec le fluorure de vinylidène. Les comonomères compatibles avec le fluorure de vinylidène peuvent être halogénés (fluorés, chlorés, bromés ou iodés) ou non-halogénés. Des exemples de comonomères appropriés sont par exemple chlorure de vinyle, iodure de vinyle, bromure de vinyle, fluorure de vinyle, tétrafluoroéthylène, trifluoroéthylène, hexafluoropropène, les trifluoropropènes et notamment le

3,3,3-trifluoropropène, les tétrafluoropropènes et notamment le 2,3,3,3-tétrafluoropropène ou le 1,3,3,3-tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, le perfluorobutyléthylène, les pentafluoropropènes et notamment le 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ou le 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, les perfluoroalkylvinyléthers et notamment ceux de formule générale $R_f-O-CF=CF_2$, R_f étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4 (des exemples préférés étant le perfluoropropylvinyléther et le perfluorométhylvinyléther), les alkylvinyléthers et notamment ceux de formule générale $R_f-O-CH=CH_2$, R_f étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4 (des exemples préférés étant le propylvinyléther et le méthylvinyléther), les alkanolates de vinyle et notamment ceux de formule générale $R_f-C(O)-O-CH=CH_2$, R_f étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4, en particulier l'acétate de vinyle. Le comonomère compatible avec le fluorure de vinylidène peut comporter un atome de chlore, de brome ou d'iode. Il peut en particulier être choisi parmi le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène et le chlorotrifluoropropène. Le chlorofluoroéthylène peut désigner soit le 1-chloro-1-fluoroéthylène, soit le 1-chloro-2-fluoroéthylène. L'isomère 1-chloro-1-fluoroéthylène est préféré. Le chlorotrifluoropropène est de préférence le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène ou le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

[0063] Le polymère halogéné **A2** peut également comprendre des unités monomériques portant au moins l'une des fonctions suivantes: acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, groupes époxy (tel que le glycidyle), amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, phosphonique. La fonction est introduite par une réaction chimique qui peut être du greffage, ou une copolymérisation du monomère fluorure de vinylidène (VDF) avec un monomère portant au moins un desdits groupes fonctionnels et une fonction vinylique capable de copolymériser avec le monomère VDF, selon des techniques bien connues par l'homme du métier. Selon un mode de réalisation, les unités portant la fonction acide carboxylique comprennent en outre un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le soufre, l'azote et le phosphore. La teneur en groupes fonctionnels dudit polymère halogéné **A2** peut être de préférence d'au moins 0,01% molaire, de préférence d'au moins 0,1 % molaire, et au plus de 15% molaire, de préférence au plus 10% molaire.

[0064] En particulier, le polymère halogéné **A2** peut également comprendre des unités monomériques **M1''** issues de l'acide (méth)acrylique sélectionné parmi le groupe consistant en l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate, hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate, styrène, carbonate de vinylène, carbamate de vinyle, N-vinyle acétamide, méthacrylate de vinyle, 1-vinyl-2-pyrrolidone et le méthacrylate de méthyle, les esters en C_1-C_{18} de l'acide

acrylique ou l'acide méthacrylique ; ou un mélange de ceux-ci.

[0065] Ainsi, dans un mode de réalisation particulier, le polymère halogéné **A2** comprend des unités monomériques **M1** issues du fluorure de vinylidène, des unités monomériques **M3** de formule $-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2)(\text{SR})-$ avec R, R¹ et R² tels que définis ci-dessus et optionnellement des unités monomériques **M1'** telles que définies ci-dessus, des unités monomériques **M1''** telles que définies ci-dessus ; ou un mélange des deux.

[0066] Plus particulièrement, le polymère halogéné **A2** comprend des unités monomériques **M1** issues du fluorure de vinylidène, des unités monomériques **M3** de formule $-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2)(\text{SR})-$ avec R, R¹ et R² tels que définis ci-dessus et optionnellement des unités monomériques **M1'** issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en tétrafluoroéthylène, trifluoroéthylène, acétate de vinyle, méthylvinyléther, chlorotrifluoroéthylène et hexafluoropropène ou un mélange de ceux-ci, et des unités monomériques **M1''** issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate, hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate, styrène, carbonate de vinylène, carbamate de vinyle, N-vinyle acétamide, méthacrylate de vinyle, 1-vinyl-2-pyrrolidone et le méthacrylate de méthyle, les esters en C₁-C₁₈ de l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ; ou un mélange de ceux-ci ; ou un mélange des unités monomériques **M1'** et **M1''**.

[0067] De préférence, la teneur molaire des unités monomériques **M3** dans ledit polymère **A2** est comprise entre 0,01 et 5%, de préférence entre 0,05 et 2%, en particulier entre 0,1 et 1%.

Utilisation

[0068] Le polymère **A2** tel que décrit dans la présente demande peut être utilisé dans de nombreuses applications. Ainsi, ledit polymère **A2** peut être utilisé comme liant pour électrode (cathode ou anode). Selon un autre aspect de la présente invention, une électrode comprenant ledit polymère **A2** est fourni. Selon un autre aspect, une batterie comprenant ladite électrode est également fournie.

[0069] Selon un autre aspect, ledit polymère **A2** peut être utilisé dans la préparation d'un polymère conducteur, d'un électrolyte solide pour piles à combustibles, d'un revêtement hydrophile, d'un revêtement hydrophobe ou d'un revêtement absorbant l'UV.

Exemples

[0070] Préparation d'un poly(fluorure de vinylidène) déshydrofluoré

[0071] Exemple 1

[0072] 5g de PVDF Kynar® 741 en poudre sont agités dans 55 ml d'une solution d'éthanol à 10% dans l'eau. A ce mélange, 2,5 ml d'une solution de NaOH (50 %pds dans l'eau)

sont ajoutés et le milieu réactionnel est agité pendant 24h à température ambiante. Une décoloration de la poudre est observée indiquant que la réaction de déshydrofluoruration a eu lieu (du blanc vers le marron ou noir). Le PVDF déshydrofluoré est isolé par filtration et lavé avec de l'eau jusqu'à l'obtention d'un filtrat incolore. Le PVDF déshydrofluoré est ensuite séché à 50°C pendant 24 h.

[0073] Exemple 2

[0074] L'exemple 1 est reproduit en utilisant 18 ml d'une solution de NaOH à 50% dans l'eau.

[0075] Exemple 3

[0076] L'exemple 2 est reproduit avec l'ajout de 0,05g de dodécyle sulfate de sodium en sus des 18 ml d'une solution de NaOH à 50% dans l'eau.

[0077] Dans chacun des exemples 1 à 3, un PVDF déshydrofluoré est obtenu. Le PVDF ainsi obtenu comprend des unités monomériques **M1** de formule $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ et des unités monomériques **M2** de formule $-\text{CH}=\text{CF}-$

Fonctionnalisation du PVDF déshydrofluoré

[0078] Exemple 4 (comparatif – pas de composé **C**)

[0079] 4,5 ml de triméthylamine sont ajoutés à une solution de 2,85 ml de méthyl-2-mercaptopropionate (composé thiolate **B**) dans 20 ml d'eau et mélangés jusqu'à complète dissolution. A ce mélange, 2g de PVDF déshydrofluoré, 40 ml d'eau, 10ml de tertbutanol et 0,03g de dodécyle sulfate de sodium sont ajoutés sous agitation. Une dispersion homogène est obtenue. Aucune décoloration n'est observée après 30h de réaction indiquant une absence de fonctionnalisation du PVDF.

[0080] Exemple 5 (comparatif – pas de composé **B**)

[0081] 1,4 ml de triéthylamine sont ajoutés à 20 ml d'eau. A ce mélange, 2g de PVDF déshydrofluoré, 40 ml d'eau, 10 ml d'éthanol sont ajoutés sous agitation. Une dispersion homogène est obtenue. Après 10 min d'agitation, 0,2 ml d'une solution d' H_2O_2 (35%pds dans l'eau) sont ajoutés au mélange réactionnel. Aucune décoloration n'est observée après 30h de réaction indiquant une absence de fonctionnalisation du PVDF.

[0082] Exemple 6 (invention)

[0083] 1,4 ml de triéthylamine sont ajoutés à une solution de 1,4 ml méthyl-2-mercaptopropionate ($\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SH}$) pour former le composé thiolate **B** $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{S}^-$ dans 20 ml d'eau et mélangés jusqu'à complète dissolution. A ce mélange, 2g de PVDF déshydrofluoré, 40 ml d'eau, 10 ml d'éthanol sont ajoutés sous agitation. Une dispersion homogène est obtenue. Après 10 min d'agitation, 0,2 ml d'une solution d' H_2O_2 (35%pds dans l'eau) sont ajoutés au mélange réactionnel. Une décoloration rapide est obtenue pour former une poudre blanche. Après 24h, la dispersion est filtrée, lavée à l'eau jusqu'à l'obtention d'un filtrat incolore. Le

polymère PVDF ainsi obtenu comprend des unités monomériques **M1** de formule $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ et des unités monomériques **M3** de formule $-\text{CH}_a(\text{F})-\text{C}(\text{H})(\text{SR})-$ avec $\text{R} = -\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)$.

[0084] La poudre est caractérisée par ^1H RMN (Bruker Avance III 400 avec une sonde BBFO+ 5mm). L'échantillon est dissous dans le $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ou le $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. Un doublet de quadruplet est observée à 4,56 ppm caractéristique de l'hydrogène H_a de l'unité monomérique **M3** suivante $-\text{CH}_a(\text{F})-\text{C}(\text{H})(\text{SR})-$ avec $\text{R} = -\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)$.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation d'un polymère halogéné fonctionnalisé comprenant les étapes de :
- Fourniture d'un polymère halogéné **A1** comprenant des unités monomériques **M1** comprenant au moins un atome d'halogène, de préférence de fluor, et des unités monomériques **M2** comprenant au moins une double liaison carbone-carbone $-C(R^1)=C(R^2)-$;
 - Mise en contact dudit polymère halogéné **A1** avec un composé thiolate **B** de formule $R-S^-$ en présence d'un composé peroxyde **C** pour former un polymère **A2** comprenant des unités monomériques **M3** de formule $-CH(R^1)-C(R^2)(SR)-$ et lesdites unités monomériques **M1** comprenant au moins un atome d'halogène, de préférence de fluor ; R^1 et R^2 étant indépendamment l'un de l'autre sélectionné parmi le groupe consistant en H, C_1-C_5 alkyle, C_1-C_5 (per)halogénoalkyle, F, Br, I et Cl ; R étant un substituant hydrocarbure optionnellement fonctionnalisé.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le polymère halogéné **A1** est obtenu par une réaction de déshydrohalogénéation d'un polymère halogéné **A** comprenant des monomériques **M1** comprenant au moins un atome d'halogène, de préférence de fluor, et des unités monomériques **M4** de formule $-CH(R^1)-C(R^2)(X)-$ dans laquelle X est un halogène et R^1 et R^2 sont tels que définis à la revendication 1.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en que le composé thiolate **B** de formule $R-S^-$ est obtenu par réaction entre un composé de formule $R-S-H$ et une base.
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la base est sélectionnée parmi le groupe consistant en LiOH, NaOH, KOH, CsOH, RbOH, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $N(C_nH_{2n+1})_3$ avec n étant un entier de 1 à 10, N,N-Diisopropylethylamine, morpholine, pyridine, pyrrolidine, Piperidine, piperazine, 4-Methylmorpholine, N,N-Diisopropylethylamine, 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene, 6-(Dibutylamino)-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene,

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene lié à du polystyrène,
 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene,
 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene,
 1,1,3,3-Tetramethylguanidine,
 2-tert-Butyl-1,1,3,3-tetramethylguanidine,
 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene lié à du polystyrène,
 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane, Quinuclidine,
 1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-ene, 2,6-Di-tert-butylpyridine,
 2,8,9-Trimethyl-2,5,8,9-tetraza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecane, Cyclo-
 clodiphosphazane, Lithium diisopropylamide, sodium diisopropylamide,
 potassium diisopropylamide, magnesium diisopropylamide, calcium di-
 isopropylamide, rubidium diisopropylamide, lithium
 bis(trimethylsilyl)amide, sodium bis(trimethylsilyl)amide, potassium
 bis(trimethylsilyl)amide, magnesium bis(trimethylsilyl)amide, calcium
 bis(trimethylsilyl)amide, rubidium bis(trimethylsilyl)amide, lithium te-
 tramethylpiperidide, sodium tetramethylpiperidide, potassium tetrame-
 thylpiperidide, magnesium tetramethylpiperidide, calcium tetramethyl-
 piperidide, rubidium tetramethylpiperidide, [18-crown-6]-KHF₂, KHF₂,
 N,N'-diisopropylimidazonium, bifluorure, tetrabutylammonium, N(C_nH
_{2n+1})₄ OH⁻ avec n étant un entier de 1 à 10.

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes ca-
 ractérisé en ce que le composé peroxyde **C** est sélectionné parmi les
 peroxydes organiques, percarbonates, perborates et hydroperoxydes.

[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes ca-
 ractérisé en ce que le composé thiolate **B** est de formule R-S⁻ dans
 laquelle R est sélectionné parmi le groupe de substituants consistant en
 C₁-C₁₈ alkyle, C₂-C₁₈ alkényle, C₄-C₁₈ cycloalkényle, C₃-C₁₈ cycloalkyle,
 C₆-C₁₈ aryle, polyalkylene glycol, ledit substituant étant optionnellement
 porteur d'un ou plusieurs groupements fonctionnels de formule -F,
 -OR', -O-C(O)R', -CN, -NR'₂, -O-Si(OR')₃, -Si(R')₃, -SO₃R', -
 O-P(O)(OR')₂, -P(O)(OR)₂, -C(O)OR', -C(O)R', -C(O)-S-R', -
 C(O)-NR'₂, -NR'₃⁺ dans laquelle R' est indépendamment sélectionné
 pour chaque substituant du groupement fonctionnel parmi le groupe
 consistant en H, C₁-C₁₈ alkyle, C₂-C₁₈ alkényle, C₄-C₁₈ cycloalkényle, C₃-
 C₁₈ cycloalkyle, C₆-C₁₈ aryle, polyalkylene glycol.

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes ca-
 ractérisé en ce que lesdites unités monomériques **M1** sont issues d'un
 monomère sélectionné parmi le groupe consistant en bromure de vinyle,

- iodure de vinyle, chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène, tétrachloroéthylène, hexachloropropène, tétrachloropropène, trichloropropène, dichloropropène, difluoropropène, fluoropropène, fluorure de vinylidène, fluorure de vinyle, hexafluoropropène, tétrafluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, trifluoroéthylène, 2,3,3,3-tétrafluoropropène, E/Z-1,3,3,3-tétrafluoropropène, 3,3,3-trifluoropropène, (E/Z)-1-chloro-2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, (E/Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène, et les mélanges de ceux-ci.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape b) est mise en œuvre en présence d'un solvant sélectionné parmi le groupe consistant en eau, acétone, diméthylsulfoxyde, diméthylformamide, N,N-diméthylacétamide, 1-méthyl-2-pyrrolidone, isobutyle méthyle cétone et dihydrolévoglucosénone.
- [Revendication 9] Polymère halogéné fonctionnalisé **A2** comprenant des unités monomériques **M3** de formule $-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2)(\text{SR})-$ et des unités monomériques **M1** comprenant au moins un atome d'halogène, de préférence de fluor, avec R, R¹ et R² tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes 1 ou 6.
- [Revendication 10] Polymère selon la revendication précédente caractérisé en ce que la teneur molaire des unités monomériques **M3** est comprise entre 0,01 et 5%, de préférence entre 0,05 et 2%, en particulier entre 0,1 et 1% dans ledit polymère.
- [Revendication 11] Liant pour électrode comprenant ledit polymère selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10.
- [Revendication 12] Electrode comprenant ledit polymère selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10.
- [Revendication 13] Batterie comprenant ladite électrode selon la revendication précédente.
- [Revendication 14] Utilisation dudit polymère fonctionnalisé selon l'une quelconque des revendications 9 et 10 dans la préparation d'un polymère conducteur, d'un électrolyte solide pour piles à combustibles, d'un revêtement hydrophile, d'un revêtement hydrophobe ou d'un revêtement absorbant l'UV.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 910130
FR 2209434

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	TAN SHAOBO ET AL: "Base Catalyzed Thiol-Ene Click Chemistry toward Inner ?CH?CF? Bonds for Controlled Functionalization of Poly(vinylidene fluoride)", MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, vol. 219, no. 11, 1 juin 2018 (2018-06-01) , page 1700632, XP093023109, DE ISSN: 1022-1352, DOI: 10.1002/macp.201700632	9,10,14	C08F8/34 C08F28/04 H01M4/62 H01M10/0565 H01M8/1032 C09D141/00
A	* le document en entier * * tableau 2 * -----	1-8, 11-13	
A	EP 1 138 698 A1 (ATOFINA [FR]) 4 octobre 2001 (2001-10-04) * exemples * -----	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 avril 2023		Parry, Julian	
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 2209434 FA 910130**

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 **14-04-2023**
 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
EP 1138698	A1	04-10-2001	AU 748244 B2	30-05-2002
			CA 2343597 A1	30-09-2001
			CN 1324122 A	28-11-2001
			EP 1138698 A1	04-10-2001
			FR 2807212 A1	05-10-2001
			JP 3518806 B2	12-04-2004
			JP 2002075378 A	15-03-2002
			KR 20010094999 A	03-11-2001
			SG 100663 A1	26-12-2003
			TW 533616 B	21-05-2003
			US 2002001721 A1	03-01-2002
