



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2007/08/07
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2008/02/14
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2009/02/09
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2007/051791
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2008/017789
 (30) Priorité/Priority: 2006/08/08 (FR0653316)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08F 259/08* (2006.01),
B32B 27/16 (2006.01), *C08L 51/06* (2006.01),
C09D 127/16 (2006.01), *H01M 4/46* (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
 ARKEMA FRANCE, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
 BONNET, ANTHONY, FR;
 LAPPRAND, AUDE, FR;
 SEBIRE, PASCAL, FR

(74) Agent: OGILVY RENAULT LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : COPOLYMERE DE FLUORURE DE VINYLIDENE FONCTIONALISE PAR GREFFAGE PAR IRRIDIATION D'UN MONOMERE POLAIRE INSATURE.

(54) Title: VINYLIDENE FLUORIDE COPOLYMER FUNCTIONALIZED BY RADIATION GRAFTING OF AN UNSATURATED POLAR MONOMER:

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention est relative à un copolymère du VDF et d'au moins un monomère copolymérisable avec le VDF ayant une teneur en poids en VDF d'au moins 50%, de préférence d'au moins 75% sur lequel est greffé par irradiation au moins un monomère polaire insaturé caractérisé en ce que le copolymère du VDF présente avant le greffage les caractéristiques suivantes : • une température de cristallisation T_c (mesurée par DSC selon la norme ISO 11357-3) allant de 50 et 120°C, de préférence de 85 à 110°C; • une contrainte au seuil σ_y allant de 10 à 40 MPa, de préférence de 10 à 30 MPa; • une viscosité η à l'état fondu (mesurée au rhéomètre capillaire à 230°C à 100 s⁻¹) allant de 100 à 1500 Pa s, de préférence de 400 à 1200 Pa s. L'invention est aussi relative à un mélange comprenant ce copolymère modifié et un PVDF. Ce copolymère modifié ou le mélange peuvent être associés à un polymère thermoplastique, à un élastomère ou à un matériau inorganique.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
14 février 2008 (14.02.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/017789 A3

(51) Classification internationale des brevets :

C08F 259/08 (2006.01) **C09D 127/16** (2006.01)
B32B 27/16 (2006.01) **H01M 4/46** (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)

AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2007/051791

(22) Date de dépôt international : 7 août 2007 (07.08.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0653316 8 août 2006 (08.08.2006) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BONNET, Anthony** [FR/FR]; 14 rue du Mont Rôti, F-27170 Beaumont Le Roger (FR). **LAPPRAND, Aude** [FR/FR]; 13 rue du Chanoine Porée, F-27300 Bernay (FR). **SEBIRE, Pascal** [FR/FR]; 7 Chemin de Saint-Clair, Le Manoir d'Irlande, F-27300 Saint-aubin Le Vertueux (FR).(74) Mandataire : **LHOSTE, Catherine**; Drd / Dpi, 420 rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative à l'identité de l'inventeur (règle 4.17.i)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 27 mars 2008

(54) Title: VINYLIDENE FLUORIDE COPOLYMER FUNCTIONALIZED BY RADIATION GRAFTING OF AN UNSATURATED POLAR MONOMER:

(54) Titre : COPOLYMÈRE DE FLUORURE DE VINYLIDÈNE FONCTIONALISÉ PAR GREFFAGE PAR IRRADIATION D'UN MONOMÈRE POLAIRE INSATURÉ.

(57) Abstract: The invention relates to a VDF copolymer and at least one monomer copolymerisable with the VDF having at least 50% of its weight in VDF, preferably at least 75%, onto which at least one unsaturated polar monomer is radiation-grafted, characterized in that, prior to grafting, the VDF copolymer has the following characteristics: a crystallization temperature T_c (measured by DSC as per the ISO Standard 11357-3) ranging between 50°C and 120°C, preferably from 85°C to 110°C; a constraint to the σ_y threshold ranging from 10 to 40 MPa, preferably from 10 to 30 MPa; a viscosity ν in the molten state (measured with a capillary rheometer at 230°C at 100 s⁻¹) ranging from 100 to 1500 Pa s, preferably from 400 to 1200 Pa s. The invention further relates to a mixture comprising said modified copolymer and a PVDF. Said modified copolymer or the mixture may also be associated with a thermoplastic polymer, an elastomer or an inorganic material.(57) Abrégé : L'invention est relative à un copolymère du VDF et d'au moins un monomère copolymérisable avec le VDF ayant une teneur en poids en VDF d'au moins 50%, de préférence d'au moins 75% sur lequel est greffé par irradiation au moins un monomère polaire insaturé caractérisé en ce que le copolymère du VDF présente avant le greffage les caractéristiques suivantes : • une température de cristallisation T_c (mesurée par DSC selon la norme ISO 11357-3) allant de 50 et 120°C, de préférence de 85 à 110°C; • une contrainte au seuil σ_y allant de 10 à 40 MPa, de préférence de 10 à 30 MPa; • une viscosité ν à l'état fondu (mesurée au rhéomètre capillaire à 230°C à 100 s⁻¹) allant de 100 à 1500 Pa s, de préférence de 400 à 1200 Pa s. L'invention est aussi relative à un mélange comprenant ce copolymère modifié et un PVDF. Ce copolymère modifié ou le mélange peuvent être associés à un polymère thermoplastique, à un élastomère ou à un matériau inorganique.

WO 2008/017789 A3

COPOLYMERE DE FLUORURE DE VINYLIDENE FONCTIONALISÉ PAR GREFFAGE PAR IRRADIATION D'UN MONOMÈRE POLAIRE INSATURÉ

[Domaine de l'invention]

5 L'invention est relative à un PVDF fonctionalisé qui est obtenu par le greffage par irradiation d'au moins un monomère polaire insaturé sur un PVDF, ainsi qu'à un mélange comprenant ce PVDF fonctionalisé et un PVDF non modifié. Le PVDF fonctionalisé ou le mélange présentent la particularité d'adhérer sur
10 de nombreux matériaux tels que des polymères thermoplastiques ou des matériaux inorganiques, ce qui permet d'obtenir des structures multicouches. L'invention est aussi relative à ces structures multicouches ainsi qu'à un procédé de coextrusion dans lequel on coextrude une couche du PVDF fonctionalisé ou du mélange.

[Le problème technique]

Le PVDF est connu pour offrir d'excellentes propriétés de stabilité mécanique, une très grande inertie chimique, ainsi qu'une bonne résistance au vieillissement. Ces qualités sont exploitées pour des domaines d'application variés. On citera par exemple, la fabrication de pièces extrudées ou injectées
20 pour l'industrie du génie chimique ou la microélectronique, l'utilisation sous forme de gaine d'étanchéité pour le transport des gaz ou des hydrocarbures, l'obtention de films ou de revêtements permettant la protection dans le domaine architectural et la réalisation d'éléments protecteurs pour des usages électrotechniques. Cependant, il est connu aussi qu'il est difficile de faire
25 adhérer le PVDF à d'autres matériaux.

Les demandes européennes **EP 1484346**, **EP 1537989**, **EP 1541343** ou la demandes internationales **WO 2006/045630** ou **WO 2006/042764** décrivent un procédé de modification d'un polymère fluoré, notamment le PVDF, permettant
30 de faire adhérer le polymère fluoré sur des polymères thermoplastiques ou sur des matériaux inorganiques. Le procédé consiste à greffer par irradiation un monomère polaire insaturé. La Demanderesse a constaté que l'adhésion peut

être fortement augmentée si le polymère fluoré qui est modifié par ce procédé est un PVDF copolymère particulier présentant certaines caractéristiques thermiques et mécaniques. La Demanderesse a constaté également qu'il est possible d'obtenir une vitesse de ligne de coextrusion plus élevée en présence
5 de ce PVDF fonctionnalisé.

[L'art antérieur]

La demande européenne **EP 1101994** décrit un tube pour essence comprenant une couche d'un polymère fluoré fonctionnalisé. Ce dernier peut être un
10 polymère fluoré fonctionnalisé par greffage par irradiation.

Les demandes européennes **EP 1484346**, **EP 1537989**, **EP 1541343**, **EP 1637319** décrivent un procédé de modification d'un polymère fluoré, notamment le PVDF, consistant à greffer sous irradiation un monomère polaire insaturé. Le
15 PVDF peut être un homo- ou copolymère.

La demande internationale **WO 2006/045630** décrit un mélange d'un PVDF fonctionnalisé et d'un polymère fluoré flexible ayant une viscosité v entre 100 et 1500 Pa s, une température de cristallisation T_c entre 50 et 120°C. Le PVDF
20 fonctionnalisé est de préférence obtenu par greffage par irradiation et comprend de préférence plus de 80 mol% de VDF, voire encore mieux il s'agit d'un homopolymère.

La demande **EP 1508927** décrit des exemples de PVDF fonctionnalisés utilisés
25 seuls ou en mélange. Dans les exemples, on utilise les grades KYNARFLEX[®] 2801 ou KYNAR[®] 761. Le KYNARFLEX[®] 2801 qui est modifié est un copolymère VDF-HFP et présente les caractéristiques suivantes : 11% d'HFP, un σ_y entre 20 et 34 MPa, une T_c de 116,8°C et une viscosité v de l'ordre de 2500 Pa s (230°C, 100 s⁻¹). Le KYNAR[®] 761 est un PVDF homopolymère. Le
30 grade 2801 est plus visqueux que le PVDF qui est modifié selon l'invention. Après l'étape d'irradiation, le PVDF présente un certain taux de réticulation lié au fait qu'il se crée des nœuds de réticulation entre les chaînes de PVDF : ceci

a pour effet d'augmenter encore la viscosité à l'état fondu, ce qui rend le PVDF fonctionnalisé plus difficile à transformer et à mettre en œuvre, que ce soit à l'état fondu ou bien en solution dans un solvant.

- 5 Dans aucun de ces documents, il n'est fait référence au PVDF ayant les caractéristiques thermiques et mécaniques de l'invention.

[Brève description de l'invention]

10 L'invention est relative à un copolymère du VDF et d'au moins un monomère copolymérisable avec le VDF ayant une teneur en poids en VDF d'au moins 50%, de préférence d'au moins 75% sur lequel est greffé par irradiation au moins un monomère polaire insaturé caractérisé en ce que le copolymère du VDF présente avant le greffage les caractéristiques suivantes :

- 15 • une température de cristallisation T_c (mesurée par DSC selon la norme ISO 11357-3) allant de 50 et 120°C, de préférence de 85 à 110°C ;
- une contrainte au seuil σ_y allant de 10 à 40 MPa, de préférence de 10 à 30 MPa ;
- 20 • une viscosité ν à l'état fondu (mesurée au rhéomètre capillaire à 230°C à 100 s⁻¹) allant de 100 à 1500 Pa s, de préférence de 400 à 1200 Pa s.

De préférence, le copolymère du VDF présente avant greffage un module d'Young en traction allant de 200 à 1000 MPa, de préférence de 200 à 600
25 MPa.

L'invention est aussi relative à un mélange comprenant ce copolymère modifié et un PVDF. Ce copolymère modifié ou le mélange peuvent être associés à un polymère thermoplastique, à un élastomère ou à un matériau inorganique.

[Description détaillée de l'invention]

S'agissant du PVDF sur lequel est effectué le greffage, celui-ci est un copolymère du VDF (fluorure de vinylidène, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$) dont la teneur en poids est d'au moins 50%, de préférence au moins 75% et d'au moins un monomère copolymérisable avec le VDF. Le comonomère peut être par exemple le fluorure de vinyle (VF), le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le 1,2-difluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène (TFE), l'hexafluoropropène (HFP), le 3,3,3-trifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène. De préférence, pour des raisons de facilité d'extrusion, il s'agit d'un PVDF thermoplastique.

On préfère les copolymères VDF-HFP dont la teneur en poids en HFP varie de 4 à 22%, de préférence de 10 à 20% (teneur calculée avant le greffage du monomère polaire insaturé).

15

Le PVDF présente de plus les caractéristiques suivantes (avant de subir le greffage) :

- une température de cristallisation T_c (mesurée par DSC selon la norme ISO 11357-3) allant de 50 et 120°C, de préférence de 85 à 110°C ;
- une contrainte au seuil σ_y (mesurée à 20°C) allant de 10 à 40 MPa, de préférence de 10 à 30 MPa ;
- une viscosité v à l'état fondu (mesurée au rhéomètre capillaire à 230°C à 100 s⁻¹) allant de 100 à 1500 Pa s, de préférence de 400 à 1200 Pa s.

25

Il présente aussi avant greffage un module d'Young en traction (ASTM D-638) qui va de préférence de 200 à 1000 MPa, de préférence de 200 à 600 MPa.

Par rapport au grade KYNARFLEX[®] 2801 qui est décrit dans **EP 1508927**, le PVDF qui est modifié présente au départ une viscosité v inférieure, ce qui signifie qu'après la modification, la viscosité du PVDF fonctionnalisé est aussi

30

inférieure au KYNARFLEX[®] 2801 modifié. Ceci facilite la mise en œuvre du PVDF fonctionnalisé que ce soit à l'état fondu ou bien en solution dans un solvant.

- 5 Le PVDF fonctionnalisé ou le mélange présentent par rapport aux PVDF fonctionnalisés de l'art antérieur, les avantages suivants :
- une plus forte adhésion sur les polymères et les matériaux inorganiques ;
 - une plus grande facilité de mise en œuvre que ce soit à l'état fondu
 - 10 ou en solution dans un solvant ;
 - ils permettent une plus grande vitesse de coextrusion.

Les grades KYNARFLEX[®] 2500 et 2750 commercialisés par ARKEMA sont des exemples de PVDF adaptés pour l'invention :

15 caractéristiques du KYNARFLEX[®] 2500

copolymère VDF-HFP ayant 19% d'HFP

T_c : 87,4°C

σ_y : 15 MPa

v : 1000 Pa.s

20 module d'Young traction: 220 MPa.

caractéristiques du KYNARFLEX[®] 2750

copolymère VDF-HFP ayant 16% d'HFP

T_c : 103°C

25 σ_y : 18 MPa

v : 900 Pa.s

module d'Young traction: 360 MPa

S'agissant du PVDF fonctionnalisé, celui-ci est obtenu par le greffage sous

30 irradiation d'au moins un monomère polaire insaturé sur le PVDF défini ci-dessus. On parlera par la suite de PVDF fonctionnalisé.

Le procédé comprend les étapes suivantes :

5 a). le PVDF est au préalable mélangé à au moins un monomère polaire insaturé par toutes les techniques de mélange en milieu fondu connues de l'art antérieur. L'étape de mélange s'effectue dans tout dispositif de mélange tel que
10 des extrudeuses ou des malaxeurs utilisés dans l'industrie des thermoplastiques. De préférence, on utilisera une extrudeuse pour mettre le mélange sous forme de granulés. Le greffage a donc lieu sur un mélange (dans la masse) et non à la surface d'une poudre comme cela est par exemple décrit dans le document **US 5576106**. La proportion de PVDF est comprise, en poids,
15 entre 80 à 99,9%, de préférence de 90 à 99% pour respectivement 0,1 à 20%, de préférence 1 à 10% de monomère polaire insaturé.

b). puis, le mélange est irradié (irradiation β ou γ) à l'état solide à l'aide d'une source électronique ou photonique sous une dose d'irradiation comprise entre
20 10 et 200 kGray, de préférence entre 10 et 150 kGray. Le mélange peut par exemple être conditionné en sacs de polyéthylène, l'air est chassé puis les sacs sont fermés. Avantageusement la dose est comprise entre 2 et 6 Mrad et de préférence entre 3 et 5 Mrad. L'irradiation grâce à une bombe au cobalt 60 est particulièrement préférée.

25 La teneur en monomère polaire insaturé qui est greffé est comprise, en poids, entre 0,1 à 5% (c'est-à-dire que le monomère polaire insaturé greffé correspond à 0,1 à 5 parts pour 99,9 à 95 parts de PVDF), avantageusement de 0,5 à 5%, de préférence de 0,9 à 5%. Cette teneur dépend de la teneur initiale du
30 monomère polaire insaturé dans le mélange à irradier. Elle dépend aussi de l'efficacité du greffage, donc de la durée et de l'énergie de l'irradiation.

c). le monomère polaire insaturé qui n'a pas été greffé ainsi que les résidus libérés par le greffage notamment le HF peuvent ensuite être éventuellement
35 éliminés. Cette dernière étape peut être rendue nécessaire si le monomère polaire insaturé non-greffé est susceptible de nuire à l'adhésion ou bien pour des problèmes de toxicologie. Cette opération peut être réalisée selon les

techniques connues de l'homme de l'art. Un dégazage sous vide peut être appliqué, éventuellement en appliquant en même temps un chauffage. Il est également possible de dissoudre le PVDF fonctionalisé dans un solvant adéquat tel que par exemple la N-méthyl pyrrolidone, puis de le précipiter dans
5 un non-solvant, par exemple dans l'eau ou bien dans un alcool, ou bien de laver le PVDF fonctionalisé à l'aide d'un solvant inerte vis-à-vis du polymère fluoré et des fonctions greffées. Par exemple, quand on greffe de l'anhydride maléique, on peut laver avec du chlorobenzène.

10 C'est là l'un des avantages de ce procédé de greffage par irradiation que de pouvoir obtenir des teneurs en monomère polaire insaturé greffé plus élevées qu'avec les procédés de greffage classiques utilisant un amorceur radicalaire. Ainsi, typiquement, avec le procédé de greffage par irradiation, il est possible d'obtenir des teneurs supérieures à 1% (1 part de monomère insaturé pour 99
15 parts du PVDF), voire même supérieure à 1,5%, ce qui n'est pas possible avec un procédé de greffage classique en extrudeuse

D'autre part, le greffage par irradiation a lieu à « froid », typiquement à des températures inférieures à 100°C, voire 50°C, de sorte que le mélange à
20 irradier n'est pas à l'état fondu comme pour un procédé de greffage classique en extrudeuse. Une différence essentielle est que le greffage a lieu dans la phase amorphe et non dans la phase cristalline alors qu'il se produit un greffage homogène dans le cas d'un greffage en extrudeuse à l'état fondu. Le monomère polaire insaturé ne se répartit donc pas identiquement sur les
25 chaînes du PVDF dans le cas du greffage par irradiation et dans le cas du greffage en extrudeuse. Le PVDF fonctionalisé présente donc une répartition différente du monomère polaire insaturé sur les chaînes de PVDF par rapport à un produit qui serait obtenu par un greffage en extrudeuse.

30 Durant cette étape de greffage, il est préférable d'éviter la présence d'oxygène. Un balayage à l'azote ou à l'argon du mélange à irradier est donc possible pour éliminer l'oxygène. Le PVDF fonctionalisé présente la très bonne résistance

chimique et à l'oxydation, ainsi que la bonne tenue thermomécanique, du PVDF avant sa modification.

- S'agissant du monomère polaire insaturé**, celui-ci possède une double liaison C=C ainsi qu'au moins un groupe polaire qui peut être une fonction :
- acide carboxylique,
 - sel d'acide carboxylique,
 - anhydride d'acide carboxylique,
 - époxyde,
 - 10 - ester d'acide carboxylique,
 - silyle,
 - alcoxysilane,
 - amide d'acide carboxylique,
 - hydroxy,
 - 15 - isocyanate.

Des mélanges de plusieurs monomères insaturés sont également envisageables.

Des acides carboxyliques insaturés ayant 4 à 10 atomes de carbone et leurs dérivés fonctionnels, particulièrement leurs anhydrides, sont des monomères insaturés particulièrement préférés. Citons à titre d'exemples de monomères insaturés l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide undécylénique, l'acide allylsuccinique, l'acide cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, l'acide 4—méthyl-25 cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, l'acide bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, l'acide x—méthylbicyclo(2,2,1-hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, l'undécylénate de zinc, de calcium ou de sodium, l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique, l'anhydride dichloromaléique, l'anhydride difluoromaléique, l'anhydride crotonique, l'acrylate ou le 30 méthacrylate de glycidile, l'allyl glycidyl éther, les vinyles silanes tel que le vinyl triméthoxysilane, le vinyl triéthoxysilane, le vinyl triacétoxysilane, le γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane.

D'autres exemples de monomères insaturés comprennent des esters alkyliques en C₁-C₈ ou des dérivés esters glycidyliques des acides carboxyliques insaturés tels que l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de butyle, l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle, le maléate de mono-éthyle, le maléate de diéthyle, le fumarate de monométhyle, le fumarate de diméthyle, l'itaconate de monométhyle, et l'itaconate de diéthyle ; des dérivés amides des acides carboxyliques insaturés tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, le monoamide maléique, le diamide maléique, le N—monoéthylamide maléique, le N,N-diéthylamide maléique, le N—monobutylamide maléique, le N,N-dibutylamide maléique, le monoamide furamique, le diamide furamique, le N-monoéthylamide fumarique, le N,N-diéthylamide fumarique, le N-monobutylamide fumarique et le N,N-dibutylamide furamique ; des dérivés imides des acides carboxyliques insaturés tels que le maléimide, le N-butylmaléimide et le N-phénylmaléimide ; et des sels métalliques d'acides carboxyliques insaturés tels que l'acrylate de sodium, le méthacrylate de sodium, l'acrylate de potassium, le méthacrylate de potassium et les undécylénate de zinc, calcium ou sodium.

20

De préférence, le monomère insaturé ne présente pas plus d'une double liaison C=C, car cela conduit à une réticulation du copolymère. Les di- ou triacrylates sont des exemples de monomères insaturés ayant plus d'oube liaison C=C. De ce point de vue, l'anhydride maléique tout comme les undécylénates de zinc, calcium et sodium constituent de bons composés greffables car ils ont peu tendance à homopolymériser ni même à donner lieu à une réticulation.

25

Avantageusement, on utilise l'anhydride maléique. Ce monomère offre en effet les avantages suivants :

30

- il est solide et peut être facilement introduit avec les granulés de polymère fluoré avant le mélange à l'état fondu,

- étant solide, il est aussi plus facilement manipulable (il est notamment peu volatil),
 - il permet d'obtenir de bonnes propriétés d'adhésion,
 - il est particulièrement réactif vis-à-vis de nombreuses fonctions chimiques,
 - à la différence d'autres monomères insaturés comme l'acide (méth)acrylique ou les esters acryliques, il n'homopolymérise pas et n'a pas à être stabilisé.
- 10 Le PVDF fonctionnalisé peut être utilisé seul ou bien en mélange avec un autre PVDF, qui peut être un PVDF homo- ou copolymère. De préférence, on choisit cet autre PVDF de façon à ce que les deux PVDF soient compatibles et que le mélange ne présente qu'un seul pic de fusion par DSC. De préférence, l'autre PVDF est un copolymère du VDF et d'au moins un monomère copolymérisable
- 15 avec le VDF ayant une teneur en poids en VDF d'au moins 50%, de préférence d'au moins 75% et qui présente les mêmes caractéristiques thermiques et mécaniques spécifiées plus haut. Le mélange comprend en poids de 1 à 99%, de préférence de 50 à 99% du PVDF fonctionnalisé pour respectivement de 99 à 1%, de préférence de 1 à 50% d'un autre PVDF. Le mélange peut être préparé
- 20 en milieu fondu à l'aide d'un outil de mélanges adapté aux thermoplastiques, par exemple à l'aide d'une extrudeuse.

Utilisations du PVDF fonctionnalisé ou du mélange

Le PVDF fonctionnalisé ou le mélange peuvent être associés à un polymère thermoplastique, à un élastomère ou à un matériau inorganique. L'invention concerne aussi une structure multicouche comprenant au moins une couche comprenant au moins un PVDF fonctionnalisé ou le mélange et :

- au moins une couche comprenant au moins un polymère thermoplastique et/ou au moins un élastomère,
- au moins une couche d'un matériau inorganique.

Pour chaque structure multicouche de la présente demande, on définit chaque couche de façon la plus large possible par l'expression « couche comprenant un polymère X ». On définit aussi en parallèle la structure multicouche par « couche du polymère X ».

5

Structure multicouche avec une couche de polymère thermoplastique

Cette structure peut être préparée par exemple par la technique de coextrusion, de rotomoulage ou d'extrusion-soufflage. Elle peut prendre la forme d'un film, d'un tube, d'un container ou d'un corps creux.

10

A titre d'exemples de polymères thermoplastiques, on peut citer :

- les polyamides (par exemple PA 6, 11, 12, 6,6, ...)
- les polymères comprenant comme composant majoritaire (>50% poids) l'éthylène ou le propylène. On citera par exemple les polyoléfines (PE, PP) ainsi que les copolymères de l'éthylène et d'au moins un comonomère de l'éthylène choisi parmi les alpha-oléfines, de préférence le butène ou l'octène, les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés, de préférence l'acétate de vinyle ou le propionate de vinyle, les (méth)acrylates d'alkyle, de préférence l'acrylate de méthyle, de butyle ou d'éthyle ;
- les polymères à base de chlorure de vinyle tels que le PVC (souple, rigide), le PVC chloré (PVCC) ou à base de chlorure de vinylidène (par ex. le PVDC) ;
- l'ABS (copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène) ou le SAN (copolymère styrène-acrylonitrile) ;
- les polymères acryliques, notamment le PMMA homo- ou copolymère ;
- les polyesters saturés (PET, PBT, PBN) ;
- les polycarbonates ;
- le polysulfure de phénylène (PPS) ;
- le polyphénylène oxyde (PPO) ;
- l'EVOH (copolymère éthylène éthylène-alcool vinylique) ;

30

- le polyéthercétone (PEEK) ;
 - le polyoxyméthylène (acétal) ;
 - le polyéthersulfone ;
 - les polyuréthanes ;
- 5
- les polymères et copolymères à base de styrène, notamment le polystyrène choc ou cristal ainsi que les copolymères séquencés styrène-diène du type SBS ;
 - les polymères fluorés tels que par exemple le PVDF, le PTFE, les copolymères de TFE et d'HFP, les copolymères d'éthylène et de
- 10
- TFE, les copolymères d'éthylène et de chlorotrifluoroéthylène, le polyfluorure de vinyle.

La polyoléfine peut être un polyéthylène de type PEHD (moyenne densité), PEHD (haute densité), PEBD (basse densité), PEBDL (basse densité linéaire),
15 d'un polyéthylène préparé par une catalyse de type métallocène ou plus généralement monosite ou bien d'un polyéthylène réticulé (PEX). Il pourra s'agir d'un homo- ou copolymère. Le copolymère pourra être notamment un copolymère ayant une teneur en comonomère supérieure à 5% poids, par exemple un copolymère éthylène-octène de type ENGAGE[®]. On citera aussi les
20 élastomères oléfiniques à blocs (OBC) récemment développées par DOW sous la marque INFUSE[®] qui comprennent des séquences dures et molles et qui sont préparés selon l'enseignement des demandes **WO 2005090425**, **WO 2005090426** et **WO 2005090427**.

25 On inclut dans le terme thermoplastiques, les élastomères-thermoplastiques qui selon la définition proposée à l'IUPAC en 2002 sont des copolymères transformables à l'état fondu et qui présentent une phase élastomérique continue renforcée par une dispersion de domaines vitreux ou cristallins qui jouent le rôle de points de jonction dans un domaine de température limité.
30 Parmi les élastomères-thermoplastiques, on citera tout particulièrement les TPO.

A titre d'exemples d'élastomères, on peut citer :

- le polychloroprène ;
- les coutchoucs nitrile (par ex. copolymère acrylonitrile-butadiène) ;
- les élastomères acryliques ;
- 5 • les élastomères fluorés ;
- les EPM et EPDM ;
- les élastomères polyuréthane ;
- les copolyéther-amides et copolyester-amides (par ex. les grades
PEBAX commercialisés par ARKEMA).

10

Pour plus de détails sur les élastomères, on pourra se reporter à Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry Vol.A23, éd. 1993, isbn 3-527-20123-8, pp.239-334.

- 15 Lorsque l'adhésion entre la couche du PVDF fonctionnalisé ou du mélange et la couche de polymère thermoplastique ou d'élastomère n'est pas suffisante, on peut disposer entre ces deux couches au moins une couche d'un liant d'adhésion. Le liant d'adhésion présente avantageusement des fonctions chimiques qui réagissent avec celles présentes sur le PVDF fonctionnalisé. Par
- 20 exemple, si on a greffé des fonctions anhydride d'acide sur le PVDF, le liant d'adhésion comprend avantageusement des fonctions époxyde ou hydroxy. La couche de liant d'adhésion peut être éventuellement dédoublée. C'est-à-dire qu'entre la couche de polymère thermoplastique et la couche du PVDF fonctionnalisé ou du mélange, on peut disposer une 1^{ère} couche de liant et une
- 25 2^{ème} couche d'un autre liant, les deux couches de liant étant disposées l'une contre l'autre.

A titre d'exemple de structure multicouche, on peut citer celle comprenant disposées dans l'ordre l'une contre l'autre :

- 30 • une couche comprenant au moins un polymère thermoplastique et/ou au moins un élastomère ;
- éventuellement au moins une couche d'un liant d'adhésion ;

- une couche comprenant le PVDF fonctionnalisé ou le mélange ;
- éventuellement une couche comprenant un polymère fluoré, de préférence un PVDF homo- ou copolymère.

5 Dans le cas d'un tube, container ou corps creux, la couche de polymère thermoplastique est la couche externe ou la couche interne. Un exemple de telle structure est celle pour laquelle le polymère thermoplastique est un polyéthylène, qui est sous forme d'un tube ou d'un container et qui est utilisé pour le transport ou le stockage d'un produit chimique susceptible
10 d'endommager la polyoléfine, la couche de polyéthylène étant la couche externe. Le produit chimique peut être par exemple un hydrocarbure (essence, carburant,...) ou un produit corrosif (acide, base, eau oxygénée, ...). La couche de PVDF fonctionnalisé ou du mélange et/ou la couche du polymère fluoré permet de protéger la couche de polyoléfine. Dans le cas d'un hydrocarbure,
15 elle permet d'éviter le gonflement de la polyoléfine.

Un autre exemple de structure multicouche comprend disposées dans l'ordre l'une contre l'autre :

- éventuellement une couche comprenant un polymère fluoré, de préférence un PVDF homo- ou copolymère ;
20
- une couche comprenant le PVDF fonctionnalisé ou le mélange ;
- éventuellement au moins une couche d'un liant d'adhésion ;
- une couche comprenant au moins un polymère thermoplastique et/ou au moins un élastomère ;
- 25
- éventuellement au moins une couche d'un liant d'adhésion ;
- une couche comprenant le PVDF fonctionnalisé ou le mélange ;
- éventuellement une couche comprenant un polymère fluoré, de préférence un PVDF homo- ou copolymère.

30 Un exemple de telle structure est celle pour laquelle le polymère thermoplastique est un polyéthylène, qui est sous forme d'un tube ou d'un container et qui est utilisé pour le transport ou le stockage d'un produit chimique

susceptible d'endommager la polyoléfine. Le produit chimique peut être par exemple un hydrocarbure (essence, carburant,...) ou un produit corrosif (acide, base, eau oxygénée, ...). Les couches de PVDF fonctionnalisées ou du mélange et/ou les couches éventuelles du polymère fluoré ont pour fonction de protéger la
5 couche intérieure de polyéthylène. Dans le cas d'un hydrocarbure, elles permettent aussi d'éviter le gonflement du polyéthylène.

Structure multicouche avec une couche de matériau inorganique

On entend par matériau inorganique :

- 10 • un métal ;
- le verre ;
- le béton ;
- le silicium ;
- le quartz.

15

La couche comprenant le PVDF fonctionnalisés ou le mélange constitue donc un revêtement protecteur du matériau inorganique. Autrement dit, le matériau inorganique est revêtu par une composition comprenant au moins un PVDF fonctionnalisés ou le mélange selon l'invention. Cette composition protège par
20 exemple contre la corrosion sous toutes ses formes. Elle peut aussi comprendre éventuellement au moins un polymère acrylique, par exemple un PMMA. Elle peut comprendre aussi éventuellement un ou plusieurs additifs choisis parmi les anti-UV, les charges minérales, les pigments et/ou colorants, les charges conductrices telles que le noir de carbone ou les nanotubes de
25 carbone,...

Le métal peut être par exemple le fer, le cuivre, l'aluminium, le titane, le plomb, l'étain, le cobalt, l'argent, le tungstène, le nickel, le zinc ou un alliage (par exemple l'acier, les aciers au carbone, au nickel, au chrome, au nickel-chrome,
30 au chrome-molybdène, au silicium, l'inox, la fonte, le Permalloy, les alliages aluminium-magnésium, aluminium-silicium, aluminium-cuivre-nickel-

magnésium, aluminium-silicium-cuivre-nickel-magnésium, le laiton, le bronze, le bronze au silicium, le laiton au silicium, le bronze au nickel).

Le métal pourra subir au préalable un prétraitement physique et/ou chimique dont le but est de nettoyer la surface métallique et de promouvoir l'adhésion de la couche de PVDF fonctionnalisé ou de mélange. Les prétraitements possibles sont les suivants : le dégraissage alcalin, le dégraissage par solvants tels que le trichloroéthylène, le brossage, le granillage, la phosphatation, la chromatisation, l'anodisation (par exemple pour l'aluminium et ses alliages), l'anodisation chromique, la silanisation, l'abrasion, le décapage et notamment le décapage sulfochromique. Un prétraitement possible pourra consister à appliquer un promoteur d'adhésion. Les promoteurs d'adhésion ont été décrits par Cassidy P.E. dans la revue *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Development*, **1972**, Volume 11, N° 2, p.170-177 ou par Kinlock A.J. dans *J Mat. Sci.*, **1980**, 15, p. 2141-66. Citons en guise d'exemples comme prétraitements chimiques possibles l'Alodine NR1453, l'Alodine NR2010, l'Accomet C ou le Safeguard 6000. Le prétraitement pourra aussi consister en une combinaison de ces divers prétraitements, notamment la combinaison d'un prétraitement physique et chimique.

20

Le métal peut se présenter sous différentes formes et géométrie telles que par exemple sous forme :

- d'une surface allongée telle que par exemple une tôle, une plaque ou une feuille,
- d'un corps creux tel que par exemple un récipient, un container, une bouteille, une bonbonne, un réacteur chimique,
- d'un tube, d'un coude, d'une vanne, d'un pointeau, d'une pompe,
- d'un fil, toron, câble ou hauban,
- d'une électrode.

30

Le revêtement peut être appliqué à l'état fondu, en solution dans un solvant ou à l'état de poudre. Dans le cas d'une poudre, on peut utiliser la technique de lit

fluidisé consistant à tremper une pièce en métal chauffée dans un lit fluidisé de la poudre est utilisable ou bien la technique de poudrage électrostatique. La poudre est introduite dans un pistolet où elle est véhiculée par de l'air comprimé et passe dans une buse portée à un potentiel électrique élevée généralement
5 compris entre une dizaine et une centaine de kV. La tension appliquée peut être de polarité positive ou négative. Le débit de la poudre dans le pistolet est généralement compris entre 10 et 200 g/min, de préférence entre 50 et 120 g/min. Lors de son passage dans la buse, la poudre se charge d'une certaine
10 quantité d'électricité, les particules de poudres véhiculées par l'air comprimé viennent s'appliquer sur la pièce en métal reliée à la terre c'est-à-dire à un potentiel électrostatique nul. Les particules de la poudre sont retenues sur cette surface par leur charge électrostatique et les forces d'attraction électrostatiques sont suffisantes pour que l'objet revêtu de la poudre puisse être déplacé et chauffé dans un four.

15

utilisation dans le domaine des électrodes

Le PVDF fonctionnalisé ou le mélange peuvent être utilisés dans la fabrication d'électrodes positives ou négatives, en particulier pour les batteries lithium-ion. La couche électroactive contenant soit des charges d'oxydes mixtes soit des
20 charges de carbone et/ou de graphite ainsi que d'autres ingrédients pour régler les performances électriques est réalisée en général par dispersion des charges dans un solvant en présence d'un liant polymérique fluoré. La dispersion est ensuite déposée sur un collecteur métallique par une méthode « cast », le solvant est ensuite évaporé pour obtenir une électrode négative ou
25 positive selon la nature de la charge utilisée. Les performances d'une batterie dépendent grandement des caractéristiques du liant . Un bon liant permet de réaliser des couches suffisamment chargées en ingrédients électroactifs ce qui permet d'avoir une capacité spécifique élevée. Le liant doit être également stable vis-à-vis des réactions d'oxydoréductions lors des cycles de
30 charges/décharges et doit être également insensible à l'électrolyte présent dans la batterie. L'électrolyte contient typiquement des solvants de type carbonate (carbonate d'éthyle, de propylène) et un sel de lithium (LiPF_6 , LiBF_4). On pourra

se reporter à **EP 1508927**, **US 2003/0072999**, **US 2003/0232244**, **US 5460904** pour plus de détails sur des liants polymériques fluorés. Dans les exemples 2 et 3 de **EP 1508927 A2**, on pourra notamment remplacer le PVDF fonctionnalisé par le PVDF fonctionnalisé ou le mélange de l'invention.

5

L'invention est aussi relative à l'utilisation du PVDF fonctionnalisé ou du mélange selon l'invention pour la fabrication d'une électrode positive ou négative d'une batterie, de préférence une batterie lithium-ion.

10 Elle concerne aussi une électrode positive ou négative pour batterie lithium-ion comprenant la structure composée d'une

- une couche d'un métal L_1 ;
- et d'une couche L_2 comprenant le PVDF fonctionnalisé ou le mélange de l'invention.

15 Le métal est de préférence l'aluminium pour une électrode positive et le cuivre pour une électrode négative.

Procédé de coextrusion

La Demanderesse a constaté qu'il est possible avec la technique de
20 coextrusion dans laquelle on coextrude au moins une couche comprenant le PVDF fonctionnalisé ou le mélange et au moins une couche d'un polymère thermoplastique d'augmenter la vitesse de ligne de coextrusion (c'est-à-dire une vitesse de structure multicouche coextrudée en m/min) sans nuire à la qualité de l'adhésion entre la couche du PVDF fonctionnalisé (ou du mélange) et
25 la /les couche(s) en contact.

L'invention a trait aussi au procédé de coextrusion utilisant le PVDF fonctionnalisé ou le mélange consistant à coextruder au moins une couche du PVDF fonctionnalisé ou du mélange et au moins une couche d'un polymère
30 thermoplastique ou d'un élastomère.

[Exemples]**Produits utilisés :**

KYNAR[®] 720 : PVDF homopolymère de la société ARKEMA d'indice de fluidité 20 g/10 min (230°C, 5 kg) et de température de fusion 170°C ayant les

5 caractéristiques suivantes :

T_c : 135°C

σ_y : 55 MPa

ν : 900 Pa s (230°C, 100 s⁻¹)

module d'Young : 2200 MPa

10

OREVAC[®] 18302 : polyéthylène de type LLDPE sur lequel est greffé de l'anhydride maléique d'indice de fluidité 1 g/10 min et de température de fusion 124°C

15 **LOTADER[®] AX 8840** : copolymère de l'éthylène (92% poids) et de méthacrylate de glycidyle (8% poids) de la société ARKEMA ayant un indice de fluidité de 5 selon ASTM D-1238.

PEX : obtenu à partir d'un mélange de 95% poids de BORPEX[®] ME-2510 et de 20 5% de MB-51, deux produits commercialisés par BOREALIS. La réticulation est réalisée par chauffage et est due à la présence de fonctions silane sur le polyéthylène.

PVDF-1 : copolymère VDF-HFP ayant 16% poids d'HFP avec :

25 T_c : 103°C

σ_y : 18 MPa

ν : 900 Pa.s

module d'Young traction: 360 MPa

30 Exemple 1 : préparation d'un PVDF fonctionalisé

Dans une extrudeuse de type Werner 40 on mélange à 190°C le PVDF-1 avec 2%poids d'anhydride maléique. Ce mélange se fait avec tous les puits de

l'extrudeuse fermés, avec une vitesse de vis de 200 tours/minute et un débit de 60 kg/h.

5 Le produit qui est granulé à jonc est introduit dans un sac possédant une couche étanche en aluminium. Ce sac est irradié sous 20 kgray. Le produit après irradiation est de nouveau passé dans l'extrudeuse à 245°C sous un vide maximum et à 200 tours/minute. Le débit est de 25 kg/h. L'analyse infrarouge du produit après cette étape de dévolatilisation montre un taux de greffage de 0,31% et un taux d'anhydride maléique libre de 300 ppm. Ce produit est appelé
10 PVDF fonctionnalisé 1.

Exemple 2 : préparation d'un PVDF fonctionnalisé

On reprend les conditions de l'exemple 1 mais avec le KYNAR[®] 720 à la place du PVDF-1. L'analyse infrarouge du produit après dévolatilisation montre un
15 taux de greffage de 0,50% et un taux d'anhydride maléique libre de 300 ppm. Ce produit est appelé PVDF fonctionnalisé 2.

Exemple 3 (comparatif)

On fabrique à l'aide d'une extrudeuse Mc Neil un tube multicouche (diamètre
20 externe : 14 mm) présentant la structure suivante :
KYNAR[®] 720 (130 µm) / PVDF fonctionnalisé 2 (50 µm) / LOTADER[®] AX 8840 (50 µm) / PEX (780 µm).

La couche de PEX est la couche externe. Toutes les couches adhèrent entre-
25 elles. L'extrusion est réalisée à 40 m/minute dans les conditions suivantes :

- couche de PE : 230°C
- LOTADER[®] AX 8840 : 250°C
- PVDF fonctionnalisé : 250°C
- KYNAR[®] 720 : 250°C

L'adhésion entre les couches du PVDF fonctionnalisé et de LOTADER[®] 8840, 5 jours après l'extrusion est mesurée à 10 N/cm par pelage circonférentiel. L'adhésion est de type adhésive.

5 Exemple 4 (comparatif)

On fabrique dans les mêmes conditions que dans l'exemple 3 un tube présentant la structure suivante :

10 KYNAR[®] 720 (130 μm) / PVDF fonctionnalisé 2 dilué à 50% dans un copolymère VDF-HFP contenant 16% d'HFP et présentant une viscosité à 230°C de 900 Pa.s à 100 s⁻¹ (50 μm) / LOTADER[®] AX 8840 (50 μm) / PEX (780 μm).

15 L'extrusion est réalisée à 40 m/minute. La couche de PEX est la couche externe. Toutes les couches adhèrent entre-elles. L'adhésion entre les couches du mélange de PVDF et de LOTADER[®] 8840 est mesurée à 20 N/cm par pelage circonférentiel après 5 jours. L'adhésion est de type adhésive.

Exemple 5 (selon l'invention)

On fabrique dans les mêmes conditions que dans l'exemple 3 un tube présentant la structure suivante :

20 KYNAR[®] 720 (130 μm) / PVDF fonctionnalisé 1 (50 μm) / LOTADER[®] AX 8840 (50 μm) / PEX (780 μm).

25 L'extrusion est réalisée à 40 m/minute. L'adhésion est mesurée à 60 N/cm par pelage circonférentiel après 5 jours. L'adhésion est de type cohésive dans la couche de LOTADER[®] 8840.

Tableau I

Ex.	nature de X dans une structure KYNAR [®] 720 / X / LOTADER [®] AX 8840 / PEX	adhésion	
3 (comp.)	PVDF fonctionnalisé 2	adhésive	10 N/cm
4 (comp.)	PVDF fonctionnalisé 2 dilué à 50% dans copolymère VDF-HFP (16% d'HFP, viscosité à 230°C de 900 Pa.s à 100 s ⁻¹)	adhésive	20 N/cm
5 (inv.)	PVDF fonctionnalisé 1	cohésive	60 N/cm

Dans les structures des exemples 3 à 5, le LOTADER[®] AX 8840 sert de liant d'adhésion entre le PVDF fonctionnalisé et le PEX.

5

Exemple 6 (selon l'invention)

On fabrique un film sur une extrudeuse Collin gaine ayant la structure suivante : KYNAR[®] 2500-20 (50 µm) / PVDF fonctionnalisé 1 (25 µm) / EVOH (25 µm) / OREVAC[®] 18302 (10 µm) / PE (140 µm).

10

L'extrusion est réalisée à 230°C sur un film de 250 µm d'épaisseur totale. L'adhésion est mesurée à 18 N/cm entre le PVDF fonctionnalisé 1 et l'EVOH.

Exemple 7 (comparatif)

15 On fabrique un film sur extrudeuse Collin gaine ayant la structure suivante : KYNAR[®] 2500-20 (50 µm) / PVDF fonctionnalisé 2 (25 µm) / EVOH (25 µm) / OREVAC[®] 18302 (10 µm) / PE (140 µm).

L'extrusion est réalisée à 230°C sur un film de 250 µm d'épaisseur totale.

20 L'adhésion est mesurée à 0,5 N/cm entre le PVDF fonctionnalisé 1 et l'EVOH.

Tableau 2

Ex.	nature de X dans une structure KYNAR [®] 2500-20 / X / EVOH / OREVAC [®] 18302 / PE	adhésion
6 (inv.)	PVDF fonctionnalisé 1	18 N/cm
7 (comp.)	PVDF fonctionnalisé 2	0,5 N/cm

- une contrainte au seuil σ_y allant de 10 à 40 MPa, de préférence de 10 à 30 MPa ;
 - une viscosité ν à l'état fondu (mesurée au rhéomètre capillaire à 230°C à 100 s⁻¹) allant de 100 à 1500 Pa s, de préférence de 400 à 1200 Pa s.
- 5
- 10.** Mélange selon la revendication 9 caractérisé en ce que le PVDF mélangé au copolymère sur lequel a été greffé le monomère polaire insaturé présente un module d'Young allant de 200 à 1000 MPa, de préférence de 200 à 600 MPa.
- 10
- 11.** Structure multicouche comprenant au moins une couche comprenant le copolymère tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou le mélange tel que défini à l'une quelconque des revendications 6 à 10 et :
- au moins une couche comprenant au moins un polymère thermoplastique et/ou au moins un élastomère,
 - au moins une couche d'un matériau inorganique.
- 15
- 12.** Structure multicouche comprenant disposées dans l'ordre l'une contre l'autre :
- une couche comprenant au moins un polymère thermoplastique et/ou au moins un élastomère ;
 - éventuellement au moins une couche d'un liant d'adhésion ;
 - une couche comprenant le copolymère tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou le mélange tel que défini à l'une quelconque des revendications 6 à 10 ;
 - éventuellement une couche comprenant un polymère fluoré, de préférence un PVDF homo- ou copolymère.
- 20
- 25
- 30 **13.** Structure multicouche comprenant disposées dans l'ordre l'une contre l'autre :

- éventuellement une couche comprenant un polymère fluoré, de préférence un PVDF homo- ou copolymère ;
 - une couche comprenant le copolymère tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou le mélange tel que défini à l'une quelconque des revendications 6 à 10 ;
 - éventuellement au moins une couche d'un liant d'adhésion ;
 - une couche comprenant au moins un polymère thermoplastique et/ou au moins un élastomère ;
 - éventuellement au moins une couche d'un liant d'adhésion ;
 - une couche comprenant le copolymère tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou le mélange tel que défini à l'une quelconque des revendications 6 à 10 ;
 - éventuellement une couche comprenant un polymère fluoré, de préférence un PVDF homo- ou copolymère.
14. Structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 12 à 13 caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est choisi parmi :
- les polyamides, de préférence le PA 6, PA 11, PA 12 et le PA 6,6 ;
 - les polymères comprenant comme plus de 50% poids d'éthylène et/ou de propylène ;
 - les polymères comprenant plus de 50% poids de chlorure de vinyle ;
 - l'ABS (copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène) ou le SAN (copolymère styrène-acrylonitrile) ;
 - les polymères acryliques ;
 - les polyesters saturés (PET, PBT, PBN) ;
 - les polycarbonates ;
 - le polysulfure de phénylène (PPS) ;
 - le polyphénylène oxyde (PPO) ;
 - l'EVOH (copolymère éthylène éthylène-alcool vinylique) ;
 - le polyéthercétone (PEEK) ;
 - le polyoxyméthylène (acétal) ;

- le polyéthersulfone ;
 - les polyuréthanes ;
 - les polymères et copolymères comprenant plus de 50% poids de styrène ;
- 5 • les polymères fluorés tels que le PVDF, le PTFE, les copolymères de TFE et d'HFP, les copolymères d'éthylène et de TFE, les copolymères d'éthylène et de chlorotrifluoroéthylène, le polyfluorure de vinyle.
- 10 **15.** Structure multicouche selon la revendication 13 caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est une polyoléfine ou un copolymère de l'éthylène et d'au moins un comonomère de l'éthylène choisi parmi les alpha-oléfines, de préférence le butène ou l'octène, les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés, de préférence l'acétate de vinyle ou le propionate de
- 15 vinyle, les (méth)acrylates d'alkyle, de préférence l'acrylate de méthyle, de butyle ou d'éthyle.
- 16.** Structure multicouche selon la revendication 15 caractérisée en ce que la polyoléfine est un polyéthylène homo- ou copolymère du type PEMD
- 20 (moyenne densité), un PEHD (haute densité), un PEBD (basse densité), un PEBDL (basse densité linéaire), un polyéthylène préparé par une catalyse de type métallocène ou plus généralement monosite ou un polyéthylène réticulé (PEX).
- 25 **17.** Structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 11 à 16 sous le forme d'un film, d'un tube, d'un container ou d'un corps creux.
- 18.** Revêtement protecteur d'un matériau inorganique comprenant
- 30 • le copolymère du VDF tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou le mélange tel que défini à l'une quelconque des revendications 6 à 10 ;
- éventuellement au moins un polymère acrylique.

19. Revêtement selon la revendication 18 caractérisé en ce que le matériau inorganique est :

- un métal ;
- 5 • le verre ;
- le béton ;
- le silicium ;
- le quartz.

10 **20.** Utilisation d'un copolymère modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou du mélange tel que défini à l'une quelconque des revendications 6 à 10 pour la fabrication d'une électrode positive ou négative d'une batterie, de préférence une batterie lithium-ion.

15 **21.** Electrode positive ou négative pour batterie lithium-ion comprenant la structure composée d'une

- une couche d'un métal L_1 ;
- et d'une couche L_2 comprenant le copolymère modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou le mélange tel que défini à
- 20 l'une quelconque des revendications 6 à 10.

22. Electrode selon la revendication 21 caractérisée en ce que le métal est l'aluminium ou le cuivre.

REVENDICATIONS

1. Copolymère du VDF et d'au moins un monomère copolymérisable avec le VDF ayant une teneur en poids en VDF d'au moins 50%, de préférence d'au moins 75% sur lequel est greffé par irradiation au moins un monomère polaire insaturé, caractérisé en ce que le copolymère du VDF présente avant le greffage les caractéristiques suivantes :
- une température de cristallisation T_c (mesurée par DSC selon la norme ISO 11357-3) allant de 50 et 120°C, de préférence de 85 à 110°C ;
 - une contrainte au seuil σ_y allant de 10 à 40 MPa, de préférence de 10 à 30 MPa ;
 - une viscosité ν à l'état fondu (mesurée au rhéomètre capillaire à 230°C à 100 s⁻¹) allant de 100 à 1500 Pa s, de préférence de 400 à 1200 Pa s.
2. Copolymère selon la revendication 1 caractérisé en ce que le copolymère du VDF présente avant greffage un module d'Young en traction allant de 200 à 1000 MPa, de préférence de 200 à 600 MPa.
3. Copolymère selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le comonomère du VDF est choisi parmi le fluorure de vinyle (VF), le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le 1,2-difluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène (TFE), l'hexafluoropropène (HFP), le 3,3,3-trifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène.
4. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le copolymère du VDF est un copolymère VDF-HFP qui présente avant greffage une teneur en poids en HFP allant de 4 à 20%, de préférence de 10 à 20%.

5. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le procédé de greffage par irradiation du monomère polaire insaturé comprend les étapes suivantes :

- 5 a). le copolymère du VDF est mélangé à au moins un monomère polaire insaturé en milieu fondu ;
- b). le mélange est irradié à l'état solide à l'aide d'une irradiation électronique ou photonique sous une dose d'irradiation comprise entre 10 et 200 kGray, de préférence entre 10 et 150 kGray ;
- 10 c). éventuellement le monomère polaire insaturé non-greffé et les résidus libérés par le greffage sont éliminés.

6. Mélange d'au moins un copolymère sur lequel a été greffé le monomère polaire insaturé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 5 et d'au moins un PVDF homo- ou copolymère.

15

7. Mélange selon la revendication 6 caractérisé par une proportion en poids de 1 à 99%, de préférence de 50 à 99% du copolymère sur lequel a été greffé le monomère polaire insaturé pour respectivement de 99 à 1%, de préférence de 1 à 50% d'un PVDF homo- ou copolymère.

20

8. Mélange selon la revendication 6 caractérisé en ce que le PVDF est compatible avec le copolymère sur lequel a été greffé le monomère polaire insaturé et ne présentant qu'un seul pic de fusion par DSC.

25

9. Mélange selon l'une des revendications 6 à 8 caractérisé en ce que le PVDF qui est mélangé au copolymère sur lequel a été greffé le monomère polaire insaturé est un copolymère du VDF et d'au moins un monomère copolymérisable avec le VDF ayant une teneur en poids en VDF d'au moins 50%, de préférence d'au moins 75%, présentant caractéristiques suivantes :

30

- une température de cristallisation T_c (mesurée par DSC selon la norme ISO 11357-3) allant de 50 et 120°C, de préférence de 85 à 110°C ;