

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :

3 148 430

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

21 N° d'enregistrement national :

23 04441

51 Int Cl⁸ : C 08 L 27/08 (2023.01), C 08 L 27/18, 27/20, 33/12,
C 08 J 7/044, H 01 M 4/02

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 03.05.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.11.24 Bulletin 24/45.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

72 Inventeur(s) : BEAUME François et LAI Hiu Woon.

73 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE SA.

74 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

54 Composition sous forme de poudre à base d'un polymère fluoré ou d'un polymère hydrophile.

57 La présente invention concerne une composition sous
forme de poudre comprenant un polymère P1 comprenant
des unités monomériques issues d'un monomère M0 étant
le fluorure de vinylidène ou des unités monomériques is-
sues d'un monomère M2 de formule $R1R2C=C(R3)C(O)R$
dans laquelle les substituants R1, R2 et R3 sont indépen-
damment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe
consistant en H et C1-C5 alkyle ; R est sélectionné parmi le
groupe consistant en $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ ou $-OR'$
avec R' sélectionné parmi le groupe consistant en H et C1-
C18 alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs
groupement(s) $-OH$ ou un hétérocycle à cinq ou six chaî-
nons comprenant au moins un atome d'azote dans sa
chaîne cyclique ; ou un mélange desdites unités monomé-
riques M0 ou M2 ; caractérisé en ce que ledit polymère P1 a
une distribution de taille de particules Dv_{99} inférieure à 89
 μm et une distribution de taille Dv_{10} supérieure à 2,0 μm .

FR 3 148 430 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition sous forme de poudre à base d'un polymère fluoré ou d'un polymère hydrophile

Domaine technique

[0001] La présente invention a trait de manière générale au domaine du stockage d'énergie électrique dans des batteries secondaires rechargeables de type Li-ion. Plus précisément, l'invention concerne une composition apte à être utilisée comme revêtement d'un séparateur.

Arrière-plan technologique de l'invention

[0002] Le marché des séparateurs pour dispositifs électrochimiques est dominé par l'utilisation de polyoléfines (par exemple Celgard® ou Hipore®) produits par extrusion et/ou étirement via des procédés sec ou humide. Les séparateurs doivent à la fois présenter de faibles épaisseurs, une affinité optimale pour l'électrolyte et une tenue mécanique et en température suffisante. Parmi les alternatives les plus intéressantes aux polyoléfines, des polymères présentant une meilleure affinité vis-à-vis des électrolytes standards ont été proposés, afin de diminuer les résistances internes du système, tels que le poly(méthylméthacrylate) (PMMA), le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et le poly(fluorure de vinylidène-hexafluoropropène) (P(VDF-co-HFP)). Une autre option consiste à déposer un revêtement sur une ou deux faces du séparateur en polyoléfine. Les principaux critères d'évaluation d'un revêtement pour séparateur sont : l'adhésion à sec, l'adhésion à l'état humide, la conductivité ionique et la stabilité à la chaleur.

[0003] L'adhésion à sec est mesurée après assemblage, par pressage ou lamination, du séparateur revêtu avec une électrode. Cette adhésion augmente avec la température et la pression appliquée post revêtement. Toutefois, il est souhaitable d'utiliser des conditions de pressage/lamination douces : pression réduite pour éviter/limiter la fermeture des pores et donc minimiser l'impact sur la conductivité ionique, température modérée pour limiter la consommation énergétique et maintenir une vitesse de ligne/productivité élevée.

[0004] L'adhésion à l'état humide du revêtement sur le séparateur est mesurée après imprégnation par l'électrolyte. Cette adhésion diminue lorsque le revêtement est ramolli par les solvants d'électrolytes, conduisant au gonflement du polymère présent dans le revêtement, éventuellement jusqu'à la dissolution du revêtement. Le pourcentage de gonflement voire la dissolution ou perte d'intégrité sont utilisés comme une première indication des performances d'adhésion à l'état humide.

[0005] La conductivité ionique représente la migration des ions Li à travers le séparateur et

son revêtement, grâce à la porosité. Dans le revêtement en voie aqueuse, cette porosité correspond aux interstices entre les particules solides qui constituent le revêtement : particules de polymère (issu du latex ou d'une poudre redispersée dans l'eau) et/ou de céramiques. Dans le revêtement en voie solvant, cette porosité est créée par l'inversion de phase (exposition à l'humidité du revêtement base acétone, par exemple) nécessaire avant ou pendant le séchage ; sans inversion de phase, une simple évaporation du solvant forme un revêtement continu non-poreux. La perméabilité à l'air Gurley est utilisée comme une première indication de la conduction ionique. Au-delà de la perméabilité à l'air du séparateur revêtu initial, d'autres aspects peuvent affecter la conductivité ionique : l'interaction avec l'électrolyte (favorable lorsqu'un léger gonflement du polymère permet d'améliorer la mouillabilité/affinité pour l'électrolyte, défavorable lorsque trop de gonflement du polymère conduit à réduire/boucher les pores), l'effet du pressage ou lamination (réduit/bouche les pores).

[0006] La stabilité à la chaleur est faible pour les séparateurs en polyoléfine seuls (en PE ou PP ou multicouche PP/PE/PP), qui présentent un retrait important en température. La stabilité thermique peut être nettement améliorée par un revêtement contenant des particules inorganiques.

[0007] Le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et ses dérivés présentent un intérêt comme matériau constitutif principal du séparateur et aussi comme revêtement de séparateur en polyoléfine, pour leur stabilité électrochimique, et pour leur constante diélectrique élevée qui favorise la dissociation des ions et donc la conductivité. Le copolymère P(VDF-co-HFP) (copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP)) présente une cristallinité inférieure au PVDF. De ce fait, l'intérêt de ces copolymères de P(VDF-co-HFP) est qu'ils favorisent la conductivité.

[0008] Il existe toujours un besoin de développer de nouveaux revêtements pour séparateurs qui soient mis en œuvre facilement et qui présentent un bon compromis entre l'adhésion à sec, l'adhésion à l'état humide et la conductivité ionique.

[0009] L'invention a donc pour but de remédier à au moins un des inconvénients de l'art antérieur, à savoir proposer un revêtement polymérique pour séparateur apte à prévenir le gonflement ou la dissolution dans un(des) solvant(s) d'électrolyte, tout en gardant de bonnes propriétés d'adhésion et une bonne conductivité ionique.

Résumé de l'invention

[0010] Selon un premier aspect, la présente invention concerne une composition sous forme de poudre comprenant un polymère **P1** comprenant des unités monomériques issues d'un monomère **M0** étant le fluorure de vinylidène ou des unités monomériques issues d'un monomère **M2** de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ dans laquelle les substituants R^1 ,

R^2 et R^3 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H et C_1-C_5 alkyle ; R est sélectionné parmi le groupe consistant en $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ ou $-OR'$ avec R' sélectionné parmi le groupe consistant en H et C_1-C_{18} alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) $-OH$ ou un hétérocycle à cinq ou six chaînons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaîne cyclique ; ou un mélange desdites unités monomériques **M0** ou **M2** ; caractérisé en ce que ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules Dv_{99} inférieure ou égale à $89\text{ }\mu\text{m}$ et une distribution de taille de particules Dv_{10} supérieure ou égale à $2,0\text{ }\mu\text{m}$.

[0011] Le Dv_{99} est la taille de particules au 99e percentile (en volume) de la distribution de taille de particules cumulative. Ce paramètre peut être déterminé par granulométrie laser. Le Dv_{10} est la taille de particule au 10e percentile (en volume) de la distribution de taille de particules cumulative. Ce paramètre peut être déterminé par granulométrie laser. La distribution de taille de particules est mesurée à l'aide d'un analyseur granulométrique Microtrac S3500 et utilisant de l'eau comme milieu de dispersion ou à sec.

[0012] Il a été observé que la taille des particules jouait un rôle important pour obtenir de bonnes propriétés d'adhésion, de perméabilité ou de conductivité. Ledit polymère **P1** selon la présente invention possède une distribution de taille de particules spécifiquement sélectionnée pour améliorer au moins l'une des propriétés ci-dessus. En effet, lorsque les particules de polymère ont une taille trop élevée avec un faible grammage, le recouvrement du séparateur est trop faible pour aboutir aux propriétés souhaitées. Si les particules sont trop petites, le transfert des ions au sein du séparateur n'est pas suffisant. En outre, si la distribution de taille des particules est trop hétérogène, les propriétés d'adhésion sont diminuées. En choisissant spécifiquement des particules dudit polymère **P1** avec une distribution de taille telle que mentionné dans la présente demande, les revêtements pour séparateur comprenant la composition selon la présente invention ont montré un bon compromis entre les différentes compositions visées.

[0013] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère **P1** est un homopolymère du fluorure de vinylidène ou un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues d'un monomère **M1** sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle, le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène, les trifluoropropènes, les tétrafluoropropènes, l'hexafluoroisobutylène, le perfluorobutyléthylène, les pentafluoropropènes, les perfluoroalkylvinyléthers le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène et le chlorotrifluoropropène ou un mélange de ceux-ci ; ou un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues d'un monomère **M2** tel que défini dans la présente

demande.

- [0014] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules Dv90 inférieure ou égale à 50 µm.
- [0015] Selon un mode de réalisation préféré, ledit monomère **M1** est l'hexafluoropropylène.
- [0016] Selon un mode de réalisation préféré, la teneur massique en ledit monomère **M1** dans ledit polymère **P1** est compris entre 0,5% et 15% sur base du poids total dudit polymère **P1** ou la teneur massique en ledit monomère **M2** dans ledit polymère **P1** est compris entre 0,01% et 10% sur base du poids total dudit polymère **P1**.
- [0017] Selon un mode de réalisation préféré, la viscosité à l'état fondu dudit polymère **P1** est supérieure ou égale à 60 kP à 230°C et à une vitesse de cisaillement de 100 s-1 mesurée selon la norme ASTM D3835.
- [0018] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère **P1** comprend également un groupement fonctionnel sélectionné parmi le groupe consistant en acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, groupes époxy, amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, ou phosphonique; de préférence acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, hydroxyle, phosphorique et phosphonique.
- [0019] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère **P1** contient des motifs monomériques issus d'un monomère **M2** sélectionné parmi le groupe consistant en l'acide acrylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de t-butyle, l'acrylate de n-dodécyle, l'acrylate d'amyle, l'acrylate d'isoamyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylamide de diacétone, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate d'hydroxybutyle, l'acide acrylique de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de t-butyle, le méthacrylate de n-dodécyle, le méthacrylate d'amyle, le méthacrylate d'isoamyle, le méthacrylate d'hexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de n-octyle, le méthacrylate d'ureido et les mélanges de ceux-ci.
- [0020] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère **P1** est dépourvu de fluorosurfactants.
- [0021] Selon un autre aspect, la présente invention fournit un séparateur pour dispositif électrochimique choisi dans le groupe : Li-ion, condensateur, condensateur électrique à double couche, et assemblage membrane électrode (AME) pour pile à combustible, ledit séparateur comprenant un support poreux et ladite composition selon la présente invention.
- [0022] Selon un autre aspect, la présente invention fournit une batterie secondaire Li-ion

comprenant une anode, une cathode et un séparateur, dans laquelle ledit séparateur est selon la présente invention.

[0023] Selon un autre aspect, la présente invention fournit un liant pour batterie Li-ion comprenant la composition selon la présente invention.

[0024] Selon un autre aspect, la présente invention fournit une électrode pour batterie lithium-ion comportant un collecteur métallique dont au moins une face est recouverte d'une couche de substrat contenant une substance active et un liant, caractérisé en ce que ledit liant est selon la présente invention.

[0025] Selon un autre aspect, la présente invention fournit une batterie secondaire Li-ion comprenant une anode, une cathode et un séparateur, dans laquelle l'anode ou la cathode est une électrode selon la présente invention.

Description détaillée de la présente invention

[0026] Selon un premier aspect, la présente invention fournit une composition sous forme de poudre comprenant un polymère **P1**.

[0027] Polymère **P1**

[0028] Ledit polymère **P1** peut comprendre des unités monomériques issues d'un monomère **M0** étant le fluorure de vinylidène.

[0029] Ledit polymère **P1** peut comprendre des unités monomériques issues d'un monomère **M2** de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ dans laquelle les substituants R^1 , R^2 et R^3 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H et C_1-C_5 alkyle ; R est sélectionné parmi le groupe consistant en $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ ou $-OR'$ avec R' sélectionné parmi le groupe consistant en H et C_1-C_{18} alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) $-OH$ ou un hétérocycle à cinq ou six chaînons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaîne cyclique. Ledit polymère **P1** peut comprendre un mélange desdites unités monomériques **M0** et **M2**.

[0030] Ledit hétérocycle peut être saturé ou insaturé ou aromatique. Ledit hétérocycle peut être monocyclique ou bicyclique. Ledit hétérocycle peut être un cycle pyrrole, pyrrolidine, pyridine, pipéridine, pyrimidine, pyrazine, 1,4-dihydropyridine, indole, oxindole, isatine, quinoléine, isoquinoléine, quinazoline, imidazoline, pyrazolidine, 2-pyrrolidone, delta-lactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone. Ledit hétérocycle peut être substitué par un ou plusieurs groupements C_1-C_5 alkyle. Comme mentionné ci-dessus, le C_1-C_{18} alkyle est optionnellement substitué par ledit hétérocycle. Ce dernier peut être lié à la chaîne alkyle par l'atome d'azote ou tout autre atome formant l'hétérocycle. De préférence l'hétérocycle est 2-pyrrolidone, delta-lactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone.

[0031] Ledit monomère **M2** peut être de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ dans laquelle les substituants R^1 , R^2 et R^3 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H et C_1-C_5 alkyle ; R est sélectionné parmi le groupe consistant en

–NHC(CH₃)₂CH₂C(O)CH₃ ou –OR' avec R' sélectionné parmi le groupe consistant en H et C₁–C₁₈ alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH un hétérocycle à cinq ou dix chaînons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaîne cyclique. De préférence, l'hétérocycle est tel que défini ci-dessus, en particulier l'hétérocycle est 2-pyrrolidone, delta lactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone. De préférence, le substituant R' est sélectionné parmi le groupe consistant en H, méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, t-butyle, n-dodécyle, amyle, isoamyle, hexyle, 2-éthylhexyle, lauryle, n-octyle, hydroxy éthyle, hydroxybutyle, hydroxypropyle, éthyle substitué par un groupement ureido. En particulier, ledit monomère **M2** est de formule R¹R²C=C(R³)C(O)R dans laquelle les substituants R¹ et R² sont H ; R³ est H ou CH₃ ; R est –OR' avec R' sélectionné parmi le groupe consistant en H, méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, t-butyle, hydroxy propyle, hydroxy butyle, 2-pyrrolidone, delta lactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone.

[0032] Plus particulièrement, ledit monomère **M2** peut être l'acide acrylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de t-butyle, l'acrylate de n-dodécyle, l'acrylate d'amyle, l'acrylate d'isoamyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylamide de diacétone, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate d'hydroxybutyle, l'acide acrylique de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de t-butyle, le méthacrylate de n-dodécyle, le méthacrylate d'amyle, le méthacrylate d'isoamyle, le méthacrylate d'hexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de n-octyle, le méthacrylate d'ureido et les mélanges de ceux-ci. Parmi ceux-ci, ledit monomère **M2** avec un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone est préféré, et un groupe alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone est plus préférable. Ledit polymère **P1** peut comprendre une ou plusieurs unités monomériques issues dudit monomère **M2** tel que défini ici.

[0033] Ledit polymère **P1** peut comprendre des unités monomériques issues d'un monomère **M1** copolymérisable avec le fluorure de vinylidène.

[0034] Les comonomères compatibles avec le fluorure de vinylidène peuvent être halogénés (fluorés, chlorés ou bromés) ou non-halogénés. Ledit monomère **M1** peut être sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (VF₃); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le

perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le monomère de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ dans laquelle X est SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN ou $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$; le monomère de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$; le monomère de formule $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le monomère de formule $\text{R}^1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $\text{F}(\text{CF}_2)_m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le monomère de formule $\text{R}^2\text{OCF}=\text{CH}_2$ dans laquelle R^2 est $\text{F}(\text{CF}_2)_p$ et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroéthylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci. Parmi les trifluoropropènes on peut citer le 3,3,3-trifluoropropène. Parmi les tétrafluoropropènes, on peut citer le 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,3,3,3-tétrafluoropropène. Parmi les pentafluoropropène, on peut citer le 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ou le 1,2,3,3,3-pentafluoropropène. 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] Avantageusement, ledit monomère **M1** peut être sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinyle, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl-1,3-dioxole) (PDD), perfluorobutyl éthylène (PFBE), trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroéthylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci.

[0036] De préférence, ledit monomère **M1** peut être sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinyle, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); perfluorobutyl éthylène (PFBE), trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroéthylène et chlorotrifluoropropène ou un mélange de ceux-ci.

[0037] Plus préférentiellement, ledit monomère **M1** peut être sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinyle, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, perfluoro(méthyl vinyl)éther, perfluoro(éthyl vinyl) éther, perfluoro(propyl vinyl) éther, perfluorobutyl

éthylène, trifluoropropène, tétrafluoropropène, hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène et chlorotrifluoropropène ou un mélange de ceux-ci.

[0038] En particulier, ledit monomère **M1** peut être sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinyle, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène et hexafluoropropylène ou un mélange de ceux-ci.

[0039] Selon un mode de réalisation, dans ledit polymère **P1**, la teneur massique des unités fluorure de vinylidène est de préférence d'au moins 50%, de préférence au moins 60%, plus préférentiellement supérieur à 70% et particulièrement supérieur à 80% sur base du poids total dudit polymère **P1**. Ainsi, la teneur massique en ledit monomère **M1** dans ledit polymère **P1** est inférieure à 50%, avantageusement inférieure à 40%, de préférence inférieure à 30%, plus préférentiellement inférieure à 20% sur base du poids total dudit polymère **P1**. Selon un mode de réalisation préféré, la teneur massique en ledit monomère **M1** dans ledit polymère **P1** est comprise entre 0,5% et 20%, avantageusement entre 0,5% et 19%, de préférence entre 0,5% et 18%, plus préférentiellement entre 0,5% et 17%, en particulier entre 0,5% et 16%, plus particulièrement entre 0,5% et 15% sur base du poids total dudit polymère **P1**. La teneur massique en ledit monomère **M1** dans ledit polymère **P1** peut également être comprise entre 1% et 20%, avantageusement entre 1% et 19%, de préférence entre 1% et 18%, plus préférentiellement entre 1% et 17%, en particulier entre 1% et 16%, plus particulièrement entre 1% et 15% sur base du poids total dudit polymère **P1**. La teneur massique en ledit monomère **M1** dans ledit polymère **P1** peut également être comprise entre 2% et 20%, avantageusement entre 2% et 19%, de préférence entre 2% et 18%, plus préférentiellement entre 2% et 17%, en particulier entre 2% et 16%, plus particulièrement entre 2% et 15% sur base du poids total dudit polymère **P1**.

[0040] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère **P1** est un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues de l'hexafluoropropylène ; de préférence la teneur massique des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène est d'au moins 50%, de préférence au moins 60%, plus préférentiellement au moins 70% et avantageusement au moins 80% sur base du poids total dudit polymère **P1**. Plus particulièrement, ledit polymère **P1** est un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues de l'hexafluoropropylène ; la teneur massique des unités fluorure de vinylidène est supérieure à 65% et la teneur massique des unités hexafluoropropylène est inférieure à 35%. De manière privilégiée, le polymère **P1** est un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues de l'hexafluoropropylène ; la teneur massique des unités fluorure de vinylidène est supérieure à 85% et la teneur

massique des unités hexafluoropropylène est inférieure à 15%.

[0041] Selon un mode de réalisation particulier, le polymère **P1** est un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues de l'hexafluoropropylène ; la teneur massique en hexafluoropropylène est comprise entre 0,5% et 20%, avantageusement entre 0,5% et 19%, de préférence entre 0,5% et 18%, plus préférentiellement entre 0,5% et 17%, en particulier entre 0,5% et 16%, plus particulièrement entre 0,5% et 15% sur base du poids total dudit polymère **P1**. Avantageusement, le polymère **P1** est un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues de l'hexafluoropropylène ; la teneur massique en hexafluoropropylène est comprise entre 1% et 20%, avantageusement entre 1% et 19%, de préférence entre 1% et 18%, plus préférentiellement entre 1% et 17%, en particulier entre 1% et 16%, plus particulièrement entre 1% et 15% sur base du poids total dudit polymère **P1**. De préférence, le polymère **P1** est un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues de l'hexafluoropropylène ; la teneur massique en hexafluoropropylène est comprise entre 2% et 20%, avantageusement entre 2% et 19%, de préférence entre 2% et 18%, plus préférentiellement entre 2% et 17%, en particulier entre 2% et 16%, plus particulièrement entre 2% et 15% sur base du poids total dudit polymère **P1**. En particulier, dans ce mode de réalisation, la teneur massique des unités fluorure de vinylidène est de préférence d'au moins 50%, de préférence au moins 60%, plus préférablement supérieur à 70% et particulièrement supérieur à 80% sur base du poids total dudit polymère **P1**.

[0042] Lorsque ledit polymère **P1** a une teneur massique en unités fluorure de vinylidène d'au moins 50%, de préférence au moins 60%, plus préférablement supérieur à 70% et particulièrement supérieur à 80%, celui-ci peut également comprendre ledit monomère **M2** dans une teneur massique de 0,05% en poids à 10% en poids sur base du poids total dudit polymère **P1** et comprend optionnellement ledit monomère **M1** selon l'un quelconque des modes de réalisation détaillé ci-dessus. De préférence, dans ce mode de réalisation, ledit monomère **M2** est présent dans une teneur massique de 0,05% en poids à 5% en poids, en particulier de 0,05 à 2% sur base du poids total dudit polymère **P1**.

[0043] Lorsque ledit polymère **P1** comprend au moins 50 % en poids dudit monomère **M2**, celui-ci peut également comprendre des unités monomériques issues d'un monomère **M3**. Ledit monomère **M3** peut être

[0044] - (A) un composé alcényle contenant un groupe fonctionnel, ou

[0045] - (B) un composé alcényle sans groupe fonctionnel.

[0046] Le composé alcényle (A) contenant un groupe fonctionnel comprend, par exemple,

des acides carboxyliques α,β -insaturés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide fumarique, l'acide crotonique, l'acide itaconique et similaires ; des composés esters vinyliques tels que l'acétate de vinyle, le vinyle néodécanoate et similaires ; les composés amides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylacrylamide, le N-méthylméthacrylamide, le N-méthylolacrylamide, le N-méthylolméthacrylamide, le N-alkylacrylamide, le N-alkylméthacrylamide, le N,N-dialkylacrylamide, le N,N-dialkylméthacrylamide, le diacétone acrylamide et similaires ; les esters d'acide acrylique tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de N-dialkylaminoéthyle, l'acrylate de glycidyle, l'acrylate de n-dodecyl, l'acrylate de fluoroalkyle et similaires ; les esters d'acide méthacrylique tels que le méthacrylate de dialkylaminoéthyle, le méthacrylate de fluoroalkyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de n-octyle, t-butyl methacrylate, le méthacrylate de glycidyle, le diméthacrylate d'éthylèneglycol et similaires ; l'anhydride maléique, et les composés d'éther de glycidyle alcénylique tels que l'éther de glycidyle allylique et similaires. Parmi ceux-ci, on préfère l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, le N-méthylolacrylamide, le N-méthylolméthacrylamide, l'acrylamide de diacétone, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et l'éther glycidylique d'allyle. Ces composés peuvent être utilisés seuls ou en mélange de deux ou plusieurs. Le composé alcénylique sans groupe fonctionnel (B) comprend, par exemple, des diènes conjugués tels que le 1,3-butadiène, l'isoprène et similaires ; des composés hydrocarbonés divinyliques tels que le benzène divinylique et similaires ; et des cyanures alcényliques tels que l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile et similaires. Parmi ceux-ci, les préférés sont le 1,3-butadiène, et l'acrylonitrile. Ces composés peuvent être utilisés seuls ou en mélange de deux ou plusieurs. Il est préférable que le composé alcényle fonctionnel (A) soit utilisé dans une proportion inférieure à 50% en poids par rapport au poids du polymère **P1** et que le composé alcényle sans groupe fonctionnel (B) soit utilisé dans une proportion inférieure à 30% en poids par rapport au poids du polymère **P1**.

[0047] Comme mentionné ci-dessus, ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules particulières. Ceci permet d'atteindre les propriétés visées et de présenter un bon compromis entre l'adhésion et la conductivité ionique.

[0048] Ainsi, ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules Dv99 inférieure à 89 μm . Le Dv99 est la taille de particule au 99e percentile (en volume) de la distribution de taille de particules cumulative. Ce paramètre peut être déterminé par granulométrie laser. Ceci s'applique à tous les Dv99 décrits dans la présente description. Cette distribution de taille de particules est mesurée à l'aide d'un analyseur granulométrique et la mesure est effectuée par voie sèche par diffraction laser sur la poudre. Avantagusement, ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules Dv99 in-

férieure ou égale à 85 μm , de préférence inférieure ou égale à 80 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 75 μm , en particulier inférieure ou égale à 70 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 65 μm , de manière privilégiée inférieure ou égale à 60 μm , de manière avantageusement privilégiée inférieure ou égale à 55 μm , de manière préférentiellement privilégiée inférieure ou égale à 50 μm , de manière particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 45 μm .

[0049] Ledit polymère **P1** peut avoir une distribution de taille de particules Dv99 supérieure ou égale à 5 μm , de préférence supérieure ou égale à 7 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 9 μm , en particulier supérieure ou égale à 11 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 13 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 15 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 17 μm , de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 19 μm , de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 20 μm , de manière plus particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 24 μm .

[0050] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules Dv99 inférieure ou égale à 89 μm , avantageusement inférieure ou égale à 85 μm , de préférence inférieure ou égale à 80 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 75 μm , en particulier inférieure ou égale à 70 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 65 μm , de manière privilégiée inférieure ou égale à 60 μm , de manière avantageusement privilégiée inférieure ou égale à 55 μm , de manière préférentiellement privilégiée inférieure ou égale à 50 μm , de manière particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 45 μm ; et ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules Dv99 supérieure ou égale à 5 μm , de préférence supérieure ou égale à 7 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 9 μm , en particulier supérieure ou égale à 11 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 13 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 15 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 17 μm , de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 19 μm , de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 20 μm , de manière plus particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 24 μm .

[0051] Ledit polymère **P1** peut également avoir une distribution de taille de particules Dv10 supérieure ou égale à 2,0 μm . Le Dv10 est la taille de particule au 10e percentile (en volume) de la distribution de taille de particules cumulative. Ce paramètre peut être déterminé par granulométrie laser comme mentionné ci-dessus. Cette distribution de taille de particules est également mesurée à l'aide d'un analyseur granulométrique et la mesure est effectuée par voie sèche par diffraction laser sur la poudre. Ceci s'applique à tous les Dv10 décrits dans la présente description. Ledit polymère **P1** peut avoir une distribution de taille de particules Dv10 supérieure ou égale à 2,1 μm , avantageusement supérieure ou égale à 2,2 μm , de préférence supérieure ou égale à 2,3 μm , plus préfé-

rentiellement supérieure ou égale à 2,4 μm , en particulier supérieure ou égale à 2,5 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 2,6 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 2,7 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 2,8 μm , de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 2,9 μm , de manière plus préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 3,0 μm .

[0052] Ledit polymère **P1** peut avoir une distribution de taille de particules Dv10 supérieure ou égale à 3,1 μm , avantageusement supérieure ou égale à 3,2 μm , de préférence supérieure ou égale à 3,3 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 3,4 μm , en particulier supérieure ou égale à 3,5 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 3,6 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 3,7 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 3,8 μm , de manière préférentiellement supérieure ou égale à 3,9 μm , de manière plus préférentiellement supérieure ou égale à 4,0 μm . Ledit polymère **P1** peut avoir une distribution de taille de particules Dv10 inférieure ou égale à 12 μm , avantageusement inférieure ou égale à 11 μm , de préférence inférieure ou égale à 10 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 9 μm , en particulier inférieure ou égale à 8 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 7 μm .

[0053] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules Dv10 supérieure ou égale à 2,0 μm , avantageusement supérieure ou égale à 2,1 μm , de préférence supérieure ou égale à 2,2 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 2,3 μm , en particulier supérieure ou égale à 2,4 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 2,5 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 2,6 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 2,7 μm , de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 2,8 μm , de manière plus préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 2,9 μm , de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 3,0 μm ; et ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules Dv10 inférieure ou égale à 12 μm , avantageusement inférieure ou égale à 11 μm , de préférence inférieure ou égale à 10 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 9 μm , en particulier inférieure ou égale à 8 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 7 μm .

[0054] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules Dv10 supérieure ou égale à 3,1 μm , avantageusement supérieure ou égale à 3,2 μm , de préférence supérieure ou égale à 3,3 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 3,4 μm , en particulier supérieure ou égale à 3,5 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 3,6 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 3,7 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 3,8 μm , de manière préférentiellement supérieure ou égale à 3,9 μm , de manière plus préférentiellement supérieure ou égale à 4,0 μm ; et ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules Dv10 inférieure ou égale à 12 μm , avantageusement inférieure ou

égale à 11 μm , de préférence inférieure ou égale à 10 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 9 μm , en particulier inférieure ou égale à 8 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 7 μm .

[0055] Ledit polymère **P1** peut également avoir une distribution de taille de particules Dv90 inférieure à 50 μm . Le Dv90 est la taille de particule au 90e percentile (en volume) de la distribution de taille de particules cumulative. Ce paramètre peut être déterminé par granulométrie laser comme mentionné ci-dessus. Cette distribution de taille de particules est également mesurée à l'aide d'un analyseur granulométrique et la mesure est effectuée par voie sèche par diffraction laser sur la poudre. Ceci s'applique à tous les Dv90 décrits dans la présente description. Avantageusement, ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules Dv90 inférieure ou égale à 48 μm , de préférence inférieure ou égale à 46 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 44 μm , en particulier inférieure ou égale à 42 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 40 μm , de manière privilégiée inférieure ou égale à 38 μm , de manière avantageusement privilégiée inférieure ou égale à 36 μm , de manière préférentiellement privilégiée inférieure ou égale à 34 μm , de manière particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 32 μm , de manière plus particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 30 μm . Ledit polymère **P1** peut avoir une distribution de taille de particules Dv90 supérieure ou égale à 1 μm , avantageusement supérieure ou égale à 2 μm , de préférence supérieure ou égale à 3 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 4 μm , en particulier supérieure ou égale à 5 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 6 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 7 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 8 μm , de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 9 μm , de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 10 μm .

[0056] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules Dv90 inférieure ou égale à 50 μm , avantageusement inférieure ou égale à 48 μm , de préférence inférieure ou égale à 46 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 44 μm , en particulier inférieure ou égale à 42 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 40 μm , de manière privilégiée inférieure ou égale à 38 μm , de manière avantageusement privilégiée inférieure ou égale à 36 μm , de manière préférentiellement privilégiée inférieure ou égale à 34 μm , de manière particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 32 μm , de manière plus particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 30 μm ; et ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules Dv90 supérieure ou égale à 1 μm , avantageusement supérieure ou égale à 2 μm , de préférence supérieure ou égale à 3 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 4 μm , en particulier supérieure ou égale à 5 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 6 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 7 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 8 μm , de manière préféren-

tiellement privilégiée supérieure ou égale à 9 μm , de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 10 μm .

[0057] Selon un mode de réalisation privilégiée, ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules

- Dv99 inférieure ou égale à 89 μm , avantageusement, inférieure ou égale à 85 μm , de préférence inférieure ou égale à 80 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 75 μm , en particulier inférieure ou égale à 70 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 65 μm , de manière privilégiée inférieure ou égale à 60 μm , de manière avantageusement privilégiée inférieure ou égale à 55 μm , de manière préférentiellement privilégiée inférieure ou égale à 50 μm , de manière particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 45 μm ;
- Dv10 supérieure ou égale à 2,0 μm , avantageusement supérieure ou égale à 2,1 μm , de préférence supérieure ou égale à 2,2 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 2,3 μm , en particulier supérieure ou égale à 2,4 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 2,5 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 2,6 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 2,7 μm , de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 2,8 μm , de manière plus préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 2,9 μm , de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 3,0 μm ou Dv10 supérieure ou égale à 3,1 μm , avantageusement supérieure ou égale à 3,2 μm , de préférence supérieure ou égale à 3,3 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 3,4 μm , en particulier supérieure ou égale à 3,5 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 3,6 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 3,7 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 3,8 μm , de manière préférentiellement supérieure ou égale à 3,9 μm , de manière plus préférentiellement supérieure ou égale à 4,0 μm ; et
- Dv90 inférieure ou égale à 50 μm , avantageusement inférieure ou égale à 48 μm , de préférence inférieure ou égale à 46 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 44 μm , en particulier inférieure ou égale à 42 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 40 μm , de manière privilégiée inférieure ou égale à 38 μm , de manière avantageusement privilégiée inférieure ou égale à 36 μm , de manière préférentiellement privilégiée inférieure ou égale à 34 μm , de manière particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 32 μm , de manière plus particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 30 μm .

[0058] Selon un autre mode de réalisation privilégiée, ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules

- Dv99 inférieure ou égale à 89 μm , avantageusement, inférieure ou égale à 85

μm , de préférence inférieure ou égale à 80 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 75 μm , en particulier inférieure ou égale à 70 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 65 μm , de manière privilégiée inférieure ou égale à 60 μm , de manière avantageusement privilégiée inférieure ou égale à 55 μm , de manière préférentiellement privilégiée inférieure ou égale à 50 μm , de manière particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 45 μm ; et supérieure ou égale à 5 μm , de préférence supérieure ou égale à 7 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 9 μm , en particulier supérieure ou égale à 11 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 13 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 15 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 17 μm , de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 19 μm , de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 20 μm , de manière plus particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 24 μm ;

- Dv10 supérieure ou égale à 2,0 μm , avantageusement supérieure ou égale à 2,1 μm , de préférence supérieure ou égale à 2,2 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 2,3 μm , en particulier supérieure ou égale à 2,4 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 2,5 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 2,6 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 2,7 μm , de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 2,8 μm , de manière plus préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 2,9 μm , de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 3,0 μm ou Dv10 supérieure ou égale à 3,1 μm , avantageusement supérieure ou égale à 3,2 μm , de préférence supérieure ou égale à 3,3 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 3,4 μm , en particulier supérieure ou égale à 3,5 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 3,6 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 3,7 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 3,8 μm , de manière préférentiellement supérieure ou égale à 3,9 μm , de manière plus préférentiellement supérieure ou égale à 4,0 μm ; et inférieure ou égale à 12 μm , avantageusement inférieure ou égale à 11 μm , de préférence inférieure ou égale à 10 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 9 μm , en particulier inférieure ou égale à 8 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 7 μm ;
- Dv90 inférieure ou égale à 50 μm , avantageusement inférieure à ou égale 48 μm , de préférence inférieure ou égale à 46 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 44 μm , en particulier inférieure ou égale à 42 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 40 μm , de manière privilégiée inférieure ou égale à 38 μm , de manière avantageusement privilégiée inférieure ou égale à

36 μm , de manière préférentiellement privilégiée inférieure ou égale à 34 μm , de manière particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 32 μm , de manière plus particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 30 μm ; et supérieure ou égale à 1 μm , avantageusement supérieure ou égale à 2 μm , de préférence supérieure ou égale à 3 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 4 μm , en particulier supérieure ou égale à 5 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 6 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 7 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 8 μm , de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 9 μm , de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 10 μm .

[0059] Selon un mode de réalisation préféré, lorsque le polymère **P1** comprend des unités monomériques **M0**, au moins 50% en poids sur base du poids total de celui-ci, et optionnellement **M1**, la viscosité à l'état fondu dudit polymère **P1** est supérieure ou égale à 40 kP à 230°C et à une vitesse de cisaillement de 100 s⁻¹ mesurée selon la norme ASTM D3835. Avantageusement, la viscosité à l'état fondu dudit polymère **P1** est supérieure ou égale à 45 kP, de préférence supérieure ou égale à 50 kP, plus préférentiellement supérieure ou égale à 55 kP, en particulier supérieure ou égale à 60 kP à 230°C et à une vitesse de cisaillement de 100 s⁻¹ mesurée selon la norme ASTM D3835.

[0060] Selon un mode de réalisation particulier, lorsque le polymère **P1** comprend des unités monomériques **M0**, au moins 50% en poids sur base du poids total de celui-ci, et optionnellement **M1**, le polymère **P1** comprend un groupement fonctionnel qui permet d'améliorer l'adhésion sur du métal. Ainsi, ledit polymère **P1** peut comprendre des unités monomères portant au moins l'une des fonctions sélectionnées parmi le groupe consistant en 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 ; de préférence acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, hydroxyle, phosphorique et phosphonique ; en particulier au moins une fonction acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique,. Le groupement fonctionnel peut être introduit par une réaction chimique qui peut être du greffage, ou une copolymérisation avec un monomère portant au moins un desdits groupes fonctionnels et une fonction vinylique capable de copolymériser avec le fluorure de vinylidène ou le monomère **M1**, selon des techniques bien connues par l'homme du métier. La fonctionnalité peut être introduite par l'intermédiaire de l'agent de transfert utilisé lors du procédé de synthèse dudit polymère **P1**. L'agent de transfert peut être un polymère de masse molaire inférieure ou égale à 20000 g/mol et porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les

groupes : acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, les groupes époxy (tel que le glycidyle), amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, phosphonique. Un exemple d'agent de transfert de ce type sont les oligomères d'acide acrylique. Selon un mode de réalisation préféré, l'agent de transfert est un oligomère d'acide acrylique de masse molaire inférieure ou égale à 20000 g/mol. Alternativement, le groupement fonctionnel peut être introduit par un composé oligomérique ou polymérique comprenant ledit groupement fonctionnel et mélangé avec le polymère **P1**. Le composé oligomérique ou polymérique peut être imprégné dans ou mélangé avec le polymère **P1** ou intimement mélangé avec celui-ci. Dans ce cas, le groupement fonctionnel peut être issu d'un composé acide (méth)acrylique choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate, hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate et l'acryloyloxy propylsuccinate. Par exemple, le groupement fonctionnel peut être un oligomère ou un polymère comprenant des unités monomériques issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en acide acrylique, acide méthacrylique, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate, hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate et l'acryloyloxy propylsuccinate. Selon un mode de réalisation, ledit oligomère ou polymère a une masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 100000 g/mol, avantageusement inférieure à 80000 g/mol, de préférence inférieure à 60000 g/mol, plus préférentiellement inférieure à 40000 g/mol, en particulier inférieure à 20000 g/mol. La masse moléculaire moyenne en poids est déterminée par GPC en utilisant un appareil Waters 2695e couplé avec un réfractomètre Wyatt NEON équipé avec deux colonnes PL Gel mixed C et une colonne de garde (7.8 mm I.D. × 30 cm, 5 µm) dans les conditions suivantes : Température : 35°C ; débit : 1.0 mL/min ; volume d'injection : 100 µL. Les échantillons sont préparés à une concentration de 1 mg/ml dans le THF. Douze échantillons de poly(méthylmethacrylate) ayant une masse moléculaire de 535 à 2,210,000 g/mol sont utilisés comme standard de calibration. Lorsqu'il contient un groupement fonctionnel tel que mentionné ci-dessus, la teneur en celui-ci dans ledit polymère **P1** est 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.

[0061] Selon un mode de réalisation particulier, lorsque ledit polymère **P1** comprend des unités monomériques issues d'un monomère **M2**, au moins 50% en poids sur base du poids total de celui-ci, ledit polymère **P1** a un pH compris entre 1,5 et 4,0, avantageusement entre 1,6 et 3,9, de préférence entre 1,7 et 3,8, plus préférentiellement entre 1,8 et 3,7, en particulier entre 1,9 et 3,6, plus particulièrement entre 2,0 et 3,5, mesuré dans l'eau à température ambiante. Pour mesurer le pH, on emploie un pH-mètre de

marque Mettler Toledo SevenEasy ou équivalent et une Electrode In Lab Routine Pro. Avant l'étalonnage, on s'assure de l'état de propreté de l'électrode. Au besoin, nettoyer l'électrode avec de l'eau chaude savonneuse. On s'assure que l'électrode pH est toujours gardée remplie avec de la solution de remplissage KCl. L'appareil est étalonné avec des solutions tampons de pH 10, 7 et 4. Pour étalonner, on trempe l'électrode dans la solution tampons pH 10 et appuyer sur Cal, une fois le pH stabilisé répéter l'opération avec le tampon pH 7 puis 4. On rince à l'eau distillée et on sèche l'électrode entre chaque tampon. L'électrode est préparée au préalable avant la mesure par trempage dans une solution de l'HCl 0.1M pendant une à deux heures puis rincée à l'eau désionisée. Pour mesurer le pH, on trempe l'électrode dans le produit en l'état à tester et on agite quelques secondes. On laisse se stabiliser la mesure 15mn et on lit la valeur affichée par le pH-mètre. La mesure est faite à température ambiante.

- [0062] De préférence, lorsque ledit polymère **P1** comprend des unités monomériques issues d'un monomère **M2**, au moins 50% en poids sur base du poids total de celui-ci, ledit polymère **P1** a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 230°C. Avantageusement, ledit polymère **P1** a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 220°C, de préférence inférieure à 200°C, plus préférentiellement inférieure à 180°C, en particulier inférieure à 160°C, plus particulièrement inférieure ou égale à 150°C. Les températures de transition vitreuse indiquées ici sont calculées à l'aide de l'équation de Fox. L'équation de Fox est une équation utilisée pour prédire la température de transition vitreuse des copolymères statistiques :

[0063] $1 / T_{g,copo} \approx \sum_i \omega_i / T_{g,i}$

[0064] $T_{g,copo}$ est la température de transition vitreuse du copolymère,

[0065] $T_{g,i}$ sont celles des homopolymères i correspondant à chaque comonomère,

[0066] ω_i sont les fractions massiques des monomères i composant ce copolymère.

[0067] Les fractions massiques sont exprimées sans unité. Les températures de transition vitreuse sont exprimées en degré Kelvin. La température est ensuite convertie en degré Celsius.

- [0068] Comme mentionné ci-dessus, ledit polymère **P1** est dépourvu de fluorosurfactants. Ledit polymère **P1** peut comprendre entre 10 ppm et 2% en poids d'un surfactant comprenant des motifs polyéthylène glycol ou polypropylène glycol. De préférence, ledit surfactant présente une valeur HLB de 1 à 20, en particulier une valeur HLB de 1 à 5 ou de 10 à 15. En particulier, ledit surfactant comprend un segment polyéthylène glycol et un segment polypropylène glycol, et a une valeur HLB de 1 à 5 et une masse moléculaire moyenne en poids de 5000 à 10000 g.mol⁻¹. Alternativement, ledit surfactant comprend un segment de polyéthylène glycol et un segment de polypropylène glycol, et a une valeur HLB de 10 à 15 et un poids moléculaire moyen en poids de 500 à 2500 g.mol⁻¹.

Composition

- [0069] De préférence, ladite composition selon la présente invention comprend au moins 50%, avantageusement au moins 60%, de préférence au moins 70%, plus préférentiellement au moins 80%, en particulier au moins 90%, plus particulièrement au moins 95% en poids dudit polymère **P1** selon la présente invention sur base du poids total de ladite composition.
- [0070] Selon un mode de réalisation particulier, lorsque le polymère **P1** comprend des unités monomériques **M0**, au moins 50% en poids sur base du poids total de celui-ci, et optionnellement **M1**, ladite composition peut éventuellement comprendre un polymère **P2** comprenant des unités monomériques issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en l'acide acrylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de t-butyle, l'acrylate de n-dodécyle, l'acrylate d'amyle, l'acrylate d'isoamyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylamide de diacétone, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate d'hydroxybutyle, l'acide acrylique de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de t-butyle, le méthacrylate de n-dodécyle, le méthacrylate d'amyle, le méthacrylate d'isoamyle, le méthacrylate d'hexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de n-octyle et le méthacrylate d'ureido.
- [0071] Selon un mode de réalisation particulier, lorsque le polymère **P1** comprend des unités monomériques **M2**, au moins 50% en poids sur base du poids total de celui-ci, ladite composition peut éventuellement comprendre un polymère **P3** comprenant des unités monomériques comprenant des unités monomériques issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinylidène ou un monomère **M1** tel que défini dans la présente demande ou un mélange de ceux-ci.
- [0072] Ledit polymère **P1** peut être obtenu par un procédé de polymérisation en émulsion ou en suspension selon les techniques usuelles connues de l'homme du métier. Le polymère **P1** est généralement obtenu sous la forme d'un latex, d'une dispersion ou solution aqueuse. La composition selon la présente invention peut être obtenue à partir d'un latex comprenant ledit polymère **P1** par une étape de séchage suivie d'une étape permettant d'atteindre la distribution de tailles souhaitées. L'étape de séchage peut être mise en œuvre par atomisation ou co-atomisation, de préférence à une température de 100°C à 220°C, ou lyophilisation. La poudre peut également être obtenue par des techniques de broyage, telles qu'un cryobroyage, où le mélange est amené à une température inférieure à la température ambiante, au moyen d'azote liquide par exemple, avant le broyage. À la fin de l'étape de fabrication de la poudre, à savoir après l'étape de séchage, la taille de particule peut être ajustée et optimisée par des procédés de

sélection ou de criblage et/ou par broyage, la granulation, le tamisage, le compactage ou le cisaillement. On peut utiliser une ou plusieurs de ces techniques pour aboutir à la distribution de taille voulue.

- [0073] Lorsque la composition comprend, outre le polymère **P1**, ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3**, lesdits polymères peuvent être mélangés sous forme de poudre, ou sous forme d'une dispersion aqueuse suivi d'un séchage. Ledit polymère **P1** peut également former un réseau polymère interpénétré (IPN ou semi-IPN) avec ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3**.
- [0074] De préférence, ledit polymère **P2** et ledit polymère **P3** ont une distribution de taille dans la même gamme que celle dudit polymère **P1**. Ainsi, ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** a une distribution de taille de particules Dv99 inférieure à 89 µm. Le Dv99 est la taille de particule au 99e percentile (en volume) de la distribution de taille de particules cumulative. Ce paramètre peut être déterminé par granulométrie laser. Ceci s'applique à tous les Dv99 décrits dans la présente description. Cette distribution de taille de particules est mesurée à l'aide d'un analyseur granulométrique et la mesure est effectuée par voie sèche par diffraction laser sur la poudre. Avantageusement, ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** a une distribution de taille de particules Dv99 inférieure ou égale à 85 µm, de préférence inférieure ou égale à 80 µm, plus préférentiellement inférieure ou égale à 75 µm, en particulier inférieure ou égale à 70 µm, plus particulièrement inférieure ou égale à 65 µm, de manière privilégiée inférieure ou égale à 60 µm, de manière avantageusement privilégiée inférieure ou égale à 55 µm, de manière préférentiellement privilégiée inférieure ou égale à 50 µm, de manière particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 45 µm.
- [0075] Ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** peut avoir une distribution de taille de particules Dv99 supérieure ou égale à 5 µm, de préférence supérieure ou égale à 7 µm, plus préférentiellement supérieure ou égale à 9 µm, en particulier supérieure ou égale à 11 µm, plus particulièrement supérieure ou égale à 13 µm, de manière privilégiée supérieure ou égale à 15 µm, de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 17 µm, de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 19 µm, de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 20 µm, de manière plus particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 24 µm.
- [0076] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** a une distribution de taille de particules Dv99 inférieure ou égale à 89 µm, avantageusement inférieure ou égale à 85 µm, de préférence inférieure ou égale à 80 µm, plus préférentiellement inférieure ou égale à 75 µm, en particulier inférieure ou égale à 70 µm, plus particulièrement inférieure ou égale à 65 µm, de manière privilégiée inférieure ou égale à 60 µm, de manière avantageusement privilégiée inférieure ou égale à 55 µm, de manière préférentiellement privilégiée inférieure ou égale à 50 µm, de

manière particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 45 μm ; et ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** a une distribution de taille de particules Dv_{99} supérieure ou égale à 5 μm , de préférence supérieure ou égale à 7 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 9 μm , en particulier supérieure ou égale à 11 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 13 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 15 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 17 μm , de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 19 μm , de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 20 μm , de manière plus particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 24 μm .

[0077] Ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** peut également avoir une distribution de taille de particules Dv_{10} supérieure ou égale à 2,0 μm . Le Dv_{10} est la taille de particule au 10e percentile (en volume) de la distribution de taille de particules cumulative. Ce paramètre peut être déterminé par granulométrie laser comme mentionné ci-dessus. Cette distribution de taille de particules est également mesurée à l'aide d'un analyseur granulométrique et la mesure est effectuée par voie sèche par diffraction laser sur la poudre. Ceci s'applique à tous les Dv_{10} décrits dans la présente description. Ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** peut avoir une distribution de taille de particules Dv_{10} supérieure ou égale à 2,1 μm , avantageusement supérieure ou égale à 2,2 μm , de préférence supérieure ou égale à 2,3 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 2,4 μm , en particulier supérieure ou égale à 2,5 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 2,6 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 2,7 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 2,8 μm , de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 2,9 μm , de manière plus préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 3,0 μm .

[0078] Ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** peut avoir une distribution de taille de particules Dv_{10} supérieure ou égale à 3,1 μm , avantageusement supérieure ou égale à 3,2 μm , de préférence supérieure ou égale à 3,3 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 3,4 μm , en particulier supérieure ou égale à 3,5 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 3,6 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 3,7 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 3,8 μm , de manière préférentiellement supérieure ou égale à 3,9 μm , de manière plus préférentiellement supérieure ou égale à 4,0 μm . Ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** peut avoir une distribution de taille de particules Dv_{10} inférieure ou égale à 12 μm , avantageusement inférieure ou égale à 11 μm , de préférence inférieure ou égale à 10 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 9 μm , en particulier inférieure ou égale à 8 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 7 μm .

[0079] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** a une distribution de taille de particules Dv_{10} supérieure ou égale à 2,0 μm , avanta-

geusement supérieure ou égale à 2,1 μm , de préférence supérieure ou égale à 2,2 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 2,3 μm , en particulier supérieure ou égale à 2,4 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 2,5 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 2,6 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 2,7 μm , de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 2,8 μm , de manière plus préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 2,9 μm , de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 3,0 μm ; et ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** a une distribution de taille de particules D_{v10} inférieure ou égale à 12 μm , avantageusement inférieure ou égale à 11 μm , de préférence inférieure ou égale à 10 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 9 μm , en particulier inférieure ou égale à 8 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 7 μm .

[0080] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** a une distribution de taille de particules D_{v10} supérieure ou égale à 3,1 μm , avantageusement supérieure ou égale à 3,2 μm , de préférence supérieure ou égale à 3,3 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 3,4 μm , en particulier supérieure ou égale à 3,5 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 3,6 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 3,7 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 3,8 μm , de manière préférentiellement supérieure ou égale à 3,9 μm , de manière plus préférentiellement supérieure ou égale à 4,0 μm ; et ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** a une distribution de taille de particules D_{v10} inférieure ou égale à 12 μm , avantageusement inférieure ou égale à 11 μm , de préférence inférieure ou égale à 10 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 9 μm , en particulier inférieure ou égale à 8 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 7 μm .

[0081] Ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** peut également avoir une distribution de taille de particules D_{v90} inférieure à 50 μm . Le D_{v90} est la taille de particule au 90e percentile (en volume) de la distribution de taille de particules cumulative. Ce paramètre peut être déterminé par granulométrie laser comme mentionné ci-dessus. Cette distribution de taille de particules est également mesurée à l'aide d'un analyseur granulométrique et la mesure est effectuée par voie sèche par diffraction laser sur la poudre. Ceci s'applique à tous les D_{v90} décrits dans la présente description. Avantageusement, ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** a une distribution de taille de particules D_{v90} inférieure ou égale à 48 μm , de préférence inférieure ou égale à 46 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 44 μm , en particulier inférieure ou égale à 42 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 40 μm , de manière privilégiée inférieure ou égale à 38 μm , de manière avantageusement privilégiée inférieure ou égale à 36 μm , de manière préférentiellement privilégiée inférieure ou égale à 34 μm , de manière particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 32 μm , de manière plus particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 30 μm . Ledit polymère **P2** ou ledit

polymère **P3** peut avoir une distribution de taille de particules Dv90 supérieure ou égale à 1 μm , avantageusement supérieure ou égale à 2 μm , de préférence supérieure ou égale à 3 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 4 μm , en particulier supérieure ou égale à 5 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 6 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 7 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 8 μm , de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 9 μm , de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 10 μm .

[0082] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** a une distribution de taille de particules Dv90 inférieure ou égale à 50 μm , avantageusement inférieure ou égale à 48 μm , de préférence inférieure ou égale à 46 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 44 μm , en particulier inférieure ou égale à 42 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 40 μm , de manière privilégiée inférieure ou égale à 38 μm , de manière avantageusement privilégiée inférieure ou égale à 36 μm , de manière préférentiellement privilégiée inférieure ou égale à 34 μm , de manière particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 32 μm , de manière plus particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 30 μm ; et ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** a une distribution de taille de particules Dv90 supérieure ou égale à 1 μm , avantageusement supérieure ou égale à 2 μm , de préférence supérieure ou égale à 3 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 4 μm , en particulier supérieure ou égale à 5 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 6 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 7 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 8 μm , de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 9 μm , de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 10 μm .

[0083] Selon un mode de réalisation privilégiée, ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** a une distribution de taille de particules

- Dv99 inférieure ou égale à 89 μm , avantageusement, inférieure ou égale à 85 μm , de préférence inférieure ou égale à 80 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 75 μm , en particulier inférieure ou égale à 70 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 65 μm , de manière privilégiée inférieure ou égale à 60 μm , de manière avantageusement privilégiée inférieure ou égale à 55 μm , de manière préférentiellement privilégiée inférieure ou égale à 50 μm , de manière particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 45 μm ;
- Dv10 supérieure ou égale à 2,0 μm , avantageusement supérieure ou égale à 2,1 μm , de préférence supérieure ou égale à 2,2 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 2,3 μm , en particulier supérieure ou égale à 2,4 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 2,5 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 2,6 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 2,7 μm , de manière préférentiellement privilégiée su-

périeure ou égale à 2,8 μm , de manière plus préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 2,9 μm , de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 3,0 μm ou Dv_{10} supérieure ou égale à 3,1 μm , avantageusement supérieure ou égale à 3,2 μm , de préférence supérieure ou égale à 3,3 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 3,4 μm , en particulier supérieure ou égale à 3,5 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 3,6 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 3,7 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 3,8 μm , de manière préférentiellement supérieure ou égale à 3,9 μm , de manière plus préférentiellement supérieure ou égale à 4,0 μm ; et

- Dv_{90} inférieure ou égale à 50 μm , avantageusement inférieure ou égale à 48 μm , de préférence inférieure ou égale à 46 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 44 μm , en particulier inférieure ou égale à 42 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 40 μm , de manière privilégiée inférieure ou égale à 38 μm , de manière avantageusement privilégiée inférieure ou égale à 36 μm , de manière préférentiellement privilégiée inférieure ou égale à 34 μm , de manière particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 32 μm , de manière plus particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 30 μm .

[0084] Selon un autre mode de réalisation privilégiée, ledit polymère **P2** ou ledit polymère **P3** a une distribution de taille de particules

- Dv_{99} inférieure ou égale à 89 μm , avantageusement, inférieure ou égale à 85 μm , de préférence inférieure ou égale à 80 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 75 μm , en particulier inférieure ou égale à 70 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 65 μm , de manière privilégiée inférieure ou égale à 60 μm , de manière avantageusement privilégiée inférieure ou égale à 55 μm , de manière préférentiellement privilégiée inférieure ou égale à 50 μm , de manière particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 45 μm ; et supérieure ou égale à 5 μm , de préférence supérieure ou égale à 7 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 9 μm , en particulier supérieure ou égale à 11 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 13 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 15 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 17 μm , de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 19 μm , de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 20 μm , de manière plus particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 24 μm ;
- Dv_{10} supérieure ou égale à 2,0 μm , avantageusement supérieure ou égale à 2,1 μm , de préférence supérieure ou égale à 2,2 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 2,3 μm , en particulier supérieure ou égale à 2,4 μm , plus

- particulièrement supérieure ou égale à 2,5 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 2,6 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 2,7 μm , de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 2,8 μm , de manière plus préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 2,9 μm , de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 3,0 μm ou Dv10 supérieure ou égale à 3,1 μm , avantageusement supérieure ou égale à 3,2 μm , de préférence supérieure ou égale à 3,3 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 3,4 μm , en particulier supérieure ou égale à 3,5 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 3,6 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 3,7 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 3,8 μm , de manière préférentiellement supérieure ou égale à 3,9 μm , de manière plus préférentiellement supérieure ou égale à 4,0 μm ; et inférieure ou égale à 12 μm , avantageusement inférieure ou égale à 11 μm , de préférence inférieure ou égale à 10 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 9 μm , en particulier inférieure ou égale à 8 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 7 μm ;
- Dv90 inférieure ou égale à 50 μm , avantageusement inférieure à ou égale 48 μm , de préférence inférieure ou égale à 46 μm , plus préférentiellement inférieure ou égale à 44 μm , en particulier inférieure ou égale à 42 μm , plus particulièrement inférieure ou égale à 40 μm , de manière privilégiée inférieure ou égale à 38 μm , de manière avantageusement privilégiée inférieure ou égale à 36 μm , de manière préférentiellement privilégiée inférieure ou égale à 34 μm , de manière particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 32 μm , de manière plus particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 30 μm ; et supérieure ou égale à 1 μm , avantageusement supérieure ou égale à 2 μm , de préférence supérieure ou égale à 3 μm , plus préférentiellement supérieure ou égale à 4 μm , en particulier supérieure ou égale à 5 μm , plus particulièrement supérieure ou égale à 6 μm , de manière privilégiée supérieure ou égale à 7 μm , de manière avantageusement privilégiée supérieure ou égale à 8 μm , de manière préférentiellement privilégiée supérieure ou égale à 9 μm , de manière particulièrement privilégiée supérieure ou égale à 10 μm .

Séparateur

- [0085] Ladite composition selon la présente invention peut être utilisée comme un des matériaux servant à la préparation d'un séparateur dans un dispositif électrochimique. Ladite composition est de préférence utilisée dans le revêtement pour séparateur. En plus de ladite composition, le revêtement pour séparateur peut contenir des particules inorganiques qui servent à former des micropores dans le revêtement (les interstices entre particules inorganiques). L'ajout de particules inorganiques peut contribuer

également à la résistance à la chaleur ou améliorer la mouillabilité. Selon un mode de réalisation, ledit revêtement comprend de 50 à 99 pour cent en poids de particules inorganiques, par rapport au poids du revêtement. Ces particules inorganiques doivent être électrochimiquement stables (non soumises à l'oxydation et/ou à la réduction dans la gamme des tensions utilisées). En outre, les matériaux inorganiques pulvérulents ont de préférence une conductivité ionique élevée. Les matériaux de faible densité sont préférés aux matériaux de densité plus élevée, car le poids de la batterie produite peut être réduit. La constante diélectrique est de préférence égale ou supérieure à 5. Selon un mode de réalisation, lesdites particules inorganiques sont choisies dans le groupe consistant en : BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_y\text{O}_3$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$), $\text{PbMg}_3\text{Nb}_2/3$, PbTiO_3 , hafnie (HfO (HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , Y_2O_3 , bohémite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), Al_2O_3 , TiO_2 , SiC , ZrO_2 , silicate de bore, BaSO_4 , nano-argiles, ou leurs mélanges. Dans ce cas, le rapport des solides du polymère **P1**, et optionnellement **P2** et **P3**, aux particules inorganiques est de 0,5 à 40 parties en poids de solides de la composition totale pour 60 à 99,5 parties en poids de particules inorganiques. Avantagusement, le rapport des solides du polymère **P1**, et optionnellement **P2** et **P3**, aux particules inorganiques est de 0,5 à 35 pour 65 à 99,5 parties en poids de particules inorganiques. De préférence, le rapport des solides du polymère **P1**, et optionnellement **P2** et **P3**, aux particules inorganiques est de 0,5 à 30 pour 70 à 99,5 parties en poids de particules inorganiques. Le revêtement pour séparateur peut éventuellement comprendre de 0 à 15 % en poids sur la base du polymère, et de préférence 0,1 à 10 % en poids d'additifs, choisis parmi les épaississants, les agents d'ajustement du pH, les agents anti-sédimentation, les tensioactifs, les agents mouillants, les charges, les agents anti-mousse et les promoteurs d'adhésion fugitive ou non. Les charges mentionnées ici dans les additifs sont différentes des particules inorganiques mentionnées ci-dessus.

[0086] Ledit séparateur selon la présente invention comprend un revêtement, tel que décrit ci-dessus, éventuellement disposé sur l'une ou les deux faces d'un support poreux. Dans ce cas, le revêtement est utilisé pour enrober le support du séparateur, sur au moins une face, sous forme d'une monocouche ou de multicouches. Il n'y a pas de limitation particulière dans le choix du support qui est revêtu du revêtement de l'invention, tant qu'il s'agit d'un substrat poreux ayant des pores. Ledit support peut comprendre une seule couche ou plusieurs couches distinctes. Lorsqu'il comprend plusieurs couches, le revêtement tel que décrit dans la présente invention est disposé sur la face externe du support, c'est-à-dire sur la face qui sera en premier en contact avec la composition électrolytique utilisée dans la batterie. Avantagusement, l'application du revêtement sur le support se fait en voie aqueuse ou en voie solvant. Le substrat poreux peut prendre la forme d'une membrane ou d'un tissu fibreux.

Lorsque le substrat poreux est fibreux, il peut s'agir d'un voile non tissé formant un voile poreux, tel qu'un voile obtenu par filature directe ou fusion-soufflage (de type « spunbond » ou « melt blown ») ou electro-spinning. Des exemples de substrats poreux utiles dans l'invention en tant que support comprennent, sans s'y limiter : les polyoléfines, le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate, le polyester, le polyacétal, le polyamide, le polycarbonate, le polyimide, la polyétheréthercétone, la polyéther sulfone, le poly(oxyde de phénylène), le poly(sulfure de phénylène), le polyéthylène naphthalène ou leurs mélanges. Cependant, d'autres plastiques techniques résistants à la chaleur peuvent être utilisés sans limitation particulière. Des matériaux non tissés en matériaux naturels et synthétiques peuvent également être utilisés comme substrat du séparateur. Le substrat poreux a généralement une épaisseur de 1 à 50 μm , et sont typiquement des membranes obtenues par extrusion et étirage (procédés humides ou à sec) ou coulées de non-tissés. Le substrat poreux a de préférence une porosité comprise entre 5% et 95%. La taille moyenne des pores (diamètre) est de préférence comprise entre 0,001 et 50 μm , plus préférablement entre 0,01 et 10 μm .

[0087] Selon un autre mode de réalisation, ledit séparateur comprend un support poreux tel que décrit ci-dessus sur lequel une première couche de particules inorganiques telles que définies dans la présente demande, est déposée. Sur ladite première couche, une seconde couche comprenant ladite composition selon la présente invention.

[0088] Selon un mode de réalisation alternatif, ledit séparateur ne comprend pas de support poreux. Dans ce cas, ledit séparateur est constitué du revêtement tel que décrit ci-dessus et comprenant ladite composition ; celui-ci est déposé directement sur la cathode ou sur l'anode du dispositif électrochimique. L'absence de support poreux permet de limiter les coûts de production du dispositif électrochimique et les dimensions de celui-ci. Dans ce cas, ledit revêtement remplace le support poreux. Dans ce mode de réalisation, ladite composition a de préférence une porosité de 5 à 95%. Le revêtement pour séparateur de l'invention présente un excellent compromis de propriétés pour l'application de revêtement pour séparateur : une bonne adhérence à sec et à l'état humide, une bonne résistance au(x) solvant(s) d'électrolyte caractérisée par une bonne intégrité conservée et un gonflement modéré.

Electrode

[0089] Ladite composition peut également être utilisée comme liant pour électrode, de préférence pour une cathode. L'électrode comprend ladite composition de la présente invention, un agent conducteur et un matériau actif.

[0090] Dans un mode de réalisation préféré, l'électrode possède la composition massique suivante :

[0091] a. 50 % à 99,9 % de matériau actif, préférablement 50 % à 99 %,

[0092] b. 25 % à 0 % d'agent conducteur, préférablement 25 % à 0,5 %,

- [0093] c. 25 % à 0,05 % de ladite composition selon l'invention, préférablement 25 % à 0,5 %,
- [0094] d. 0 % à 5 % d'au moins un additif choisi dans le groupe constitué par un plastifiant, un liquide ionique, un agent dispersant pour additif conducteur, et un agent auxiliaire d'écoulement ; la somme de tous ces pourcentages étant de 100 %.
- [0095] Les agents conducteurs dans l'électrode sont composés d'un ou plusieurs matériaux qui peuvent améliorer la conductivité. Certains exemples comprennent des noirs de carbone tels que le noir d'acétylène, le noir de Ketjen ; des fibres de carbone, telles qu'un nanotube de carbone, une nanofibre de carbone, une fibre de carbone par croissance en phase vapeur ; des poudres métalliques telles qu'une poudre SUS, et une poudre d'aluminium.
- [0096] Les matériaux actifs sont des matériaux qui sont capables de stocker et de libérer des ions lithium.
- [0097] Dans un mode de réalisation préféré, ladite électrode est une électrode négative. En particulier, pour une électrode négative, ledit matériau actif est choisi dans le groupe constitué par un alliage de lithium, un oxyde métallique, un matériau de carbone tel que le graphite ou du carbone dur, le silicium, un alliage de silicium et $\text{Li}_4\text{TiO}_{12}$. La forme du matériau actif d'électrode négative n'est pas particulièrement limitée mais est préférablement particulière.
- [0098] Dans un autre mode de réalisation préféré, ladite électrode est une électrode positive. Préférablement, pour une cathode, ledit matériau actif est choisi dans le groupe constitué par LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$, $\text{Li}(1+x)$, $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c$ (x représente un nombre réel de 0 ou plus, $a = 0,8, 0,6, 0,5$, ou $1/3$, $b = 0,1, 0,2, 0,3$, ou $1/3$, $c = 0,1, 0,2$, ou $1/3$), LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoMnO_4 , $\text{Li}_3\text{NiMn}_3\text{O}_3$, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, un spinelle Li Mn substitué par un élément différent possédant une composition représentée par $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{MyO}_4$, M représentant au moins un métal choisi parmi Al , Mg , Co , Fe , Ni , et Zn , x et y représentant indépendamment un nombre réel compris entre 0 et 2, titanate de lithium Li_xTiO_y – x et y représentant indépendamment un nombre réel compris entre 0 et 2, et un phosphate de métal et de lithium possédant une composition représentée par LiMPO_4 , M représentant Fe , Mn , Co , ou Ni . De plus, la surface de chacun des matériaux décrits ci-dessus peut être revêtue. Le matériau de revêtement n'est pas particulièrement limité tant qu'il possède une conductivité des ions lithium et contient un matériau capable d'être maintenu sous la forme d'une couche de revêtement sur la surface du matériau actif. Des exemples du matériau de revêtement comprennent LiNbO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, et Li_3PO_4 . La forme du matériau actif de cathode n'est pas particulièrement limitée mais est préférablement particulière.
- [0099] Ladite électrode peut être préparé par un procédé avec ou sans solvant. Ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- [0100] - mélange de la charge active, de ladite composition selon l'invention, de la charge conductrice et des éventuels additifs à l'aide d'un procédé qui permet d'obtenir une formulation d'électrode applicable sur un support métallique par un procédé sans solvant ou en présence d'un solvant;
- [0101] - dépôt de ladite formulation d'électrode sur le substrat métallique par un procédé sans solvant ou en présence d'un solvant pour obtenir une électrode de batterie Li-ion,
- [0102] - optionnellement une étape d'évaporation du solvant ; et
- [0103] - la consolidation de ladite électrode par un traitement thermique (application d'une température allant jusqu'à 50°C au-dessus de la température de fusion du polymère, sans pression mécanique), et/ou traitement thermo-mécanique tel que le calandrage ou la thermo-compression.
- [0104] On entend par procédé « sans solvant » un procédé qui ne nécessite pas d'étape d'évaporation de solvant résiduel en aval de l'étape de dépôt.
- [0105] Lorsqu'un solvant est utilisé, celui-ci peut être de l'eau ou un solvant organique, en particulier un solvant organique polaire ayant un moment dipolaire supérieur à 1,5 Debye. Par solvant organique, on peut citer de manière non limitative la N-méthyl pyrrolidone, diméthylformamide, diméthylacetamide, N,N-diméthylaminopropylamine, tétrahydrofuran, diméthyl sulfoxyde, acétone, méthyléthylcétone, cyclohexanone, gamma-butyrolactone et gamma-valérolactone.
- [0106] Comme procédés de mélange sans solvant des différents constituants de la formulation d'électrode, on peut citer sans être exhaustif: mélange par agitation, mélange par jet d'air, mélange à haut cisaillement, mélange par mélangeur en V, mélange par mélangeur de masse à vis, mélange par double cône, mélange par tambour, mélange conique, mélange par double bras en Z, mélange en lit fluidisé, mélange en mélangeur planétaire, mélange par mécano-fusion, mélange par extrusion, mélange par calandrage, mélange par broyage.
- [0107] Comme autre procédé de mélange, on peut citer des voies de mélange utilisant un liquide comme l'eau tel que le séchage par pulvérisation (co-atomisation ou « spray drying ») ou un procédé de pulvérisation d'un liquide contenant le liant et/ou la charge conductrice sur un lit de poudre fluidisée de la charge active.
- [0108] Les supports métalliques des électrodes sont généralement en aluminium pour la cathode et en cuivre pour l'anode. Les supports métalliques peuvent être traités en surface et avoir un primaire conducteur d'une épaisseur de 5µm ou plus. Les supports peuvent également être des tissés ou des non-tissés en fibre de carbone. La consolidation de ladite électrode se fait par un traitement thermique par passage dans un four, sous une lampe à rayonnement infra-rouge, dans une calandre avec rouleaux chauffés ou dans une presse à plateaux chauffants. Une autre alternative consiste en un procédé en deux étapes. Tout d'abord, l'électrode subit un traitement thermique dans

un four, sous une lampe à rayonnement infra-rouge ou au contact de plateaux chauffants sans pression. Puis une étape de compression à température ambiante ou à chaud est réalisée à l'aide d'une calandre ou d'une presse à plateaux. Cette étape permet d'ajuster la porosité de l'électrode et d'améliorer l'adhésion sur le substrat métallique.

Exemples

[0109] Trois échantillons de polymères A1, A2 et A3 ont été testés. Les trois polymères A1, A2 et A3 sont des copolymères du fluorure de vinylidène avec de l'hexafluoropropylène et comprenant un groupement fonctionnel acide carboxylique et présentant une viscosité à l'état fondu de 74,25 kP mesurée à 230°C et à une vitesse de cisaillement de 100 s⁻¹ mesurée selon la norme ASTM D3835. Dans les trois cas, la teneur en hexafluoropropylène est de 4,5% en poids. La distribution de taille des trois échantillons est reprise ci-dessous dans le tableau 1.

[0110] [Tableaux1]

	Dv99	Dv90	Dv10
A1 (invention)	25,5 µm	12,8 µm	3,1 µm
A2 (invention)	39,7 µm	23,5 µm	4,6 µm
A3 (comparatif)	90,0 µm	50,2 µm	9,2 µm

[0111] A partir de ces trois échantillons sous forme de poudre, on a préparé des revêtements pour séparateur selon le protocole ci-dessous. Pour chacun des revêtements, l'adhésion et la valeur de Gurley ont été mesurée et rapporté en fonction de la charge de copolymères utilisés (ci-dessous « loading ») pour préparer les séparateurs. Dans les essais effectués avec l'échantillon A1, la charge était de 1,2 g/m². Dans les essais effectués avec l'échantillon A2, la charge était de 1,6 g/m². Dans les essais effectués avec l'échantillon A3, la charge était de 2,8 g/m².

[0112] Préparation des compositions de poudre redispersée

[0113] Les échantillons sous forme de poudre (100g) et le dispersant (BYK-21486, 2g) sont ajoutés dans une solution de CMC (Nippon Paper F04HC, 4,5g dans 900g d'eau déionisée) puis la poudre est dispersée et éventuellement désagglomérée à l'aide d'un mélangeur Filmix opéré à 10m/s et 20°C pendant 1h. La dispersion est ensuite additionnée d'un liant (BYK-LPC-22346, 6g) et d'un agent de mouillage (BYK-LPX-20990, 1.8g), puis homogénéisée avec un agitateur magnétique à 1000 rpm pendant 20min.

[0114] Mesure de la distribution de taille des particules

[0115] Les diamètres spécifiques des particules D10, D90, D99 représentent des valeurs

moyennes volumiques du diamètre à 10%, 90%, 99% respectivement du volume cumulé dans la distribution granulométrique des particules, mesurées avec Microtrac S3500 bluewave et utilisant de l'eau comme milieu de dispersion. L'analyse peut se faire directement pour les compositions de poudre redispersée. Pour analyser la poudre, on suit le protocole suivant : 0.5g de poudre est placé dans un pot de 100mL avec 2mL de surfactant (10% Triton X-100) et 60mL d'eau déminéralisée. Le mélange est agité au barreau magnétique pendant 10 min à 200rpm puis pendant 5min dans la cuve à ultra-son. Le mélange est analysé avec un analyseur de taille de particules Microtrac S3500 bluewave en mode humide.

Coating du séparateur

- [0116] Cette formulation est ensuite appliquée sur un séparateur Celgard® C210 SP à l'aide d'un bar coateur équipé d'une racle d'ouverture 50 µm et à une vitesse de 30mm/s. Le séparateur enduit est séché à 60°C pendant 5min.

Grammage

- [0117] Le grammage de coating déposé est déterminé avec une balance de précision par pesée de disques de 24mm de diamètre découpés à l'emporte-pièce, par différence entre séparateur enduit et séparateur nu

Adhésion sèche

- [0118] Deux échantillons de séparateurs sont assemblés avec leur face enduite en contact à l'aide d'une presse à rouleau opérée à 90°C, 1.5MPa, 2.4m/min. Dans cet assemblage, on découpe une bande de 22.5cm dont une face est ensuite collée sur une plaque d'aluminium (3x10cm) avec un scotch double face. A une extrémité de l'échantillon, on décolle à la main la double couche de séparateurs sur environ 5mm. L'échantillon est installé dans le test de traction à 180° avec cette partie de séparateur décollé dans l'un des mors et la plaque d'aluminium dans l'autre mors. La force de pelage est mesurée à 50mm/min puis rapportée à la largeur d'échantillon et normalisée par le grammage de coating.

Mesure Gurley

- [0119] On mesure la perméabilité Gurley (densomètre Gurley 4110N avec auto-timer 4320EN) de chaque séparateur enduit, puis on soustrait la perméabilité du support (mesurée à 415sec/100cc) pour obtenir la valeur de perméabilité Gurley du coating, qui est ensuite normalisée par le grammage de coating.
- [0120] Les résultats sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous.

[0121] [Tableaux2]

	Adhésion/loading	Gurley (sec/100 ml) / loading
A1 (invention)	0,67	27,8
A2 (invention)	0,43	14,8
A3 (comparatif)	0,25	2,96

[0122] Comme le démontre les exemples ci-dessus, l'utilisation d'une composition selon la présente invention permet d'obtenir une meilleure adhésion tout en maintenant une conductivité ionique acceptable pour les applications visées. La sélection d'un polymère ayant une distribution de taille particulière telle que mentionnée dans la présente demande présente un avantage conséquent par rapport à un polymère dont la distribution de taille est trop élevée ou trop hétérogène.

Revendications

- [Revendication 1] Composition sous forme de poudre comprenant un polymère **P1** comprenant des unités monomériques issues d'un monomère **M0** étant le fluorure de vinylidène ou des unités monomériques issues d'un monomère **M2** de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ dans laquelle les substituants R^1 , R^2 et R^3 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H et C_1 - C_5 alkyle ; R est sélectionné parmi le groupe consistant en $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ ou $-OR'$ avec R' sélectionné parmi le groupe consistant en H et C_1 - C_{18} alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) $-OH$ ou un hétérocycle à cinq ou six chaînons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaîne cyclique ; ou un mélange desdites unités monomériques **M0** ou **M2** ; caractérisé en ce que ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules Dv_{99} inférieure ou égale à $89\text{ }\mu\text{m}$ et une distribution de taille de particules Dv_{10} supérieure ou égale à $2,0\text{ }\mu\text{m}$.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication précédente caractérisé en ce que ledit polymère **P1** est un homopolymère du fluorure de vinylidène ou un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues d'un monomère **M1** sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle, le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène, les trifluoropropènes, les tétrafluoropropènes, l'hexafluoroisobutylène, le perfluorobutyléthylène, les pentafluoropropènes, les perfluoroalkylvinyléthers le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène et le chlorotrifluoropropène ou un mélange de ceux-ci ; ou un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues d'un monomère **M2** tel que défini à la revendication précédente.
- [Revendication 3] Composition selon la revendication précédente caractérisé en ce que ledit monomère **M1** est l'hexafluoropropylène.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes 2 ou 3 caractérisé en ce que la teneur massique en ledit monomère **M1** dans ledit polymère **P1** est compris entre 0,5% et 15% sur base du poids total dudit polymère **P1** ou la teneur massique en ledit monomère **M2** dans ledit polymère **P1** est compris entre 0,01% et 10% sur base du poids total dudit polymère **P1**.

- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes 2 à 4 caractérisé en ce que la viscosité à l'état fondu dudit polymère **P1** est supérieure ou égale à 60 kP à 230°C et à une vitesse de cisaillement de 100 s⁻¹ mesurée selon la norme ASTM D3835.
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes 2 à 5 caractérisé en ce que ledit polymère **P1** comprend également un groupement fonctionnel sélectionné parmi le groupe consistant en acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, groupes époxy, amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, et phosphonique ; de préférence acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, hydroxyle, phosphorique et phosphonique.
- [Revendication 7] Composition selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit polymère **P1** contient des motifs monomériques issus d'un monomère **M2** sélectionné parmi le groupe consistant en l'acide acrylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de t-butyle, l'acrylate de n-dodécyle, l'acrylate d'amyle, l'acrylate d'isoamyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylamide de diacétone, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate d'hydroxybutyle, l'acide acrylique de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de t-butyle, le méthacrylate de n-dodécyle, le méthacrylate d'amyle, le méthacrylate d'isoamyle, le méthacrylate d'hexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de n-octyle, le méthacrylate d'ureido et les mélanges de ceux-ci.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit polymère **P1** a une distribution de taille de particules Dv90 inférieure ou égale à 50 µm.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit polymère **P1** est dépourvu de fluorosurfactants.
- [Revendication 10] Séparateur pour dispositif électrochimique choisi dans le groupe : Li-ion, condensateur, condensateur électrique à double couche, et assemblage membrane électrode (AME) pour pile à combustible, ledit séparateur comprenant un support poreux et ladite composition selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 9.

- [Revendication 11] Batterie secondaire Li-ion comprenant une anode, une cathode et un séparateur, dans laquelle ledit séparateur est selon la revendication précédente.
- [Revendication 12] Liant pour batterie Li-ion comprenant ladite composition selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 9.
- [Revendication 13] Electrode pour batterie lithium-ion comportant un collecteur métallique dont au moins une face est recouverte d'une couche de substrat contenant une substance active et un liant, caractérisé en ce que ledit liant est selon la revendication précédente.
- [Revendication 14] Batterie secondaire Li-ion comprenant une anode, une cathode et un séparateur, dans laquelle l'anode ou la cathode est une électrode selon la revendication précédente.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

 établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement
national
 FA 919371
FR 2304441

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	US 2023/075186 A1 (HENRY JAMES J [US] ET AL) 9 mars 2023 (2023-03-09) * alinéas [0002], [0089] - [0105], [0111], [0129] * * exemples 1,7; tableau 1 * -----	1-4,8,9	C08J 7/044 C08L 27/08 C08L 27/18 C08L 27/20 C08L 33/12 H01M 4/02
X	WO 2022/140149 A1 (ARKEMA INC [US]) 30 juin 2022 (2022-06-30) * alinéas [0034] - [0047]; exemple 2 * -----	1,2,8,9	
X	CN 107 474 653 A (LICHANG TECH GANZHOU CO LTD) 15 décembre 2017 (2017-12-15) * "embodiment"1 * -----	1,2,8	
X	CN 115 275 524 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO LTD) 1 novembre 2022 (2022-11-01) * alinéas [0001], [0109] - [0133] * * exemple 2; tableau 1 * -----	1,7-12	
X	US 2019/144586 A1 (ISHII TAKUYA [JP] ET AL) 16 mai 2019 (2019-05-16) * alinéas [0001], [0009] - [0094], [0205] - [0225] * * exemple comparatif 3; tableau 1 * -----	1,7-9, 12-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M C08F C09D
A	US 2020/407543 A1 (AMIN-SANAYEI RAMIN [US] ET AL) 31 décembre 2020 (2020-12-31) * alinéas [0001], [0009] - [0014], [0031] - [0074], [0094] - [0116] * * exemples * -----	1-14	
A	EP 3 168 900 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS IT [IT]) 17 mai 2017 (2017-05-17) * alinéas [0001], [0009] - [0012], [0039] - [0085], [0096] - [0101]; tableaux 3,4 * -----	1-14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 novembre 2023		Dessemond, C	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2304441 FA 919371**

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 **23-11-2023**
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
US 2023075186 A1		09-03-2023	CN 115151421 A	04-10-2022
			EP 4106995 A1	28-12-2022
			JP 2023515924 A	17-04-2023
			US 2023075186 A1	09-03-2023
			WO 2021168181 A1	26-08-2021

WO 2022140149 A1		30-06-2022	CN 116615495 A	18-08-2023
			EP 4267391 A1	01-11-2023
			KR 20230125234 A	29-08-2023
			WO 2022140149 A1	30-06-2022

CN 107474653 A		15-12-2017	AUCUN	

CN 115275524 A		01-11-2022	AUCUN	

US 2019144586 A1		16-05-2019	CN 109075345 A	21-12-2018
			EP 3457477 A1	20-03-2019
			HU E060505 T2	28-03-2023
			JP 6935796 B2	15-09-2021
			JP WO2017195784 A1	14-03-2019
			KR 20190007419 A	22-01-2019
			PL 3457477 T3	02-01-2023
			US 2019144586 A1	16-05-2019
			WO 2017195784 A1	16-11-2017

US 2020407543 A1		31-12-2020	CN 112055883 A	08-12-2020
			EP 3759726 A2	06-01-2021
			JP 2021516423 A	01-07-2021
			KR 20200128550 A	13-11-2020
			US 2020407543 A1	31-12-2020
			WO 2019169217 A2	06-09-2019

EP 3168900 A1		17-05-2017	AUCUN	
