(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
30 novembre 2023 (30.11.2023)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/227846 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 50/431* (2021.01)
H01M 10/056 (2010.01) *H01M 50/446* (2021.01)
H01M 50/42 (2021.01) *H01M 50/449* (2021.01)
H01M 50/426 (2021.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2023/050727

(22) Date de dépôt international :
23 mai 2023 (23.05.2023)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2204963 24 mai 2022 (24.05.2022) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeurs : **BICHON, Marie** ; ARKEMA FRANCE - CRRA, Rue Henri Moissan, CS 42063, 69491 PIERRE-BENITE CEDEX (FR). **BEAUME, François** ; ARKEMA FRANCE - CRRA, Rue Henri Moissan, CS 42063, 69491 PIERRE-BENITE CEDEX (FR). **HUZAR-EA, Marie** ; ARKEMA FRANCE, 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

(74) Mandataire : **LECA, François** ; 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(54) **Title:** ELECTROCHEMICAL DEVICE COMPRISING A SEPARATOR CONTAINING PVDF AND A HIGH-VISCOSITY OR HIGH-POLARITY ELECTROLYTIC COMPOSITION

(54) **Titre :** DISPOSITIF ÉLECTROCHIMIQUE COMPRENANT UN SÉPARATEUR CONTENANT DU PVDF ET UNE COMPOSITION ÉLECTROLYTIQUE À VISCOSITÉ ÉLEVÉE OU À HAUTE POLARITÉ

(57) **Abstract:** The present invention relates to an electrochemical device comprising a separator and an electrolytic composition, characterised in that said separator comprises at least one coating comprising a polymer resin comprising vinylidene fluoride monomer units and monomer units of the formula $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$, wherein the substituents R^1, R^2 and R^3 are independently selected from the group consisting of H and a C_1- C_5 alkyl; R is selected from the group consisting of $–NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ or – OR' where R' is selected from the group consisting of H and a C_1-C_{18} alkyl optionally substituted by one or more –OH groups or a five- or six-membered heterocycle comprising at least one nitrogen atom in its cyclic chain, and said electrolytic composition comprises a solvent and a lithium salt; said electrolytic composition having a viscosity greater than 2 cP measured at 20°C and with a shear of 20s-1 or said solvent having a dipole moment greater than 2 Debye at 25°C.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne un dispositif électrochimique comprenant un séparateur et une composition électrolytique, caractérisé en ce que ledit séparateur comprend au moins un revêtement comprenant une résine polymère comprenant des motifs monomériques du fluorure de vinylidène et des motifs monomériques 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 chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique, et ladite composition électrolytique comprend un solvant et un sel de lithium; ladite composition électrolytique ayant une viscosité supérieure à 2 cP mesurée à 20°C et avec un cisaillement de 20s-1 ou ledit solvant ayant un moment dipolaire supérieur à 2 Debye à 25°C.

WO 2023/227846 A1

Dispositif électrochimique comprenant un séparateur contenant du PVDF et une composition électrolytique à viscosité élevée ou à haute polarité

Domaine technique

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 un dispositif électrochimique comprenant un séparateur spécifiquement adapté aux électrolytes à viscosité élevée ou à haute polarité.

Arrière-plan technologique de la présente invention

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 tenue mécanique et en température suffisante, une bonne résistance électrochimique aux voltages auxquels ils sont exposés, une affinité optimale pour l'électrolyte et plus généralement permettre une excellente conductivité ionique. 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. En présence de l'électrolyte, utilisé dans les dispositifs électrochimiques, le séparateur doit présenter une bonne mouillabilité pour permettre une bonne efficacité dudit dispositif. Cependant, les séparateurs à base de polyoléfines telles que le polypropylène ou le polyéthylène présentent une faible mouillabilité en présence d'électrolyte à viscosité élevée ou en présence d'électrolyte à haute polarité. Le dispositif électrochimique est alors pénalisé par une longue période d'induction pour atteindre ses performances

initiales (impact négatif sur la construction des cellules et sa productivité), puis plus généralement montre de mauvaises performances tant en charge qu'en décharge.

Le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et ses dérivés présentent un intérêt comme revêtement de séparateur en polyolefine, 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.

Le document EP 2 528 141 décrit un séparateur pour batterie secondaire comprenant un substrat poreux, une couche adhésive et d'un électrolyte polaire. Il a été constaté que la mouillabilité du séparateur en présence d'un électrolyte polaire n'était pas suffisante.

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, la conductivité ionique et la stabilité à la chaleur tout en présentant une bonne mouillabilité vis-à-vis d'électrolytes à viscosité élevée ou d'électrolytes à haute polarité.

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 favoriser la mouillabilité vis-à-vis d'électrolytes à viscosité élevée ou d'électrolytes à haute polarité.

Résumé de l'invention

La présente invention fournit un dispositif électrochimique comprenant un séparateur et une composition électrolytique, caractérisé en ce que :

i) ledit séparateur comprend au moins un revêtement comprenant une résine polymère comprenant des motifs monomériques du fluorure de vinylidène et des motifs monomériques 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 chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique, et

ii) ladite composition électrolytique comprend un solvant et un sel de lithium ; ladite composition électrolytique ayant une viscosité supérieure à 2 cP mesurée à 20°C et avec un cisaillement de $20s^{-1}$ ou ledit solvant ayant un moment dipolaire supérieur à 2 Debye à 25°C.

L'utilisation d'un revêtement spécifique à base d'une résine polymère fluoré-acrylique permet la mise en œuvre d'un dispositif électrochimique efficace et performant lorsque la composition électrolytique utilisée présente une viscosité élevée ou une haute polarité. Ces performances, notamment en terme de mouillabilité, sont très recherchées. En effet, la bonne mouillabilité observée permet de réduire le temps nécessaire pour aboutir à une répartition uniforme de l'électrolyte visqueux ou hautement polaire au sein du séparateur et donc au sein d'une batterie lithium-ion. L'amélioration de la mouillabilité permet également d'augmenter les cadences de remplissage des batteries. Cette répartition uniforme des compositions électrolytiques visqueuses ou hautement polaires n'est pas observée ou difficilement atteignable lorsque le séparateur est à base de polyoléfines ou de polymère fluoré sans composante acrylate ou acrylique.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition électrolytique a une viscosité supérieure à 5 cP, de préférence supérieure à 10 cP, en particulier supérieure à 15 cP mesurée à 20°C et avec un cisaillement de 20 s^{-1}.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition électrolytique a une viscosité inférieure à 1000 cP mesurée à 20°C et avec un cisaillement de 20 s^{-1}.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit solvant a un moment dipolaire supérieur à 2,5 Debye, de préférence supérieur à 3,0 Debye, plus préférentiellement supérieur à 3,5 Debye, en particulier supérieur à 4,0 Debye à 25°C.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite résine polymère est un copolymère comprenant des motifs monomériques du fluorure de vinylidène et des motifs monomériques de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ ou ladite résine polymère est un mélange entre un polymère fluoré comprenant des motifs monomériques du fluorure de vinylidène et un polymère acrylique comprenant des motifs monomériques 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 chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite résine polymère est un mélange entre un polymère fluoré comprenant des motifs monomériques du fluorure de vinylidène et un polymère acrylique comprenant des motifs monomériques 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 ou un hétérocycle à cinq ou six chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique ; et ledit polymère fluoré est sélectionné dans le groupe des homopolymères de fluorure de polyvinylidène et des copolymères à base de fluorure de polyvinylidène et d'au moins un comonomère compatible avec le fluorure de vinylidène.

Selon un mode de réalisation préféré, lesdits comonomères sont choisi parmi : le fluorure de vinyle, le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène, les trifluoropropènes, les tétrafluoropropènes, l'hexafluoroisobutylène, le perfluorobutyléthylène, les pentafluoropropènes, les perfluoroalkylvinyléthers le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroethylène, le chlorotrifluoroéthylène, le chlorotrifluoropropène et l'éthylène.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère fluoré est un copolymère de fluorure de polyvinylidène-hexafluoropropylène ayant un pourcentage en poids d'unités monomères d'hexafluoropropylène de 2 à 25 %, de préférence de 4 à 15 % en poids par rapport au poids du copolymère.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère fluoré comprend des unités monomères portant au moins l'une des fonctions suivantes: 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.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère acrylique contient un monomère choisi dans le groupe constitué par 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, l'acrylate d'hydroxybutyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, l'acide méthyl acrylique, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'ureido et leurs combinaisons.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit revêtement comprend des particules inorganiques choisies dans le groupe consistant en : $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$, $Pb_{1-x}La_xZr_yO_3$ ($0<x<1$, $0<y<1$), $PBMg_3Nb_{2/3})_3$,$PbTiO_3$, hafnie (HfO (HfO_2), $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, Y_2O_3, bohémite (y-$AlO(OH)$), Al_2O_3, TiO_2, SiC, ZrO_2, silicate de bore, $BaSO_4$, nano-argiles, ou leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit dispositif est sélectionné parmi le groupe consistant en une batterie Li-ion, un condensateur, un condensateur électrique à double couche, et un assemblage membrane-électrode (AME) pour pile à combustible ; de préférence une batterie Li-ion.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit dispositif est une batterie secondaire Li-ion et comprend également une anode et une cathode.

Description détaillée de la présente invention

La présente invention concerne un dispositif électrochimique. Ledit dispositif électrochimique comprend notamment un séparateur et une composition électrolytique qui sont décrits plus en détails ci-dessous. Outre ces deux constituants, ledit dispositif électrochimique comprend une anode et une cathode. Ledit séparateur selon la présente invention est disposé entre l'anode et la cathode dudit dispositif électrochimique. De préférence, le dispositif électrochimique est sélectionné parmi le groupe consistant en une batterie Li-ion, un condensateur, un condensateur électrique à double couche, et un assemblage membrane-électrode (AME) pour pile à combustible. De préférence, ledit dispositif électrochimique est une batterie secondaire Li-ion.

Séparateur

L'invention concerne un dispositif électrochimique comprenant un séparateur comprenant au moins un revêtement. Ledit revêtement contient une résine polymère comprenant des motifs monomériques du fluorure de vinylidène et des motifs monomériques 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 chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique. Ladite résine polymère comprend ainsi une partie fluorée et une partie acrylique. Ladite résine peut être sous la forme d'un mélange entre un polymère fluoré et un polymère acrylique ou sous la forme d'un copolymère d'unités monomériques fluorées et d'unités monomériques acryliques.

De préférence, ladite résine polymère est présente sous forme non-réticulée dans le revêtement pour séparateur. Ladite résine polymère peut être linéaire ou branchée.

Selon diverses réalisations, ledit revêtement comprend les caractères suivants, le cas échéant combinés. Les teneurs indiquées sont exprimées en poids, sauf si indiqué autrement. Pour toutes les gammes indiquées, les bornes sont comprises, sauf si indiqué autrement.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite résine polymère est un copolymère comprenant des motifs monomériques du fluorure de vinylidène et des motifs monomériques de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$. Ledit copolymère est décrit plus en détails ci-dessous.

Selon un autre mode de réalisation, ladite résine polymère est un mélange entre un polymère fluoré comprenant des motifs monomériques du fluorure de vinylidène et un polymère acrylique comprenant des motifs monomériques 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 chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique. Le polymère fluoré et le polymère acrylique sont décrits ci-dessous.

i) <u>Polymère fluoré</u>

Ledit polymère fluoré est à base d'un monomère de difluorure de vinylidène et est désigné génériquement par l'abréviation PVDF.

Selon un mode de réalisation, le polymère fluoré est le poly(fluorure de vinylidène) homopolymère.

Selon un autre mode de réalisation, le polymère fluoré est un copolymère du difluorure de vinylidène avec au moins un comonomère compatible avec le difluorure de vinylidène. Les comonomères compatibles avec le difluorure de vinylidène peuvent être halogénés (fluorés, chlorés ou bromés) ou non-halogénés. Des exemples de comonomères fluorés appropriés sont : le fluorure de vinyle, le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène, les trifluoropropènes et notamment le 3,3,3-trifluoropropène, les tétrafluoropropènes et notamment le 2,3,3,3-tétrafluoropropène ou le 1,3,3,3-tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, le perfluorobutyléthylène, les pentafluoropropènes et notamment le 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ou le 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, les perfluoroalkylvinyléthers et notamment ceux de formule

générale Rf-O-CF-CF2, Rf étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4 (des exemples préférés étant le perfluoropropylvinyléther et le perfluorométhylvinyléther).

Le comonomère fluoré peut comporter un atome de chlore ou de brome. Il peut en particulier être choisi parmi le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroethylène, le chlorotrifluoroéthylène et le chlorotrifluoropropène. Le chlorofluoroéthylène peut désigner soit le 1-chloro-1-fluoroéthylène, soit le 1-chloro-2-fluoroéthylène. L'isomère 1-chloro-1-fluoroéthylène est préféré. Le chlorotrifluoropropène est de préférence le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène ou le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

Le copolymère de VDF peut aussi comprendre des monomères non halogénés tels que l'éthylène, et/ou des comonomères acryliques ou méthacryliques.

Le polymère fluoré contient de préférence au moins 50 % en moles difluorure de vinylidène.

Selon un mode de réalisation, le polymère fluoré est un copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP)) (P(VDF-HFP)), ayant un pourcentage en poids d'unités monomères d'hexafluoropropylène de 2 à 30%, avantageusement de 2 à 25%, de préférence de 2 à 20 %, de préférence de 4 à 15 % en poids par rapport au poids du copolymère.

Selon un mode de réalisation, le polymère fluoré est un copolymère de fluorure de vinylidène et de tétrafluoroéthylène (TFE).

Selon un mode de réalisation, le polymère fluoré est un copolymère de fluorure de vinylidène et de chlorotrifluoroéthylène (CTFE).

Selon un mode de réalisation, le polymère fluoré est un terpolymère de VDF-TFE-HFP.

Selon un mode de réalisation, le polymère fluoré est un terpolymère VDF-TrFE-TFE (TrFE étant le trifluoroéthylène). Dans ces terpolymères, la teneur massique en VDF est d'au moins 10%, les comonomères étant présents en proportions variables.

Selon un mode de réalisation, le polymère fluoré comprend des unités monomères portant au moins l'une des fonctions suivantes: acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, groupes époxy (tel que le glycidyle), amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, phosphonique. La fonction est introduite par une

réaction chimique qui peut être du greffage, ou une copolymérisation du monomère fluoré avec un monomère portant au moins un desdits groupes fonctionnels et une fonction vinylique capable de copolymériser avec le monomère fluoré, selon des techniques bien connues par l'homme du métier.

Selon un mode de réalisation, le groupement fonctionnel est porteur d'une fonction acide carboxylique qui est un groupe de type acide (méth)acrylique choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate et hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate.

Selon un mode de réalisation, les unités portant la fonction acide carboxylique comprennent en outre un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le soufre, l'azote et le phosphore.

Selon un mode de réalisation, la fonctionnalité est introduite par l'intermédiaire de l'agent de transfert utilisé lors du procédé de synthèse. L'agent de transfert est 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.

La teneur en groupes fonctionnels dudit polymère fluoré 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.

Plus particulièrement, l'agent de transfert porteur de la fonctionnalité est incorporé audit polymère fluoré en bout de chaine. Ainsi, ledit polymère fluoré peut comprendre des groupements terminaux constitués dudit agent de transfert. En particulier, l'agent de transfert est un polymère de masse molaire inférieure ou égale à 20000 g/mol et porteur de groupes fonctionnels sélectionnés parmi le groupe consistant en acide carboxylique ou ester d'acide carboxylique.

Le polymère fluoré a de préférence un poids moléculaire élevé. Par poids moléculaire élevé, tel qu'utilisé ici, on entend un polymère fluoré ayant une viscosité à l'état fondu

supérieure à 100 Pa.s, de préférence supérieure à 500 Pa.s, plus préférablement supérieure à 1000 Pa.s, selon la méthode ASTM D-3835 mesurée à 232°C et 100 sec-1.

Selon un mode de réalisation, le polymère fluoré porteur de groupes fonctionnels peut se réticuler soit par auto-condensation de ses groupes fonctionnels, soit par réaction avec un catalyseur et/ou un agent de réticulation, tels que les résines mélamine, les résines époxy et similaires, ainsi que les agents de réticulation connus de faible poids moléculaire tels que les polyisocyanates di- ou supérieurs, les polyaziridines, les polycarbodiimides, les polyoxazolines, les dialdéhydes tels que le glyoxal, les acétoacétates, les malonates, les acétals, les thiols et les acrylates di- et trifonctionnels, les molécules époxy cycloaliphatiques, les organosilanes tels que les époxysilanes et les amino silanes, les carbamates, les diamines et les triamines, les agents chélateurs inorganiques tels que certains sels de zinc et de zirconium, les titanes, les glycouriles et d'autres aminoplastes. Dans certains cas, des groupes fonctionnels provenant d'autres ingrédients de polymérisation, tels que les tensioactifs, les initiateurs, les particules d'ensemencement, peuvent être impliqués dans la réaction de réticulation. Lorsque deux ou plusieurs groupes fonctionnels sont impliqués dans le processus de réticulation, les paires de groupes réactifs complémentaires sont, par exemple, hydroxyle-isocyanate, acide-époxy, amine-époxy, hydroxyle-mélamine, acétoacétate-acide. Les monomères d'acrylate et/ou de méthacrylate ne contenant pas de groupes fonctionnels capables d'entrer dans des réactions de réticulation après la polymérisation, doivent, de préférence, représenter 70 % ou plus en poids du mélange total de monomères, et plus préférablement, doivent être supérieurs à 90 % en poids. Selon un mode de réalisation, le polymère fluoré comprend un agent de réticulation choisi dans le groupe constitué par les isocyanates, les diamines, l'acide adipique, les dihydrazides et leurs combinaisons.

Selon certains modes de réalisation, le PVDF homopolymère et les copolymères de VDF sont composés de VDF biosourcé. Le terme « biosourcé » signifie « issu de la biomasse ». Ceci permet d'améliorer l'empreinte écologique du séparateur. Le VDF biosourcé peut être caractérisé par une teneur en carbone renouvelable, c'est-à-dire en carbone d'origine naturelle et provenant d'un biomatériau ou de la biomasse, d'au moins 1 %

atomique comme déterminé par la teneur en 14C selon la norme NF EN 16640. Le terme de « carbone renouvelable » indique que le carbone est d'origine naturelle et provient d'un biomatériau (ou de la biomasse), comme indiqué ci-après. Selon certains modes de réalisation, la teneur en bio-carbone du VDF peut être supérieure à 5%, de préférence supérieure à 10%, de préférence supérieure à 25%, de préférence supérieure ou égale à 33%, de préférence supérieure à 50%, de préférence supérieure ou égale à 66%, de préférence supérieure à 75%, de préférence supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95%, de préférence supérieure à 98%, de préférence supérieure à 99%, avantageusement égale à 100%.

Les polymères fluorés homopolymères et les copolymères de VDF utilisés dans l'invention peuvent être obtenus par des méthodes de polymérisation connues comme la polymérisation en émulsion ou en suspension.

Selon un mode de réalisation, ils sont préparés par un procédé de polymérisation en émulsion en l'absence d'agent tensioactif fluoré.

La polymérisation du PVDF aboutit à un latex ayant généralement une teneur en solides de 10 à 60 % en poids, de préférence de 10 à 50 %, et ayant une taille de particule moyenne en poids inférieure à 1 micromètre, de préférence inférieure à 1000 nm, de préférence inférieure à 800 nm, et plus préférablement inférieure à 600 nm. La taille moyenne en poids des particules est généralement d'au moins 20 nm, de préférence d'au moins 50 nm, et avantageusement la taille moyenne est comprise dans la gamme de 100 à 400 nm. Les particules de polymère peuvent former des agglomérats dont la taille moyenne en poids est de 1 à 30 micromètres, et de préférence de 2 à 20 micromètres. Les agglomérats peuvent se briser en particules discrètes pendant la formulation et l'application sur un substrat.

ii) <u>Polymère acrylique</u>

Comme mentionné ci-dessus, ledit polymère acrylique comprend des motifs monomériques 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 dix chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique. 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, deltalactame, 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 chaine alkyle par l'atome d'azote ou tout autre atomes formant l'hétérocycle. De préférence l'hétérocycle est 2-pyrrolidone, delta-lactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone.

De préférence, ledit polymère acrylique est à base d'un monomère d'acrylate d'alkyle 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 un hétérocycle à cinq ou dix chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique. De préférence, l'hétérocycle est tel que défini ci-dessus, en particulier l'hétérocycle est 2-pyrrolidone, deltalactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone.

Selon un mode de réalisation, 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, hydroxybutyle, hydroxypropyle, éthyle substitué par un groupement ureido, hydroxy éthyle, hydroxy propyle, hydroxy butyle.

En particulier, ledit polymère acrylique est à base d'un monomère d'acrylate d'alkyle de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ dans laquelle les substituants R^1 et R^2 sont H ; R^3 est H ou CH_3 ; 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, deltalactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone.

Ainsi l'acrylate d'alkyle peut être 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 methacrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate d'hydroxybutyle, l'acide acrylique de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'ureido. Parmi ceux-ci, les acrylates d'alkyle avec un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone sont préférés, et les acrylates d'alkyle avec un groupe alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone sont plus préférables. Ces composés peuvent être utilisés seuls ou en mélange de deux ou plusieurs.

Le terme « acrylate » comprend ici et les acrylates et les méthacrylates.

Le composé éthyléniquement insaturé facultatif copolymérisable avec l'acrylate d'alkyle et le méthacrylate d'alkyle comprend :

- (A) un composé alcényle contenant un groupe fonctionnel, et
- (B) un composé alcényle sans groupe fonctionnel.

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 mélange de monomères et que le composé alcényle sans groupe fonctionnel (B) soit utilisé dans une proportion inférieure à 30% en poids par rapport au poids du mélange de monomères.

Le polymère acrylique utilisé dans l'invention peut être obtenus par polymérisation du monomère d'acrylate d'alkyle selon des méthodes de polymérisation connues comme la polymérisation en émulsion ou en suspension.

iii) <u>Mélange d'un polymère fluoré et d'un polymère acrylique</u>

Ladite résine polymère peut être préparée selon différents procédés.

Selon un premier mode de réalisation, le polymère fluoré et le polymère acrylique sont obtenus par des méthodes de polymérisation connues comme la polymérisation en émulsion ou en suspension indépendamment l'un de l'autre. Les deux polymères sont ensuite mélangés à l'état de poudre ou de latex lors de la préparation d'une formulation aqueuse ou en présence d'un solvant organique destinée à la mise en œuvre du séparateur.

Alternativement, selon un autre mode de réalisation préféré, la résine polymère est synthétisée par polymérisation en émulsion de monomères acrylate/méthacrylate en

utilisant un latex dudit polymère fluoré comme semence, ce qui donne une composition polymère fluoré-acrylique dans laquelle au moins une partie du polymère fluoré et du polymère acrylique sont intimement mélangées.

La résine polymère fluoré-acrylique est une dispersion aqueuse obtenue par polymérisation en émulsion de 5 à 100, de préférence 5-95 parties en poids d'un mélange de monomères ayant au moins un monomère choisi dans le groupe constitué par les acrylates d'alkyle dont les groupes alkyle ont 1-18 atomes de carbone et les méthacrylates d'alkyle dont les groupes alkyle ont 1-18 atomes de carbone et éventuellement un composé éthyléniquement insaturé copolymérisable avec les acrylates d'alkyle et les méthacrylates d'alkyle, dans un milieu aqueux en présence de 100 parties en poids de particules d'un polymère de fluorure de vinylidène tel que défini ci-dessus. Les particules de PVDF servent de semence à la polymérisation des monomères acryliques. Les particules de PVDF peuvent être ajoutées dans n'importe quel état au système de polymérisation, tant qu'elles sont dispersées dans un milieu aqueux sous forme de particules. Comme le polymère de fluorure de vinylidène est généralement produit sous forme de dispersion aqueuse, il est pratique que la dispersion aqueuse telle que produite soit utilisée comme particules d'ensemencement. Les diamètres des particules de fluorure de vinylidène se situent dans la gamme de préférence de 0,04 à 2,9 micromètres. Dans un mode de réalisation préféré, le diamètre des particules de polymère est de préférence de 50 nm à 700 nm.

Le produit de la polymérisation est un latex qui peut être utilisé sous cette forme, généralement après filtration des sous-produits solides du processus de polymérisation. Pour l'utilisation sous forme de latex, le latex peut être stabilisé par l'addition d'un agent tensioactif, qui peut être identique ou différent de l'agent tensioactif présent pendant la polymérisation (le cas échéant). Ce tensioactif ajouté ultérieurement peut, par exemple, être un tensioactif ionique ou non ionique.

Les particules de PVDF utilisées comme semence peuvent avoir un caractère homogène ou hétérogène ou gradient entre le cœur et la surface des particules, en termes de composition (teneur en comonomère HFP, par exemple) et/ou de masse moléculaire.

Dans la résine polymère fluoré-acrylique, le rapport massique PVDF/polymère acrylique varie de 95/5 à 5/95, de préférence de 75/25 à 25/75, avantageusement de 60/40 à 40/60.

Dans la résine polymère fluoré-acrylique, le diamètre moyen des particules est de 0,05-3 µm, de préférence de 0,05-1 µm, plus préférentiellement de 0,1-1 µm. Selon ce mode de réalisation, la résine polymère fluoré-acrylique se caractérise par un mélange intime entre les chaînes de polymère fluoré et les chaînes de polymère acrylique dans au moins une partie de la particule.

iv) Copolymère VDF/AA

Alternativement, ladite résine polymère peut être un copolymère comprenant des unités monomériques fluorure de vinylidène et des unités monomériques (**A**) de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)OR$ 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_3 alkyle ; R est sélectionné parmi le groupe consistant en H et C_1-C_5 alkyle optionnellement substitué par au moins un groupement –OH.

De préférence, les unités monomériques **A** sont de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)OR$ 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 CH_3 ; R est sélectionné parmi le groupe consistant en H, hydroxypropyle et hydroxyéthyle ou un mélange de ceux-ci. Le terme hydroxypropyle correspond à $–CH_2CH(OH)CH_3$. Le terme hydroxyéthyle correspond à $–CH(CH_3)CH_2OH$.

De préférence, les unités monomériques **A** de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)OR$ sont repartis le long de la chaine polymère majoritairement formé par des unités monomériques de fluorure de vinylidène. Dans ce mode de réalisation, ladite résine polymère comprend au moins 0,01% en moles, avantageusement au moins 0,02% en moles, de préférence au moins 0,03% en moles, en particulier 0,04% en moles d'unités monomériques **A**. De préférence, ladite résine polymère comprend au plus 5% en moles, avantageusement au plus 4% en moles, de préférence au plus 2% en moles, en particulier au plus 1% en moles, plus particulièrement au plus 0,75% en moles d'unités monomériques **A**.

Dans ce mode de réalisation, ladite résine polymère peut également comprendre, en sus des unités monomériques fluorure de vinylidène et des unités monomériques **A**, des unités monomériques dérivées d'un ou plusieurs comonomères fluorés **B**. Ledit comonomère **B** est de préférence un comonomère insaturé éthylénique comprenant au moins un atome de fluor. Des exemples non limitatifs du comonomère **B** inclus : C2-C8 perfluoroléfines tel que le tétrafluoroéthylène ; perfluoroalkyleéthylène de formule CH2=CHR^1 dans laquelle R^1 est un C_2-C_6 perfluoroalkyle ; chloro- ou bromo- ou iodo C_2-C_6 fluorooléfine telle que le chlorotrifluoroéthylène ; perfluoroalkylevinyléthers de formule CF_2=CFOR^2 dans laquelle R^2 est C_1-C_6 perfluoroalkyle, C_1-C_{12} alkoxy, C_1-C_{12} perfluoroalkoxy ; perfluoroalkylvinylether de formule CF_2=CFOCF_2OR^3 dans laquelle R^3 est C_1-C_6 perfluoroalkyle ou C_1-C_6 perfluoroalkoxy ; perfluorooxyalkylvinylether de formule CF2=CFOR^4 dans laquelle R^4 est C_1-C_{12} alkyle, C_1-C_{12} perfluoroalkyle, C_1-C_{12} perfluoroether et R^4 est porteur d'un groupe acide carboxylique ou acide sulfonique ou un sel de ceux-ci.

v) <u>Particules inorganiques et additifs optionnels</u>

Le revêtement pour séparateur selon l'invention peut contenir en plus de ladite résine polymère décrite, 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 : BaTiO3, Pb(Zr,Ti)O3, Pb 1-x LaxZryO3 (0<x<1, 0<y<1), PBMg3Nb2/3)3,PbTiO3, hafnie (HfO (HfO2), SrTiO 3,

SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, Y_2O_3, bohémite (γ-AlO(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 aux particules inorganiques est de 0,5 à 40 parties en poids de solides de ladite résine polymère pour 60 à 99,5 parties en poids de particules inorganiques. Avantageusement, le rapport des solides du polymère 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 aux particules inorganiques est de 0,5 à 30 pour 70 à 99,5 parties en poids de particules inorganiques.

Le revêtement pour séparateur de l'invention 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.

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 d'un 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. Avantageusement, l'application du revêtement selon l'invention 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 naphtalène 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 humide 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.

Selon un mode de réalisation alternatif, ledit séparateur ne comprend pas de support poreux. Dans ce cas, ledit séparateur est constitué du revêtement selon la présente invention comprenant ladite résine polymère ; celui-ci est déposé directement sur la cathode ou sur l'anode dudit 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 résine polymère a de préférence une porosité de 5 à 95%. La taille moyenne des pores de ladite résine polymère est de préférence comprise entre 0,001 et 50 µm, plus préférablement entre 0,01 et 10 µm.

Selon un autre mode de réalisation alternatif, ledit séparateur ne comprend pas de support poreux et ledit séparateur est sous la forme d'un gel. Ledit séparateur est tel que décrit dans la présente demande. Ledit séparateur est mis sous forme d'un gel par les techniques usuelles telles que le solvent cast ou l'extrusion.

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, et une bonne perméabilité Gurley. Le revêtement pour séparateur de l'invention permet également d'améliorer la

mouillabilité du séparateur lorsque la composition électrolytique présente une viscosité élevée ou une haute polarité comme ceci est expliqué dans les exemples ci-dessous.

Composition électrolytique

Selon la présente invention, ledit dispositif électrochimique comprend une composition électrolytique. La composition électrolytique imprègne le séparateur pour permettre l'imprégnation des ions lithium au sein du dispositif. Comme mentionné ci-dessus, la composition électrolytique comprend un solvant et un sel de lithium. Le solvant peut être un des solvants mentionnés ci-dessous ou un mélange de ceux-ci. Selon un premier mode de réalisation, ledit solvant utilisé dans la composition électrolytique présente une haute polarité. Le terme polarité se rapporte au moment dipolaire à 25°C du solvant utilisé dans la composition électrolytique. Selon un autre mode de réalisation, la composition électrolytique présente une viscosité élevée. La viscosité est mesurée avec un viscosimètre Brookfield metek DV2T à 20°C et un cisaillement de 20 s^{-1}.

De préférence, ladite composition électrolytique a une viscosité supérieure à 2,0 cP mesurée selon la méthode décrite ci-dessus.

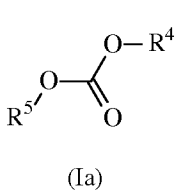
Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition électrolytique peut également avoir une viscosité supérieure à 3 cP, supérieure à 4 cP, supérieure à 5 cP, supérieure à 6 cP, supérieure à 7 cP, supérieure à 8 cP, supérieure à 9 cP, supérieure à 10 cP, supérieure à 11 cP, supérieure à 12 cP, supérieure à 13 cP, supérieure à 14 cP, supérieure à 15 cP, supérieure à 16 cP, supérieure à 17 cP, supérieure à 18 cP, supérieure à 19 cP, supérieure à 20 cP, supérieure à 21 cP, supérieure à 22 cP, supérieure à 23 cP, supérieure à 24 cP, supérieure à 25 cP, supérieure à 26 cP, supérieure à 27 cP, supérieure à 28 cP, supérieure à 29 cP ou supérieure à 30 cP.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition électrolytique peut également avoir une viscosité comprise entre 2 cP et 600 cP, avantageusement entre 5 et 500 cP, de préférence entre 10 et 450 cP, plus préférentiellement entre 15 et 400 cP, en particulier entre 20 et 350 cP, plus particulièrement entre 25 et 300cP, de manière privilégiée entre 25 et 250 cP, de manière avantageusement privilégiée entre 30 et 200 cP.

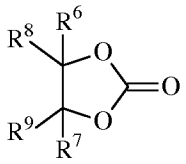
Le sel de lithium peut être présent dans la composition électrolytique à des concentrations très variables. Une concentration élevée en sel de lithium favorisera une viscosité élevée de la composition électrolytique. Par exemple, le sel de lithium peut être présent dans la composition électrolytique à une concentration comprise entre 0,01 et 20 mol.L^{-1}, avantageusement entre 0,01 et 15 mol.L^{-1}, de préférence entre 0,01 et 10 mol.L^{-1}. Une concentration élevée en sel de lithium dans ladite composition électrolytique favorisera les performances du dispositif électrochimique en terme de capacité.

De préférence, ladite composition électrolytique a une viscosité inférieure à 1000 cP mesurée selon la méthode décrite ci-dessus, avantageusement inférieure à 900 cP, de préférence inférieure à 800 cP, plus préférentiellement inférieure à 700 cP, en particulier inférieure à 600 cP.

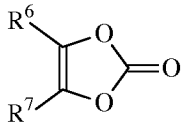
Par exemple, ledit solvant peut être de formule (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (Il), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It), (Iu), (Iv), (Iw), (Ix), (Iy) ou (Iz):



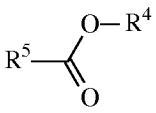
(Ia)



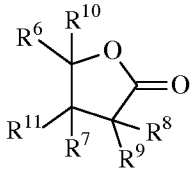
(Ib)



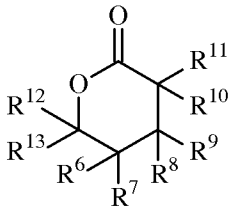
(Ic)



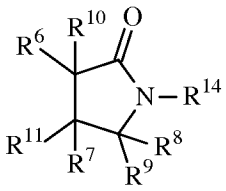
(Id)



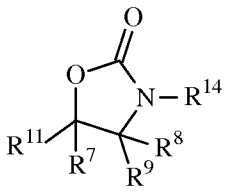
(Ie)



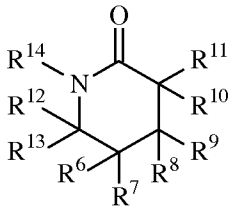
(If)



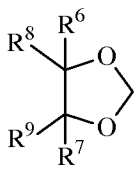
(Ig)



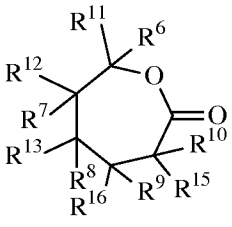
(Ih)



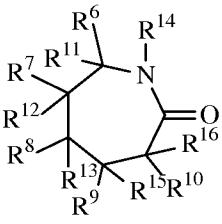
(Ii)



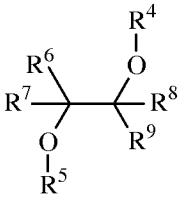
(Ij)



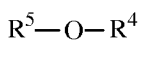
(Ik)



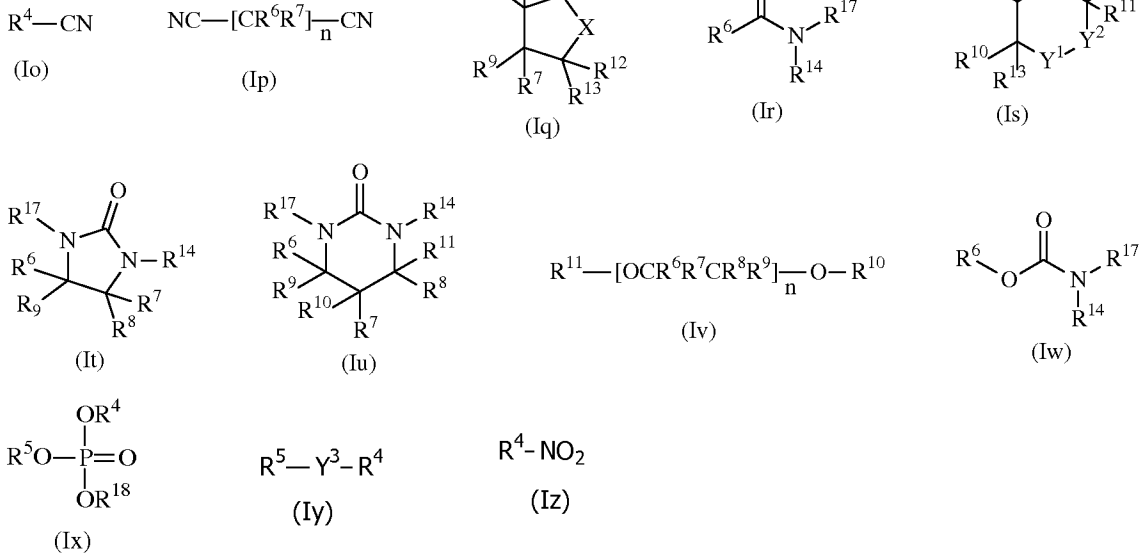
(Il)



(Im)



(In)



dans laquelle R^4, R^5 et R^{18} sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en C_1-C_{10} alkyle, C_2-C_5 alkényle, C_1-C_{10} perfluoroalkyle et C_6 aryle ;

R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{15} et R^{16} sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en H, C_1-C_{10} alkyle, C_2-C_5 alkényle, C_1-C_{10} perfluoroalkyle et C_6 aryle ;

n est un entier de 1 à 10, de préférence de 1 à 5 ;

X est O ou SO_2 ;

Y^1 et Y^2 sont sélectionnés parmi O ou CR^6R^7 avec R^6 et R^7 tels que définis ci-dessus à condition que Y_1 et Y_2 ne soient pas simultanément O ;

Y^3 est SO_2 ou S=O ;

R^{14} et R^{17} sont indépendamment l'un de l'autre sélectionnés parmi le groupe consistant en H, C_1-C_5 alkyle, C_2-C_5 alkényle, et C_6 aryle.

Dans la présente demande, les substituants alkyle et alkényle décrit en relation avec les formules de solvant ci-dessus sont optionnellement substitués par un ou plusieurs atomes de fluor, un groupement C_1-C_5 alkoxy, un groupement C_1-C_{10} perfluoroalkyle, un groupement phényle, un groupement fonctionnel CN, OH, NO_2 ou SO_2. Dans la présente demande, le substituant C_6 aryle décrit en relation avec les formules de solvant ci-dessus est optionnellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor, un groupement C_1-C_{10} alkyle, un groupement C_1-C_5 alkoxy ou un groupement C_1-C_{10} perfluoroalkyle.

Ledit solvant peut également être un éther couronne tel que par exemple, de manière non limitative, éther 18-couronne-6, éther 15-couronne-5, éther 12-couronne-4, éther dibenzo-18-couronne-6, éther dibenzo-24-couronne-8, éther dicyclohexano-18-couronne-6, éther dibenzo-12-couronne-4.

Plus préférentiellement, ledit solvant est de formule (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (Il), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It), (Iu), (Iv), (Iw), (Ix), (Iy) ou (Iz) dans laquelle

R^4, R^5 et R^{18} sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en C_1-C_5 alkyle, C_2-C_3 alkényle, C_1-C_5 perfluoroalkyle et C_6 aryle ;

R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{15} et R^{16} sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en H, C_1-C_5 alkyle, C_2-C_3 alkényle, C_1-C_5 perfluoroalkyle et C_6 aryle ;

n est un entier de 1 à 10, de préférence de 1 à 5 ;

X est O ou SO_2 ;

Y^1 et Y^2 sont sélectionnés parmi O ou CR^6R^7 avec R^6 et R^7 tels que définis ci-dessus à condition que Y_1 et Y_2 ne soient pas simultanément O ;

Y^3 est SO_2 ou S=O ;

R^{14} et R^{17} sont indépendamment l'un de l'autre sélectionnés parmi le groupe consistant en H, C_1-C_5 alkyle, C_2-C_3 alkényle, et C_6 aryle.

En particulier, ledit solvant est de formule (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (Il), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It), (Iu), (Iv), (Iw), (Ix) ou (Iy) dans laquelle

R^4, R^5 et R^{18} sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en C_1-C_3 alkyle, C_2-C_3 alkényle, C_1-C_3 perfluoroalkyle et C_6 aryle ;

R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{15}, R^{16}, sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en H, C_1-C_3 alkyle, C_2-C_3 alkényle, C_1-C_3 perfluoroalkyle et C_6 aryle ;

n est un entier de 1 à 10, de préférence de 1 à 5 ;

X est O ou SO_2 ;

Y^1 et Y^2 sont sélectionnés parmi O ou CR^6R^7 avec R^6 et R^7 tels que définis ci-dessus à condition que Y_1 et Y_2 ne soient pas simultanément O ;

Y^3 est SO_2 ou S=O ;

R^{14} et R^{17} sont indépendamment l'un de l'autre sélectionnés parmi le groupe consistant en H, C_1-C_3 alkyle, C_2-C_3 alkényle, et C_6 aryle.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Ia) dans laquelle R^4 et R^5 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en CH_3, CH_2F, CHF_2, C_2H_5, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, $CH_2CH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2F$, CH_2CHFCH_3, $CH_2CH_2CF_3$, $CH_2CF_2CHF_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$ et $CH(CH_3)_2$; de préférence R^4 est CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et R^5 est sélectionné parmi le groupe consistant en CH_3, CH_2F, CHF_2, C_2H_5, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, $CH_2CH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2F$, CH_2CHFCH_3, $CH_2CH_2CF_3$, $CH_2CF_2CHF_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, $CF_2CF_2CF_2CF_3$ et $CH(CH_3)_2$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Ib) dans laquelle R^6, R^7, R^8 et R^9 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; de préférence R^6, R^7 et R^8 sont H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et R^9 est sélectionné parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Ic) dans laquelle R^6 et R^7 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; de préférence R^6 est H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et R^7 est sélectionné parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Id) dans laquelle R^4 et R^5 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en CH_3, CH_2CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CF_3, CH_2OCH_3, $CH(CH_3)CH_2OCH_3$, $CH(CH_3)_2$, CF_3, CF_2CF_3,

$CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, $CHFCH_3$ et $CH_2CH_2CH_3$; de préférence R^4 est sélectionné parmi le groupe consistant en CH_2CH_2F, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et R^5 est sélectionné parmi le groupe consistant en CH_3, CH_2CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CF_3, CH_2OCH_3, $CH(CH_3)CH_2OCH_3$, $CH(CH_3)_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CHFCH_3$ et $CH_2CH_2CH_3$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Ie) dans laquelle R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} et R^{11} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; de préférence R^6, R^7 et R^8 sont H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et R^9, R^{10} et R^{11} sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (If) dans laquelle R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} et R^{13} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; de préférence R^6, R^8, R^{10} et R^{12} sont H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et R^7, R^9, R^{11} et R^{13} sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Ig) dans laquelle R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} et R^{11} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; R^{14} est H, CH_3, C_6H_5, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; de préférence R^6, R^7 et R^8 sont H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et R^9, R^{10} et R^{11} sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2,

CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; et R^{14} est H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et $CH=CH_2$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Ih) dans laquelle R^7, R^8, R^9 et R^{11} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; R^{14} est H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3et $CH=CH_2$; de préférence R^7 et R^8 sont H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et R^9 et R^{11} sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; et R^{14} est H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et $CH=CH_2$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Ii) dans laquelle R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} et R^{13} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; R^{14} est H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3et $CH=CH_2$; de préférence R^6, R^8, R^{10} et R^{12} sont H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et R^7, R^9, R^{11} et R^{13} sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; et R^{14} est H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et $CH=CH_2$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Ij) dans laquelle R^6, R^7, R^8 et R^9 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; de préférence R^6, R^7 et R^8 sont H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et R^9 est sélectionné parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Ik) dans laquelle R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{15} et R^{16} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi

le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$,CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; de préférence R^6, R^7, R^8, R^9 et R^{10} sont H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{15} et R^{16} sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (II) dans laquelle R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{15} et R^{16} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; R^{14} est H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3et $CH=CH_2$; de préférence R^6, R^7, R^8, R^9 et R^{10} sont H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{15} et R^{16} sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; et R^{14} est H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et $CH=CH_2$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Im) dans laquelle R^4 et R^5 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en CH_3, CH_2CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CH_2OCH_3, $CH(CH_3)CH_2OCH_3$, $CH(CH_3)_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CHFCH_3$ et $CH_2CH_2CH_3$; de préférence R^4 est sélectionné parmi le groupe consistant en CH_3, CH_2CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CH_2OCH_3, $CH(CH_3)CH_2OCH_3$, $CH(CH_3)_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CHFCH_3$ et $CH_2CH_2CH_3$ et R^5 est sélectionné parmi le groupe consistant en CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CH_2OCH_3, $CH(CH_3)CH_2OCH_3$, $CH(CH_3)_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, $CF_2CF_2CF_2CF_3$ et $CHFCH_3$; R^6, R^7, R^8 et R^9 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (In) dans laquelle R^4 et R^5 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en CH_3, CH_2CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, $CH(CH_3)_2$, CF_3CH_2, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CHFCH_3$ et $CH_2CH_2CH_3$; de préférence R^4 est sélectionné parmi le groupe consistant en CH_3, CH_2CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, $CH(CH_3)_2$, CF_3CH_2, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CHFCH_3$ et $CH_2CH_2CH_3$; et R^5 est sélectionné parmi le groupe consistant en CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CF_3CH_2, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, $CF_2CF_2CF_2CF_3$ et $CHFCH_3$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Io) dans laquelle R^4 est sélectionné parmi le groupe consistant en CH_3, CH_2CH_3, $CH_3OCH_2CH_2$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, C_6H_5, CF_3-C_6H_4, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, $CH(CH_3)_2$, CF_3CH_2, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CHFCH_3$ et $CH_2CH_2CH_3$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Ip) dans laquelle R^6 et R^7 sont indépendamment l'un de l'autre sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$ et $CH{=}CH_2$; de préférence R^6 et R^7 sont indépendamment l'un de l'autre sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, CH_2CH_3, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, et $CH{=}CH_2$; et n est un entier de 1 à 10, de préférence de 1 à 5.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Iq) dans laquelle R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} et R^{13} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$ et $CH{=}CH_2$; et X est O ou SO_2 ; de préférence R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} et R^{13} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, CH_2CH_3, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$ et $CH{=}CH_2$; et X est O ou SO_2.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Ir) dans laquelle R^6 est sélectionné parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; R^{14} et R^{17} sont sélectionnés indépendamment l'un de l'autre parmi le groupe consistant en H, CH_3, C_6H_5, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; de préférence R^6 est H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 et CH=CH; et R^{14} et R^{17} sont sélectionnés indépendamment l'un de l'autre parmi le groupe consistant en H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et $CH=CH_2$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Is) dans laquelle R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} et R^{13} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; de préférence R^8, R^{10} et R^{12} sont H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et R^9, R^{11} et R^{13} sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; et Y^1 et Y^2 sont sélectionnés parmi O ou CR^6R^7 à condition que Y_1 et Y_2 ne soient pas simultanément O avec R^6 et R^7 indépendamment l'un de l'autre sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; de préférence H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (It) dans laquelle R^6, R^7, R^8 et R^9 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; R^{14} et R^{17} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3et $CH=CH_2$; de préférence R^6 et R^8 sont indépendamment l'un de l'autre H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et R^7, R^9 sont indépendamment l'un de l'autre sélectionnés parmi le groupe consistant en H,

F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; et R^{14} et R^{17} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3et $CH=CH_2$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Iu) dans laquelle R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} et R^{11} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; R^{14} et R^{17} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3et $CH=CH_2$; de préférence R^6, R^8 et R^{10} sont indépendamment l'un de l'autre H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et R^7, R^9, R^{11} sont indépendamment l'un de l'autre sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; et R^{14} et R^{17} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3et $CH=CH_2$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Iv) dans laquelle R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} et R^{11} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, CH_2CH_3, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$ et $CH=CH_2$; de préférence R^6, R^7, R^8 et R^9 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, CH_2CH_3, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, et $CH=CH_2$; et n est un entier de 1 à 10, de préférence de 1 à 5.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Iw) dans laquelle R^6 est sélectionné parmi le groupe consistant en H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; R^{14} et R^{17} sont sélectionnés indépendamment l'un de l'autre parmi le groupe consistant en H, CH_3, C_6H_5, CH_2CH_3 et $CH=CH_2$; de préférence R^6 est H, F, CH_3, CH_2F, CHF_2, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, CH_2CH_3

et CH=CH; et R^{14} et R^{17} sont sélectionnés indépendamment l'un de l'autre parmi le groupe consistant en H, CH_3, C_6H_5, ou CH_2CH_3 et $CH=CH_2$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Ix) dans laquelle R^4, R^5 et R^{18} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en CH_3, CH_2F, CHF_2, C_2H_5, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, $CH_2CH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2F$, CH_2CHFCH_3, $CH_2CH_2CF_3$, $CH_2CF_2CHF_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$ et $CH(CH_3)_2$.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Iy) dans laquelle R^4 et R^5 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en CH_3, CH_2F, CHF_2, C_2H_5, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, $CH_2CH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2F$, CH_2CHFCH_3, $CH_2CH_2CF_3$, $CH_2CF_2CHF_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$ et $CH(CH_3)_2$; Y^3 est SO_2 ou S=O.

Plus particulièrement, ledit solvant peut être de formule (Iz) dans laquelle R^4 est sélectionné parmi le groupe consistant en CH_3, CH_2F, CHF_2, C_2H_5, CH_2CH_2F, CH_2CHF_2, CH_2CF_3, $CH_2CH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2F$, CH_2CHFCH_3, $CH_2CH_2CF_3$, $CH_2CF_2CHF_2$, CF_3, CF_2CF_3, $CF_2CF_2CF_3$, $CH(CF_3)_2$, C_6H_5, $CH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, $(CH_3)_2CHCH_2$, $CH_3CH_2CH(CH_3)$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$ et $CH(CH_3)_2$.

De manière non limitative, ledit solvant est par exemple sélectionné parmi le groupe consistant en propylène carbonate, éthylène carbonate, butylène carbonate, diméthyl carbonate, diéthylcarbonate, diméthoxyéthane, gamma-butyrolactone, 3-fluoro-gamma-butyrolactone, delta-valérolactone, gamma-valérolactone, epsilon-caprolactone, gamma-caprolactone, butyrolactame, valérolactame, N-méthyl-butyrolactame, N-méthyl-valérolactame, fluoroéthylène carbonate, fluoropropylène carbonate, monofluorométhyle méthyle carbonate, méthyle 2,2,2-trifluoroéthyl carbonate, trifluoroéthyle éthyl carbonate, bis(2,2,2-trifluoroethyl carbonate), propyle 2,2,2-trifluoroethyl carbonate, methylnonafluorobutyle éther, hexafluoroisopropyle méthyle éther, bis(2,2,2-trifluoroethyl)ether, méthyle nonafluorobutyle éther, éthyle nonafluorobutyl éther, méthyle isopropyle carbonate, éthyle isopropyle carbonate,

propyle éthyle carbonate, méthyle propyle carbonate, 1-fluoropropyl méthyle carbonate, 2-fluoropropyle méthyle carbonate, 1,1,1-trifluoropropyle méthyle carbonate, 1,1,1,2,2-pentafluoropropyl méthyle carbonate, 1,1,2,2-tétrafluoropropyle méthyle carbonate, 1,1,1-trifluoroéthyle méthyle carbonate, 1,1-difluoroéthyle méthyle carbonate, 1-fluoroéthyle méthyle carbonate, éthyle méthyle carbonate, diméthyle carbonate, diéthyle carbonate, méthyl fluorométhyle carbonate, 1-fluoroéthyle éthyle carbonate, 1,1-difluoroéthyle éthyle carbonate, 1,1,1-trifluoroéthyle éthyle carbonate, vinyl éthylène carbonate, vinylène carbonate, éthanoate d'éthyle, 1-fluoroéthanoate d'éthyle, 1,1-difluoroéthanoate d'éthyle, l'éthanoate de 1-fluoroéthyle, éthanoate de méthyle, éthanoate de 1-méthoxy isopropyle, propanoate de 1-fluoroéthyle, 2-fluoropropanoate d'éthyle, butanoate de méthyle, butanoate d'éthyle, méthoxyéthanoate de méthyle, N-méthyle-2-oxazolidinone, éthylène glycol diéthyl éther, tétrahydrofurane, 2-méthyltétrahydrofurane, 2,6-diméthyltétrahydrofurane, tétrahydropyrane, triéthylène glycol diméthyl éther, tétraéthylène glycol diméthyl éther, 1,4-dioxane, 1,3-dioxolane, carbonate de diméthyle, carbonate d'éthyle méthyle, carbonate de diéthyle, carbonate de diphényle, carbonate de méthyle phényle, éthylène 2,3-diméthylcarbonate, vinylène carbonate, éthylène 2-vinylcarbonate, benzoate de méthyle, benzoate d'éthyle, 5-valérolactone, triméthyl phosphate, éthyl diméthyl phosphate, diéthyl méthyl phosphate, triéthyl phosphate, acétonitrile, propionitrile, méthoxypropionitrile, glutaronitrile, adiponitrile, 2-méthylglutaronitrile, valéronitrile, butyronitrile, isobutyronitrile, N-méthylformamide, N-éthylformamide, N,N-diméthylformamide, N,N-diméthylacetamide, N-méthylpyrrolidinone, N-méthylpyrrolidone, N-vinylpyrrolidone, diméthylsulfone, éthylméthylsulfone, diéthylsulfone, sulfolane, 3-méthylsulfolane, 2,4-diméthylsulfolane, éthylène glycol, propylène glycol, éthylene glycol monométhyléther, éthylène glycol monoéthyl éther, diméthyl sulfoxyde, méthyl éthyl sulfoxyde, diéthyl sulfoxyde, benzonitrile, tolunitrile, 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, 1,3-diméthyl-3,4,5,6-tétrahydro-2(1,H)-pyrimidinone, 3-méthyl-2-oxazolidinone, nitrométhane, nitroéthane, nitropropane, nitrobutane. Ces solvants peuvent être utilisés individuellement ou en combinaison.

Alternativement, ledit solvant peut être un liquide ionique. De préférence, le liquide ionique est de formule (Cation)FSI ou (cation)TFSI où FSI est le bis(fluorosulfonyl)imide et TFSI est le bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. De préférence, le cation est de type ammonium, imidazolium, pyrrolidinium, piperidinium, phosphonium, sulfonium, oxonium. De façon non limitative, on peut citer (1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide), (1-Butyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide), (1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide), (1-Propyl-3-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide), (1-butyl-1-methylpiperidinium bis(fluorosulfonyl)imide), (1-methyl-1-propylpiperidinium bis(fluorosulfonyl)imide), (Methyl(tri-n-butyl)phosphonium bis(fluorosulfonyl)imide), (Methyl(tri-n-ethyl)phosphoium bis(fluorosulfoyl)imide), (1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), (1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), (1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), (1-Propyl-3-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), (1-butyl-1-methylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), (1-methyl-1-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), (Methyl(tri-n-butyl)phosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), (Methyl(tri-n-ethyl)phosphoium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide).

Alternativement, ledit solvant utilisé dans la présente composition électrolytique a un moment dipolaire supérieur à 2 Debye à 25°C. De préférence, ledit solvant a un moment dipolaire supérieur à 2,5 Debye, de préférence supérieur à 3,0 Debye, plus préférentiellement supérieur à 3,5 Debye, en particulier supérieur à 4,0 Debye à 25°C.

Par exemple, de manière non limitative, ledit électrolyte peut être sélectionné parmi le groupe consistant en propylène carbonate, 1-fluoroéthyle méthyle carbonate, 1-fluoroéthyle éthyle carbonate, 1,1-difluoroéthyle méthyle carbonate, 1,1-difluoroéthyle éthyle carbonate, 1,1,1-trifluoroéthyle méthyle carbonate, 1,1,1-trifluoroéthyle éthyle carbonate, perfluoroéthyle méthyle carbonate, perfluoroéthyle éthyle carbonate, propyle méthyle carbonate, propyle éthyle carbonate, diméthoxyméthane, éthylène carbonate, isopropyle méthyle carbonate, isopropyle éthyle carbonate, fluoroéthylène

carbonate, vinylidene carbonate, butylène carbonate, vinyl éthylène carbonate, fluoropropylene carbonate, fluoro-gamma-butyrolactone, delta-valérolactone, gamma-butyrolactone, fluoropropyle méthyle carbonate, 2-fluoropropyle méthyle carbonate, 1,1,1-trifluoropropyle méthyle carbonate, 1,1,2,2-tétrafluoropropyle méthyle carbonate, 1,1,1,2,2-pentafluoropropyle méthyle carbonate, fluoropropyle éthyle carbonate, 2-fluoropropyle éthyle carbonate, 1,1,1-trifluoropropyle éthyle carbonate, 1,1,2,2-tétrafluoropropyle éthyle carbonate, 1,1,1,2,2-pentafluoropropyle éthyle carbonate, nitrométhane, éther 18-couronne-6, éther 15-couronne-5, éther 12-couronne-4, éther dibenzo-18-couronne-6, éther dibenzo-24-couronne-8, éther dicyclohexano-18-couronne-6, éther dibenzo-12-couronne-4, nitrométhane, nitroéthane, nitropropane, nitrobutane, triméthyl phosphate, éthyl diméthyl phosphate, diéthyl méthyl phosphate, triéthyl phosphate, acétonitrile, propionitrile, méthoxypropionitrile, glutaronitrile, adiponitrile, 2-méthylglutaronitrile, valéronitrile, butyronitrile, isobutyronitrile, N-méthylformamide, N-éthylformamide, N,N-diméthylformamide, N,N-diméthylacetamide, N-méthylpyrrolidinone, N-méthylpyrrolidone, N-vinylpyrrolidone, diméthylsulfone, éthylméthylsulfone, diéthylsulfone, sulfolane, 3-méthylsulfolane, 2,4-diméthylsulfolane, diméthyl sulfoxyde, méthyl éthyl sulfoxyde, diéthyl sulfoxyde, benzonitrile, tolunitrile, 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, 3-méthyl-2-oxazolidinone.

Comme mentionné ci-dessus, ladite composition électrolytique comprend également un sel de lithium. Par exemple, le sel de lithium peut être $LiPF_6$, $LiOSO_2CF_3$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiN(SO_2F)_2$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium, difluorophosphate de lithium ($LiPO_2F_2$), bis(oxalato)borate de lithium ($LiB(C_2O_4)_2$), difluoro(oxalato)borate de lithium ($LiF_2B(C_2O_4)_2$) ou $LiNO_3$.

Exemples

Les exemples suivants illustrent de façon non limitative la portée de l'invention. Les exemples selon l'invention et exemples comparatifs décrits ci-dessous ont été réalisés selon le même protocole.

Préparation des latex :

Les 3 différents latex sont indiqués dans le tableau 1 ci-dessous avec leurs caractéristiques principales: teneur en HFP dans le copolymère P(VDF-HFP), ratio PVDF/acrylique, extrait sec. Les résines polymères utilisées pour les tests 3 et 4 sont selon la présente invention. Les résines polymères selon la présente invention ont été préparés à partir d'un latex de copolymère P(VDF-HFP) utilisé comme semence pour synthétiser la composition polymère fluoré-acrylique correspondante par un procédé de polymérisation en émulsion suivant le protocole décrit dans WO 2007/018783.

Préparation d'un blend PVDF/polymère acrylique : Le latex de copolymère P(VDF-HFP) et le latex acrylique de composition similaire à la partie acrylique de la résine polymère du test 4 sont préparés indépendamment l'un de l'autre par un procédé de polymérisation en émulsion comme indiqué ci-dessus. Les deux latex sont ensuite mélangés dans un ratio de 70/30.

Préparation des compositions de revêtement :

Pour chacun des tests 2 à 4, le latex indiqué est ajouté à un agent épaississant (CMC 250k en solution à 3.5% dans l'eau) plus si nécessaire le complément d'eau déminéralisée pour obtenir le même extrait sec proche de 25.4% indépendamment de l'extrait sec initial du latex seul. On mélange sous cisaillement modéré dans un Thinky mixer 200rpm/10min. On ajoute ensuite les autres additifs – agent mouillant (BYK 349), promoteur d'adhésion (BYK LPC-22346, déjà fourni en solution à 50%) seulement pour la composition ne contenant pas déjà de l'acrylique dans le latex (= Test2) – puis mélange à nouveau à 200rpm/10min.

Application des coatings :

Chaque composition de coating est appliquée sur un séparateur poreux en PE (Gelon, épaisseur 12micron) avec un enducteur équipé d'une barre spiralée déposant 6µm (épaisseur humide) à une vitesse d'environ 25mm/sec, puis séchée à température ambiante pendant 24h.

[Tableau 1]

		Test1	Test2	Test3	Test4
Latex	HFP%wt dans PVDF	-	4.5	23	6.5
	PVDF/Acrylic (wt)	-	100/0	50/50	70/30
	Teneur en solides (%wt)	-	30	46	34
Revêtement composition	Eau	-	0	29	10.2
	Epaississant	-	11.6	11.6	11.6
	Latex	-	83.4	54.4	73.2
	TOTAL	-	95	95	95
	Teneur en solide (%wt)	-	25.4	25.4	25.3
	Agent mouillant	-	0.5	0.5	0.5
	Promoteur d'adhésion	-	4.5	0	0

Test de mouillabilité

Une goutte de 2 ml de la composition électrolytique est déposée sur le séparateur. Une inspection visuelle permet de confirmer si une bonne mouillabilité est observée, c'est-à-dire si la composition électrolytique imprègne le séparateur, ou au contraire si aucune mouillabilité est observée, c'est-à-dire que la goutte de la composition électrolytique n'imprègne pas le séparateur. L'inspection visuelle est effectuée au bout de 30 minutes pour l'ensemble des échantillons. Une très bonne mouillabilité est notée 2, une bonne mouillabilité est notée 1, et une absence de mouillabilité est notée 0.

La composition électrolytique est préparée par mélange entre le solvant et le sel de lithium considérés dans des quantités calculées pour atteindre la concentration désirée. Dans les exemples ci-dessous, la concentration en sel de lithium est de 4 $mol.L^{-1}$ pour les deux solvants considérés, i.e. propylène carbonate (PC) et le diéthyle carbonate (DEC).

Le test 1 est mis en œuvre en présence d'un séparateur fait uniquement d'un support en polyéthylène, sans revêtement. Le test 2 est mis en œuvre en présence d'un séparateur comprenant un support en polyéthylène revêtu d'un film de PVDF sans partie

acrylique. Le test 3 et le test 4 sont mis en œuvre en présence d'un séparateur comprenant un support en polyéthylène revêtu d'un latex de polymère fluoré-acrylique (préparé par émulsion comme indiqué ci-dessus). Les résultats sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous.

[Tableau 2]

Composition électrolytique	η (cP)	μ	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
4M LiFSI dans PC	120	4.9D	0	0	1	2
4M LiFSI dans DEC	38	1.07D	0	-	1	2

μ : moment dipolaire en Debye ; η : viscosité mesurée à 20°C à un cisaillement de 20s-1 avec un viscosimètre Brookfield metek DV2T ; PC : propylène carbonate ; DEC : diéthyle carbonate.

Comme le montre les résultats ci-dessus, les résines polymères selon la présente invention (test 3 et test 4) imprègnent plus facilement le séparateur par rapport à une résine polymère sans composante acrylique.

Revendications

1. Dispositif électrochimique comprenant un séparateur et une composition électrolytique, caractérisé en ce que :
   i) ledit séparateur comprend au moins un revêtement comprenant une résine polymère comprenant des motifs monomériques du fluorure de vinylidène et des motifs monomériques 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 chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique, et
   ii) ladite composition électrolytique comprend un solvant et un sel de lithium ; ladite composition électrolytique ayant une viscosité supérieure à 2 cP mesurée à 20°C et avec un cisaillement de $20s^{-1}$ ou ledit solvant ayant un moment dipolaire supérieur à 2 Debye à 25°C.

2. Dispositif électrochimique selon la revendication précédente caractérisé en ce que ladite composition électrolytique a une viscosité supérieure à 5 cP, de préférence supérieure à 10 cP, en particulier supérieure à 15 cP mesurée à 20°C et avec un cisaillement de 20 s^{-1}.

3. Dispositif électrochimique selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit solvant a un moment dipolaire supérieur à 2,5 Debye, de préférence supérieur à 3,0 Debye, plus préférentiellement supérieur à 3,5 Debye, en particulier supérieur à 4,0 Debye à 25°C.

4. Dispositif électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite résine polymère est un copolymère comprenant des motifs monomériques du fluorure de vinylidène et des motifs monomériques de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ ou ladite résine polymère est un mélange entre un polymère fluoré comprenant des motifs monomériques du fluorure de vinylidène et un polymère acrylique comprenant des motifs monomériques 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 chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique.

5. Dispositif électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite résine polymère est un mélange entre un polymère fluoré comprenant des motifs monomériques du fluorure de vinylidène et un polymère acrylique comprenant des motifs monomériques 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 chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique ; et ledit polymère fluoré est sélectionné dans le groupe des homopolymères de fluorure de polyvinylidène et des copolymères à base de fluorure de polyvinylidène et d'au moins un comonomère compatible avec le fluorure de vinylidène.

6. Dispositif électrochimique selon la revendication précédente caractérisé en ce que lesdits comonomères sont sélectionnés 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 chlorofluoroethylène, le chlorotrifluoroéthylène, le chlorotrifluoropropène et l'éthylène.

7. Dispositif électrochimique selon la revendication 5 ou la revendication 6 caractérisé en ce que ledit polymère fluoré est un copolymère de fluorure de polyvinylidène-hexafluoropropylène ayant un pourcentage en poids d'unités monomères d'hexafluoropropylène de 2 à 25 %, de préférence de 4 à 15 % en poids par rapport au poids du copolymère.

8. Dispositif électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes 5 à 7 caractérisé en ce que ledit polymère fluoré comprend des unités monomères portant au moins l'une des fonctions suivantes: 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.

9. Dispositif électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes 5 à 8 caractérisé en ce que ledit polymère acrylique contient un monomère choisi dans le groupe constitué par 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,

l'acrylate d'hydroxybutyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, l'acide méthyl acrylique, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'ureido et leurs combinaisons.

10. Dispositif électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit revêtement comprend des particules inorganiques choisies dans le groupe consistant en : $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$, $Pb_{1-x}La_xZr_yO_3$ ($0<x<1$, $0<y<1$), $PBMg_3Nb_{2/3})_3$,$PbTiO_3$, hafnie (HfO (HfO_2), $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, Y_2O_3, bohémite (y-AlO(OH)), Al_2O_3, TiO_2, SiC, ZrO_2, silicate de bore, $BaSO_4$, nano-argiles, ou leurs mélanges.

11. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit dispositif est sélectionné parmi le groupe consistant en batterie Li-ion, condensateur, condensateur électrique à double couche, et assemblage membrane-électrode (AME) pour pile à combustible ; de préférence la batterie Li-ion.

12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit dispositif est une batterie secondaire Li-ion et comprend également une anode et une cathode.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2023/050727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0525(2010.01)i; ***H01M 10/056***(2010.01)i; ***H01M 50/42***(2021.01)i; ***H01M 50/426***(2021.01)i; ***H01M 50/431***(2021.01)i; ***H01M 50/446***(2021.01)i; ***H01M 50/449***(2021.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2020024880 A (NISSAN MOTOR) 13 February 2020 (2020-02-13) paragraphs [0084] - [0087], [0089] - [0092], [0095], [0098], [0099]; claims 1-3,6,7; examples	1-12
Y	EP 3991239 A1 (ARKEMA INC [US]) 04 May 2022 (2022-05-04) examples	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 August 2023	**06 September 2023**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Duval, Monica** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2023/050727

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020024880 A	13 February 2020	JP 7040353 B2	23 March 2022
		JP 2020024880 A	13 February 2020
EP 3991239 A1	04 May 2022	CN 114402482 A	26 April 2022
		EP 3991239 A1	04 May 2022
		JP 2022539128 A	07 September 2022
		KR 20220024179 A	03 March 2022
		TW 202109941 A	01 March 2021
		US 2022311091 A1	29 September 2022
		WO 2020263804 A1	30 December 2020

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2023/050727

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. H01M10/0525 H01M10/056 H01M50/42 H01M50/426 H01M50/431
H01M50/446 H01M50/449

ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
H01M

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	JP 2020 024880 A (NISSAN MOTOR) 13 février 2020 (2020-02-13) alinéas [0084] - [0087], [0089] - [0092], [0095], [0098], [0099]; revendications 1-3,6,7; exemples -----	1-12
Y	EP 3 991 239 A1 (ARKEMA INC [US]) 4 mai 2022 (2022-05-04) exemples -----	1-12

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
30 août 2023	06/09/2023

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Duval, Monica

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2023/050727

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2020024880 A	13-02-2020	JP 7040353 B2	23-03-2022
		JP 2020024880 A	13-02-2020
EP 3991239 A1	04-05-2022	CN 114402482 A	26-04-2022
		EP 3991239 A1	04-05-2022
		JP 2022539128 A	07-09-2022
		KR 20220024179 A	03-03-2022
		TW 202109941 A	01-03-2021
		US 2022311091 A1	29-09-2022
		WO 2020263804 A1	30-12-2020