(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
18 septembre 2014 (18.09.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/140457 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 259/08 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
B01D 71/78 (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/050509

(22) Date de dépôt international :
6 mars 2014 (06.03.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1352170 12 mars 2013 (12.03.2013) FR

(71) Déposants : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR). **UNIVERSITE MONTPELLIER II, SCIENCES ET TECHNIQUES** [FR/FR]; 2, place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5 (FR).

(72) Inventeurs : **BONNET, Anthony**; 54 Route d'Heyrieux, F-69720 Saint Laurent de Mure (FR). **FLAT, Jean-Jacques**; 2, Place Saint-Jean, F-27170 Goupillieres (FR). **RAMFEL (Epouse WIEGERT), Barbara**; 12 Rue du Plessis Mahiet, F-27170 Barc (FR). **QUINEBECHE, Sébastien**; 431 Rue des Chesnets, F-27300 Bernay (FR). **LIENAFA, Livie**; 207 Cornaline, Argentière Plage, F-83250 La Londe Les Maures (FR). **MONGE (Epouse DARCOS), Sophie**; 159 Chemin des Roumets, F-34380 Viols Le Fort (FR). **AMEDURI, Bruno**; 26 rue Louis Roumieux, F-34000 Montpellier (FR). **ROBIN, Jean-Jacques**; Lotissement Petite Nice, 21 Rue Frédéric Bazille, F-34830 Clapiers (FR).

(74) Mandataires : **ALBANI, Dalila** et al.; Arkema France, Département Propriété Industrielle, 420 rue d'Estienne d'Orve, F-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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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))*

WO 2014/140457 A1

(54) Title : PROCESS FOR FREE-RADICAL GRAFTING OF UNSATURATED MONOMERS ONTO FLUOROPOLYMERS

(54) Titre : PROCEDE DE GREFFAGE RADICALAIRE DE MONOMERES INSATURES SUR DES POLYMERES FLUORES

(57) Abstract : The present invention relates to a process for free-radical grafting of one or more unsaturated monomers, at least one being functional, onto fluoropolymers. The process according to the invention consists of a first step during which a nitroxide, used alone or with a peroxide, acts as a free-radical scavenger, followed by a step of grafting said unsaturated monomers. This novel route for modifying fluoropolymers using chemistry which is less aggressive and less destructive makes it possible to obtain fluoropolymers which are more reactive, in a reproducible manner, on an industrial scale and under more favourable economic conditions.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de greffage radicalaire d'un ou plusieurs monomères insaturés, un au moins étant fonctionnel, sur des polymères fluorés. Le procédé selon l'invention consiste en une première étape durant laquelle un nitroxyde utilisé seul ou avec un peroxyde agit comme capteur de radicaux, suivie d'une étape de greffage desdits monomères insaturés. Cette nouvelle voie de modification des polymères fluorés par une chimie moins agressive et moins destructrice permet d'obtenir des polymères fluorés plus réactifs de manière reproductible, à l'échelle industrielle et dans des conditions économiques plus favorables.

PROCEDE DE GREFFAGE RADICALAIRE DE MONOMERES INSATURES SUR DES POLYMERES FLUORES

Domaine de l'invention

La présente invention concerne un procédé de greffage radicalaire d'un ou plusieurs monomères insaturés, un au moins étant fonctionnel, sur des polymères fluorés non-irradiés au préalable. L'invention concerne également les polymères fluorés greffés ainsi obtenus et leurs diverses applications.

Arrière-plan technique

La modification chimique des polymères fluorés permet d'améliorer leurs propriétés, notamment leur adhésion et leur compatibilité avec d'autres polymères et/ou avec des matériaux non-polymères. En effet, les polymères fluorés, par exemple ceux à base de fluorure de vinylidène $CF_2=CH_2$ (VDF) tels que le PVDF (polyfluorure de vinylidène) sont connus pour offrir d'excellentes propriétés de stabilité mécanique, une très grande inertie chimique, ainsi qu'une bonne résistance au vieillissement.

Cependant, cette inertie chimique des polymères fluorés fait qu'il est difficile de les peindre, coller ou de les associer à d'autres matériaux, excepté certains poly(méth)acrylates d'alkyle tels que le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), limitant ainsi les possibilités de réaliser des structures multicouches par coextrusion.
Pour pallier à cet inconvénient, divers procédés ont été proposés, dans lesquels une fonction réactive est fixée sur un polymère fluoré. Ce polymère fluoré ainsi modifié peut être plus facilement collé ou associé à d'autres matériaux.

Un premier type de procédé consiste à greffer un monomère insaturé sur un polymère fluoré préalablement irradié par un faisceau d'électrons, d'ions, de rayons X ou gamma, etc. Ces faisceaux sont très énergétiques et coupent indifféremment les liaisons C-C, C-H ou C-F, ce qui conduit à la destruction partielle de l'échantillon avec apparition de fonctions hydroxydes, peroxydes et/ou hydroperoxydes à la surface du polymère.

Le greffage peut être réalisé en trois étapes par polymérisation radicalaire contrôlée notamment après fonctionnalisation des groupes hydroxydes (ATRP ou NMP) ou par polymérisation amorcée par la chaleur ou le rayonnement. La demanderesse avait déjà proposé dans le document EP 1 484 346 de mélanger à l'état fondu un polymère fluoré et un monomère fonctionnel qu'on veut greffer sur ledit polymère fluoré, puis

d'irradier le mélange obtenu se présentant sous forme divisée telle que des granulés, pour obtenir le greffage du monomère fonctionnel sur le polymère fluoré. Ce procédé de greffage par irradiation fait appel à des techniques coûteuses en énergie et nécessite des installations très particulières.

La publication de Holmberg S. et al. dans *Macromolecules*, 37(26), **2004**, pages 9909-9915 décrit des polymères fluorés greffés obtenus par un procédé combinant une étape préalable d'irradiation du polymère par un faisceau d'électrons, avec une étape de polymérisation radicalaire du styrène ou de copolymérisation de styrène et de maléimides contrôlée par un nitroxyde.

Le document WO 2008/090257 décrit des transistors à effet de champ comprenant une membrane polymère ayant une région présentant une conductivité protonique, ladite membrane étant fabriquée par un procédé combinant le greffage de styrène sur du PVDF pré-irradié dont les macro-radicaux libres sont bloqués par des nitroxydes, avec une étape de sulfonation conduisant à des copolymères greffés PVDF – *g*-poly(styrène acide sulfonique)s.

Un autre type de procédé de greffage consiste à traiter le polymère fluoré avec une base, telle que la soude. Le PVDF est un polymère stable et résistant aux acides mais pas aux bases. En présence de bases suffisamment fortes, des atomes d'hydrogène sont arrachés créant à la surface du PVDF des insaturations et des fonctions époxyde et cétone qui sont réduites en fonction hydroxyle. Ces fonctions servent ensuite à immobiliser des amorceurs type ATRP ou RAFT sur le polymère pour permettre d'amorcer une polymérisation radicalaire contrôlée. La fonctionnalisation à la soude présente comme inconvénient de passer par une étape de déshydrofluoration qui génère de l'acide fluorhydrique (dangereux) et qui est difficile à contrôler.

Un troisième procédé de greffage utilise l'ozone pour introduire des fonctions peroxydes à la surface du polymère fluoré. Le traitement à l'ozone est souvent suivi d'une exposition à l'air qui permet la formation de fonctions hydroperoxydes. Ce procédé reste cependant difficile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle. De plus, les temps d'exposition sont généralement longs ; la réaction est difficile à contrôler et peu de sites sont créés.

Un autre type de procédé de greffage utilise un traitement au plasma du polymère fluoré. Avec ce mode d'activation, tous les types de liaisons covalentes C-H, C-F et C-C sont coupées indifféremment dans la chaîne du polymère fluoré, créant des radicaux. Des fonctions de type peroxyde et hydroperoxyde sont ainsi formées à la

surface du polymère. Le greffage peut ensuite être réalisé par polymérisation radicalaire conventionnelle ou contrôlée (ATRP, NMP, RAFT…) ou polymérisation amorcée thermiquement ou par rayonnement. Cette technique est très agressive envers le polymère fluoré et demande un nombre d'étapes important (activation, fonctionnalisation et enfin polymérisation). De plus, le traitement plasma est difficile à réaliser sur des poudres et est généralement appliqué à des pièces préparées par des procédés plasturgiques.

Il existe donc un réel besoin de mettre au point un procédé alternatif de greffage de polymères fluorés, qui permet de pallier aux inconvénients précités de sorte à obtenir des polymères fluorés plus réactifs de manière reproductible, à l'échelle industrielle et dans des conditions économiques plus favorables.

La présente invention se propose de développer une nouvelle voie de modification des polymères fluorés non-irradiés au préalable par une chimie et un procédé plus simples, moins couteux en energie, moins agressifs et moins destructeurs que celles décrites dans l'art antérieur.

Il a maintenant été trouvé que, pour le greffage de polymères fluorés, notamment du PVDF, l'emploi de nitroxydes permettait d'arracher des atomes (proton ou éventuellement fluor), conduisant ainsi, par la suite, à des réactions de greffage avec un contrôle de la longueur des greffons.

Résumé de l'invention

La présente invention a pour objet un procédé de greffage d'un ou plusieurs monomères insaturés, un au moins étant fonctionnel, sur un polymère fluoré non-irradié, ledit procédé consistant en une première étape d'amorçage par une espèce radicalaire de type nitroxyde ou dérivée (nitroxyde, alcoxyamine, aminyls), utilisée seule ou en présence d'un amorceur de type peroxyde, suivie d'une étape de greffage desdits monomères insaturés. Avantageusement, le procédé de greffage selon l'invention a lieu en solution ou à l'état fondu.

Le procédé faisant l'objet de la présente invention présente l'avantage de ne pas nécessiter d'équipements spécifiques et coûteux et d'être reproductible, ce qui permet de l'appliquer efficacement à l'échelle industrielle.

Les structures polymères fluorées greffées obtenues par le procédé de l'invention trouvent de nombreuses applications notamment dans le domaine des membranes de filtration (incluant aussi les membranes de désalinisation d'eau de mer) mais aussi pour les membranes de piles à combustible et les électrolytes polymères ou liants utilisés dans les composants de batteries aux ions lithium. Ils sont également utilisés comme additifs pour permettre une meilleure miscibilité, ou améliorer les propriétés d'adhésion, émulsifiantes, ou encore l'hydrophilie du PVDF non modifié. D'autres caractéristiques et avantages ressortiront de la description détaillée du procédé de greffage selon l'invention qui va suivre.

Description détaillée de l'invention

Le procédé selon l'invention consiste en le greffage radicalaire d'un ou plusieurs monomères insaturés, un au moins étant fonctionnel, sur les chaînes d'un polymère fluoré tel que le PVDF, amorcé par un nitroxyde utilisé seul ou en combinaison avec un peroxyde choisi parmi le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de tert-butyle, le peroxyde de lauryle et le peroxyde d'hydroxycumyle.

Les réactions ont lieu en solution ou à l'état fondu.

Lorsque le procédé est conduit à l'état fondu, il consiste à introduire le polymère (sous forme de granulés ou sous une autre forme), le ou les monomères insaturés, un au moins étant fonctionnel, le nitroxyde éventuellement accompagné d'un peroxyde dans un « réacteur » connu de l'Homme de l'Art pour conduire le procédé dit d' « extrusion réactive ». A titre d'exemples de tels « réacteurs », on peut citer les extrudeuses doublevis co-rotatives, les co-malaxeurs ou les mélangeurs internes. Le mélange est réalisé à des températures comprises entre 180 et 250°C tout en restant en dessous de la température de début de dégradation du polymère fluoré.

Lorsque le procédé est réalisé en solution, le solvant utilisé est choisi parmi la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylacétamide (DMAc).

Le ou les monomères insaturés sont choisis parmi les monomères vinyliques, styréniques, les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides, N-vinylpyrrolidone, et autres couples/systèmes de co-monomères (styrène/anhydride maléique et autres).

Par « monomères fonctionnels » on entend tout monomère insaturé portant une fonction chimique apte à conférer la propriété applicative attendue au polymère fluoré

(adhésion, hydrophilie, hydrophobie, réticulation, acidité pour les membranes de piles à combustible, conduction des ions lithium…).

Selon un mode de réalisation, un des monomères insaturés est porteur d'une fonction de type anhydride cyclique, époxyde, acide carboxylique, carbonate, oligo(oxyéthylène) tel que les PEG, ou trialkoxysilane. Ceci permet de conduire à l'obtention de polymères fluorés greffés fonctionnalisés, qui présentent des propriétés d'adhésion et compatibilité avec d'autres polymères améliorées par rapport aux mêmes polymères greffés mais non-fonctionnalisés.

A titre d'exemples de ces monomères fonctionnels, on peut citer :

- les acides insaturés comme l'acide acrylique, méthacrylique et leurs esters ;
- les silanes fonctionnels comme le vinyltrialkoxysilane, vinylméthyldialkoxysilane, vinyldiméthylalkoxysilane;
- les anhydrides d'acides carboxyliques insaturés comme l'anhydride maléique ou l'anhydride itaconique ;
- les monomères insaturés porteurs de fonctions époxyde, carbonate, hydroxyle, amine, sulfonate, sulfonamide ou phosphate.

Le nitroxyde utilisé comme capteur de radicaux est capable, d'une part, d'amorcer la réaction de greffage après arrachement des atomes d'hydrogène (ou éventuellement de fluor) de la chaîne du polymère fluoré, et d'autre part, de contrôler la longueur des greffons lors de la réaction de greffage. Avantageusement, le nitroxyde utilisé dans le procédé selon l'invention est choisi parmi le (2,2-diphényl-3-phénylimino-2,3-dihydroindol-1-yloxyl nitroxyde) (DPAIO) et ses dérivés. D'autres nitroxydes abstracteurs d'hydrogènes tels que le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl (TEMPO), le 2,2,5-tri-méthyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxide (TIPNO), *N*-(2-méthylpropyl)-*N*-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl)-*N*-oxyl (SG1), le phthalimide-N-oxyl (PINO), des alkoxyamines ou des aminyls ou autres peuvent être utilisés.

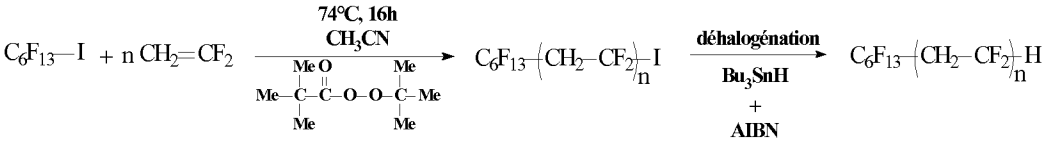
Les travaux préliminaires effectués ont montré que les nitroxydes (TEMPO et DPAIO) utilisés seuls étaient de très mauvais arracheurs de protons dans des solvants autres que la NMP. En revanche, dans la NMP (ou le DMF), il est possible d'arracher des protons (ou éventuellement fluor) en présence ou absence d'un peroxyde ou hydroperoxyde. Ce résultat démontre l'effet du solvant sur le greffage du nitroxyde : des essais effectués parallèlement dans la N-méthyl pyrrolidone et le DMF ont montré que le greffage est beaucoup plus efficace dans la NMP. Ceci implique alors une

participation du solvant au mécanisme de greffage. Par ailleurs, la modification des PVDFs est due à une caractéristique intrinsèque aux oligomères de PVDF employés: mode de préparation, masse molaire mais surtout taux d'inversion. Les oligomères ont été utilisés comme modèles de manière à finement caractériser les produits obtenus et à apporter la preuve d'un greffage effectif de polymères sur le PVDF. Les résultats obtenus peuvent être extrapolés à n'importe quel polymère de type PVDF, quelle que soit sa masse molaire. Le solvant privilégié lors de l'étape d'arrachement et du greffage est la NMP mais d'autres solvants peuvent être utilisés. Selon un mode de réalisation, le nitroxyde utilisé est le DPAIO qui a donné les meilleurs taux molaires de greffage en présence de NMP.

Le PVDF modifié par un nitroxyde, PVDF-*g*-DPAIO, a ensuite été utilisé comme macro-amorceur pour de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères insaturés, l'un d'entre eux au moins étant fonctionnel. L'analyse par RMN/DOSY (Diffusion Order Spectroscopy) des échantillons (après dialyse) a permis de montrer que le DPAIO est bien greffé sur le PVDF et qu'ensuite, le monomère insaturé se greffe lui aussi sur l'oligomère. Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 : Synthèse des molécules modèles par ITP

Des oligomères de PVDF ont été préparés par polymérisation radicalaire par transfert d'iode (ITP).



La polymérisation s'effectue dans l'acétonitrile à 74°C dans un réacteur en Hastelloy équipé d'un manomètre, de vannes d'introduction et d'un agitateur mécanique. L'amorceur utilisé est le *tert*-butylperoxypivalate (TBPPI) et l'agent de transfert iodé est le 1-iodoperfluorohexane $C_6F_{13}I$ (R_FI). Le rapport molaire monomère/agent de transfert/ amorceur est de 100/1/0,1. Après la polymérisation, deux fractions sont récupérées : une première fraction soluble et une seconde fraction insoluble dans l'acétonitrile. Les fractions sont ensuite précipitées dans l'hexane puis caractérisées par RMN ^1H et ^{19}F. Le produit brut subit ensuite une réduction par action de l'hydrure de tributylétain afin d'éliminer l'iode du bout de chaîne. Le PVDF est ensuite fractionné par précipitations successives : la fraction soluble dans l'acétonitrile est dissoute dans l'acétone alors que la fraction insoluble dans l'acétonitrile est dissoute

dans le DMF froid. Chaque fraction est caractérisée par RMN ^{1}H et ^{19}F. Les spectres RMN montrent que le pic à 3,7 ppm a disparu confirmant l'élimination totale de l'iode de bout de chaîne. Le spectre RMN ^{19}F confirme également cela avec la disparition des pics à -109 et -39 ppm ainsi qu'une augmentation de celui à -107 ppm caractéristique du CF_2-CH_2-H de bout de chaîne et la présence d'un doublet de multiplet centré à -114,8 ppm.

Les résultats de la caractérisation par RMN ^{1}H et ^{19}F, SEC sont présentés dans le Tableau 1 :

	DPtheo	$M_{n,RMN}$ (g/mol)	$M_{n,SEC}$	I_p	taux d'inversion en RMN ^{1}H
$PVDF_{20}$	20	1700	2500 [a]	1,2	6%
$PVDF_{60}$	60	3800	4300 [b]	1,2	5%

[a] chromatographie par exclusion stérique (SEC) - THF détection RI, étalons PS
[b] chromatographie par exclusion stérique - DMF + 1% LiBr détection RI, étalons PMMA

Tableau 1. Résultats de la caractérisation des PVDF synthétisés.

Exemple 2 : Greffage de nitroxyde sur les oligomères de PVDF

Dans un second temps, ces oligomères mis en réaction avec du DPAIO seul ou en présence d'un amorceur de type peroxyde ont permis de démontrer la fixation de DPAIO sur la chaîne polymère. Elle s'accompagne d'une baisse du taux d'enchainements tête-tête qui pourrait indiquer que ces deux phénomènes sont liés.
Le PVDF modifié est purifié par cryo-distillation du solvant puis par des précipitations successives dans l'hexane. Le produit séché, sous un vide poussé, est caractérisé par RMN ^{1}H, ^{19}F et chromatographie d'exclusion stérique (CES) détection RI et UV selon la nature du nitroxyde utilisé. Dans certains essais, le peroxyde de benzoyle a aussi été utilisé comme arracheur de protons ($t_{1/2}$ = 1h à 90°C).

Les données relatives au greffage de DPAIO sur les oligomères de PVDF préparés comme décrit à l'exemple 1, en absence et en présence de peroxyde de benzoyle figurent dans le tableau 2.

Entrée	Nom échantillon	PVDF de départ	nitroxyde / motif VDF (%)	Arracheur de protons % radicaux / nitroxyde	Solvant	Taux molaires de greffage (calculé par RMN ^{1}H) (%)	Taux d'inversion résiduels après greffage (calculé par RMN ^{1}H) (%)
1	LL 300	$PVDF_{20}$	15%	peroxyde de benzoyle 55%	NMP	1	2
2	LL 301	$PVDF_{20}$	15%	aucun	NMP	2	< 1
3	LL 302	$PVDF_{20}$	15%	aucun	NMP	2,5	< 2
3	LL 313	$PVDF_{20}$	15%	aucun	NMP	< 0,5	4,5
3	LL 314	$PVDF_{20}$	15%	aucun	NMP	0,6	< 2
4	LL 344	$PVDF_{20}$	15%	aucun	DMF	< 0,5	3
5	LL 335	$PVDF_{60}$	15%	aucun	NMP	< 1	5
6	LL 336	$PVDF_{60}$	15%	aucun	DMF	0	5

Tableau 2. Caractéristiques des PVDF modifiés en présence du nitroxyde de type DPAIO.

Tous ces oligomères de PVDF modifiés ont ensuite été utilisés comme macroamorceurs lors de la polymérisation d'un monomère insaturé.

Exemple 3 : Polymérisation du styrène à partir du PVDF greffé par le nitroxyde

Un seul exemple dans la littérature décrit le greffage du polystyrène sur du PVDF mais aucune preuve n'est donnée quant au greffage effectif du nitroxyde et du greffon PS sur le PVDF (*Macromolecules* **2004**, 37, (26), 9909-15). De plus, dans ce cas particulier, le PVDF est irradié au préalable (technique coûteuse et agressive), ce qui provoque la destruction partielle du polymère.

Dans la présente invention, des chaînes de polystyrène (PS) ont effectivement été greffées sur les oligomères de PVDF modifiés par les nitroxydes. Les résultats de ces essais sont regroupés dans le tableau 3. Pour chaque essai, un "blanc" a été effectué (c'est-à-dire une homopolymérisation thermique du styrène) afin de différencier dans les échantillons l'homopolymère PS formé thermiquement du copolymère greffé PVDF-*g*-PS.

Entrée	Nom de l'échantillon	Macroamorceur PVDF-*g*-nitroxyde	Nature du macroamorceur	eq de styrène par rapport au motif VDF	Purification	% molaire de styrène greffé/VDF
9a	LL 303	LL 300	PVDF-*g*-DPAIO	1	dialyse	11
9b	LL 309	LL 300	PVDF-*g*-DPAIO	5	dialyse	25
10a	LL 304	LL 301	PVDF-*g*-DPAIO	1	dialyse	20
10b	LL 310	LL 301	PVDF-*g*-DPAIO	5	dialyse	50
11	LL 305	LL 302	PVDF-*g*-DPAIO	1	précipitation	-
12	LL 315	LL 313	PVDF-*g*-DPAIO	6	précipitation	-
13	LL 326	LL 314	PVDF-*g*-DPAIO	5	précipitation	-
16	LL 345	LL 335	PVDF-*g*-DPAIO	5	dialyse	11

Tableau 3. Caractéristiques des copolymères greffés PVDF-*g*-PS

Les produits de polymérisation du styrène à partir de ces macroamorceurs ont été purifiés dans un premier temps par précipitation dans l'hexane, pour éliminer le DPAIO non greffé et les traces de solvant, puis par dialyse dans le THF avec une membrane en cellulose régénérée (MWCO 25000). Le taux de greffage est passé de 11 à 25% molaire/VDF quand la quantité de monomère de départ est multipliée par 5 (conformément aux entrées 9a et 9b du Tableau 3). Ceci nous indique que l'homopolymérisation du styrène reste majoritaire. Les produits dialysés ont également été caractérisés par RMN/DOSY et analyse thermogravimétrique (ATG) qui ont confirmé que le PS est bien greffé au PVDF et que le produit dialysé est pur.

REVENDICATIONS

1. Procédé de greffage d'un ou plusieurs monomères insaturés, un au moins étant fonctionnel, sur un polymère fluoré non-irradié, ledit procédé consistant en : une étape durant laquelle un nitroxyde utilisé seul ou avec un peroxyde agit comme capteur de radicaux, suivie d'une étape de greffage desdits monomères insaturés.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les réactions ont lieu en solution, le solvant utilisé étant choisi parmi la N-méthyl-2-pyrrolidone, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde ou le diméthylacétamide.

3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les réactions ont lieu à l'état fondu.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel ledit polymère fluoré est le poly(fluorure de vinylidène).

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel ledit monomère insaturé est sélectionné parmi les monomères vinyliques, styréniques, les monomères (méth)acryliques, les (méth)acrylamides et la N-vinylpyrrolidone.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le nitroxyde est sélectionné parmi le 2,2-diphényl-3-phénylimino-2,3-dihydroindol-1-yloxyl nitroxyde, le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl, le 2,2,5-tri-méthyl-4-phényl-3-azahexane-3-nitroxide, le *N*-(2-méthylpropyl)-*N*-(1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl)-*N*-oxyl, le phthalimide-N-oxyl, les alkoxyamines et les aminyls.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le peroxyde est choisi parmi le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de tert-butyle, le peroxyde de lauryle et le peroxyde d'hydroxycumyle.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel l'étape d'amorçage a lieu en présence de 2,2-diphényl-3-phénylimino-2,3-dihydroindol-1-yloxyl nitroxyde et de peroxyde de benzoyle.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel ledit monomère insaturé fonctionnel est porteur d'une fonction de type anhydride cyclique, acide carboxylique, époxyde, trialkoxysilane, hydroxyle, carbonate ou oligo(oxyéthylène).

10. Polymère fluoré greffé susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 9.

11. Utilisation d'un polymère fluoré greffé obtenu selon l'une des revendications 1 à 9 dans le domaine des membranes de filtration ou de désalinisation d'eau de mer.

12. Utilisation d'un polymère fluoré greffé obtenu selon l'une des revendications 1 à 9 dans le domaine des membranes de piles à combustible ou comme liant pour batteries aux ions lithium.

13. Utilisation d'un polymère fluoré greffé obtenu selon l'une des revendications 1 à 9 comme additif pour le PVDF.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/050509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F259/08 B01D71/78 H01M4/62 H01M8/02
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F B01D H01M

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where 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.
X	SVANTE HOLMBERG ET AL: "Versatile Synthetic Route to Tailor-Made Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications by Combination of Radiation Chemistry of Polymers with Nitroxide-Mediated Living Free Radical Graft Polymerization", MACROMOLECULES, vol. 37, no. 26, 23 November 2004 (2004-11-23), pages 9909-9915, XP055095764, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma0353641 cited in the application	10-13
A	scheme 3; abstract	1-9

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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
10 June 2014	23/06/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Degrendel, Magali

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/050509

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/090257 A1 (OESTERBACKA RONALD [FI]; WILEN CARL-ERIK [FI]; BAECKLUND TOMAS [FI]; K) 31 July 2008 (2008-07-31)	10
A	page 18, line 30 - page 19, line 10	1-9

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2014/050509

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008090257 A1	31-07-2008	CN 101652875 A	17-02-2010
		EP 2108198 A1	14-10-2009
		JP 2010517284 A	20-05-2010
		KR 20090115942 A	10-11-2009
		US 2010032661 A1	11-02-2010
		WO 2008090257 A1	31-07-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2014/050509

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08F259/08 B01D71/78 H01M4/62 H01M8/02
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)
C08F B01D H01M

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	SVANTE HOLMBERG ET AL: "Versatile Synthetic Route to Tailor-Made Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications by Combination of Radiation Chemistry of Polymers with Nitroxide-Mediated Living Free Radical Graft Polymerization", MACROMOLECULES, vol. 37, no. 26, 23 novembre 2004 (2004-11-23), pages 9909-9915, XP055095764, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma0353641 cité dans la demande	10-13
A	scheme 3; abrégé	1-9
	----- -/--	

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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
10 juin 2014	23/06/2014

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	Degrendel, Magali

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2014/050509

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2008/090257 A1 (OESTERBACKA RONALD [FI]; WILEN CARL-ERIK [FI]; BAECKLUND TOMAS [FI]; K) 31 juillet 2008 (2008-07-31)	10
A	page 18, ligne 30 - page 19, ligne 10	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2014/050509

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008090257 A1	31-07-2008	CN 101652875 A	17-02-2010
		EP 2108198 A1	14-10-2009
		JP 2010517284 A	20-05-2010
		KR 20090115942 A	10-11-2009
		US 2010032661 A1	11-02-2010
		WO 2008090257 A1	31-07-2008