(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 155 000***

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **23 11955**

(51) Int Cl[8] : ***C 08 F 8/40*** *(2023.01), C 08 F 14/18, 2/16, 2/38, H 01 M 4/62, 4/13, 10/05*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 03.11.23.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 09.05.25 Bulletin 25/19.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

◯ **Demande(s) d'extension :**

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

(72) **Inventeur(s) :** EID Nadim.

(73) **Titulaire(s) :** ARKEMA FRANCE SA.

(74) **Mandataire(s) :**

(54) **Procédé de préparation d'un polymère fluoré.**

(57) La présente invention concerne un procédé de préparation d'un polymère fluoré P1 comprenant une étape de polymérisation en milieu aqueux d'un monomère fluoré M1 en présence d'un initiateur A2 et d'un agent de transfert de chaine A1 caractérisé en ce que l'agent de transfert de chaine A1 est l'acide hypophosphoreux ou un sel de celui-ci.

FR 3 155 000 - A1

Description

Titre de l'invention : Procédé de préparation d'un polymère fluoré

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé de préparation d'un polymère fluoré fonctionnalisé. La présente invention concerne également l'utilisation du polymère fluoré ainsi préparé dans du stockage d'énergie électrique dans des batteries secondaires rechargeables de type Li-ion.

Arrière-plan technologique de l'invention

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

[0003] Le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) est notamment préféré dans de nombreux domaines d'applications tels que les matériaux piézoélectriques, le stockage de l'énergie ou le traitement de l'eau. Le PVDF peut être préparé par des procédés en suspension ou en émulsion. Suivant le procédé utilisé, le PVDF peut présenter une structure moléculaire différente et une réactivité différente vis-à-vis d'autres monomères. La polymérisation en émulsion se caractérise par sa productivité élevée et donne des produits ramifiés. La différence de structure ainsi que la fonctionnalisation éventuelle de la chaine polymérique peuvent avoir un impact important pour les applications technologique visées. Dans le domaine technique des batteries, notamment des batteries au lithium, le problème de la fourniture de liants d'électrodes caractérisés par une très bonne adhésion se fait sentir. Les groupements fonctionnels éventuellement présents dans la chaine polymérique ont un impact sur les propriétés d'adhésion de la formulation d'électrode sur le collecteur de courant. Cependant, l'incorporation de monomères fonctionnels peut s'avérer complexe. La fonctionnalisation du PVDF peut également être réalisée par des approches de traitement plasma et d'irradiation par faisceau d'électrons. Cependant, certaines limitations techniques telles que l'industrialisation et la répétabilité peuvent être difficiles.

[0004] Il existe donc un besoin pour une nouvelle méthode de préparation de polymère fluoré fonctionnalisé simple, efficace et avec un impact environnemental limité.

Résumé de l'invention

[0005] Selon un premier aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un polymère fluoré **P1** comprenant une étape a) de polymérisation en milieu aqueux d'un monomère fluoré **M1** en présence d'un initiateur **A2** et d'un agent de transfert de

chaine **A1** caractérisé en ce que l'agent de transfert de chaine **A1** est l'acide hypophosphoreux ou un sel de celui-ci ou l'oxyde de phosphine ; de préférence l'agent de transfert de chaine **A1** est l'acide hypophosphoreux ou un sel de celui-ci.

[0006] Le présent procédé permet ainsi de fonctionnaliser un polymère par l'utilisation d'un agent de transfert de chaine qui aboutira à la présence de groupements fonctionnels spécifiques au sein de la chaine polymère. La présence de fonctions chimiques issues de l'acide hypophosphoreux permet notamment d'améliorer l'adhésion sur un métal, tel que par exemple un collecteur de courant.

[0007] Selon un mode de réalisation préféré, ledit monomère fluoré **M1** est sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinyle, fluorure de vinylidène, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); perfluoro(1,3-dioxole); perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole); le produit de formule CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X dans laquelle X est SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN ou CH_2OPO_3H; le produit de formule CF_2=CFO$CF_2CF_2SO_2F$; le produit de formule F(CF_2)nCH_2OCF=CF_2dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule $R^1CH_2OCF=CF_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou F(CF_2)m et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule $R^2OCF=CH_2$ dans laquelle R^2 est F(CF_2)p et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroethylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci.

[0008] Selon un mode de réalisation préféré, ledit monomère fluoré **M1** est le fluorure de vinylidène et optionnellement l'étape de polymérisation est mise en œuvre en présence d'un monomère **M1'** sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (VF_3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule CF_2=CFOCF_2 CF(CF_3)OCF_2CF_2X dans laquelle X est SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN ou CH_2OPO_3 H; le produit de formule CF_2=CFO$CF_2CF_2SO_2F$; le produit de formule F(CF_2)nCH_2 OCF=CF_2 dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule $R^1CH_2OCF=CF_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou F(CF_2)m et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule $R^2OCF=CH_2$ dans laquelle R^2 est F(CF_2)p et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluo-

roéthylène, chlorofluoroethylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci ; ou en présence d'un monomère **M1''** de formule (Ia) $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ 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, $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H$, -OC(O)R'', -C(O)O-R'' ou un hétérocycle à cinq ou dix chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique ; R'' étant sélectionné parmi le groupe consistant en C_1-C_6 alkyle ou C_6-C_{12} aryle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H$.

[0009] Selon un mode de réalisation préféré, le ratio molaire entre ledit agent de transfert de chaine **A1** et ledit initiateur **A2** est supérieur ou égale à 1,0.

[0010] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape a) de polymérisation est mise en œuvre à une température de 40 à 120°C et optionnellement une pression de 10 à 120 bara.

[0011] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape a) de polymérisation est mise en œuvre en présence d'une teneur massique dudit agent de transfert de chaine **A1** de 0,1% à 10% sur base du poids total dudit monomère fluoré **M1** introduit au cours dudit procédé.

[0012] Selon un autre aspect, la présente invention concerne un polymère fluoré **P1** comprenant des unités monomériques issues d'un monomère fluoré **M1** sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinyle, fluorure de vinylidène, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); perfluoro(1,3-dioxole); perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole); le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ dans laquelle X est SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN ou CH_2OPO_3H; le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$; le produit de formule $F(CF_2)nCH_2OCF=CF_2$dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule $R^1CH_2OCF=CF_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $F(CF_2)m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule $R^2OCF=CH_2$ dans laquelle R^2 est $F(CF_2)p$ et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroethylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci ; caractérisé en ce que ledit polymère fluoré **P1** comprend des motifs de formule $-P(O)(O^-X^+)-$ avec X = H, Li, Na ou K ; ledit polymère fluoré **P1** comprenant en mole un motif $-P(O)(O^-X^+)-$ pour 100 à 100000 unités monomériques issues du monomère fluoré **M1**.

[0013] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère fluoré **P1** comprend des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et optionnellement des unités monomériques issues d'un monomère **M1'** sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (VF_3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ dans laquelle X est SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN ou CH_2OPO_3H; le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$; le produit de formule $F(CF_2)nCH_2OCF=CF_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule $R^1CH_2OCF=CF_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $F(CF_2)m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule $R^2OCF=CH_2$ dans laquelle R^2 est $F(CF_2)p$ et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroethylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci ; ou optionnellement des unités monomériques issues d'un monomère **M1''** de formule (Ia) $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ 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, $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H$, -OC(O)R'', -C(O)O-R'' ou un hétérocycle à cinq ou dix chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique ; R'' étant sélectionné parmi le groupe consistant en C_1-C_6 alkyle ou C_6-C_{12} aryle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H$.

[0014] Selon un autre aspect, la présente invention concerne un liant pour électrode comprenant ledit polymère fluoré **P1** selon la présente invention.

[0015] Selon un autre aspect, la présente invention concerne une électrode comprenant ledit polymère fluoré **P1** selon la présente invention.

[0016] Selon un autre aspect, la présente invention concerne une batterie, de préférence lithium-ion, comprenant ladite électrode selon la présente invention.

[0017] Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation dudit polymère fluoré **P1** selon la présente invention dans la préparation d'un polymère conducteur, d'un électrolyte solide pour piles à combustibles, de peintures, de câbles, de fils, d'équipements anticorrosion pour l'industrie chimique, de revêtements pour la construction ou l'architecture.

Description détaillée de l'invention

[0018] Selon un premier aspect de la présente invention, un procédé de préparation d'un polymère fluoré **P1** est fourni. Ledit procédé comprend une étape a) de polymérisation d'un monomère fluoré **M1**. Ladite étape a) est mise en œuvre en présence d'un agent de transfert de chaine **A1**. L'étape a) est de préférence également mise en œuvre en présence d'un initiateur **A2**. De préférence, ledit procédé est mis en œuvre en milieu aqueux. De préférence, ledit procédé est un procédé de polymérisation en émulsion en milieu aqueux. Ledit agent de transfert de chaine **A1** est de préférence l'acide hypophosphoreux ou un sel de celui-ci.

Monomère fluoré M1

[0019] On entend par monomère fluoré un monomère vinylique comprenant une double liaison C=C et comprenant au moins un atome de fluor.

[0020] Selon un mode de réalisation, ledit monomère fluoré **M1** est sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinylidène, fluorure de vinyle, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, perfluoro(alkyl vinyl) éthers, perfluoro(1,3-dioxole), perfluoro(2,2-diméthyl-1,3-dioxole), le monomère de formule $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ dans laquelle X est SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN ou CH_2OPO_3H, le monomère de formule $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$, le monomère de formule $F(CF_2)nCH_2OCF=CF_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5, le monomère de formule $R^1CH_2OCF=CF_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $F(CF_2)m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4, le monomère de formule $R^2OCF=CH_2$ dans laquelle R^2 est $F(CF_2)p$ et p est 1, 2, 3 ou 4, perfluorobutyl éthylène, trifluoropropène, tétrafluoropropène, hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroethylène, chlorotrifluoropropène, 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène.

[0021] De préférence, ledit monomère fluoré **M1** est sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinylidène, fluorure de vinyle, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, perfluoro(alkyl vinyl) éthers, perfluoro(1,3-dioxole), perfluoro(2,2-diméthyl-1,3-dioxole), le monomère de formule $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ dans laquelle X est SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN ou CH_2OPO_3H, le monomère de formule $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$, le monomère de formule $F(CF_2)nCH_2OCF=CF_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5, le monomère de formule $R^1CH_2OCF=CF_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $F(CF_2)m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4, le monomère de formule $R^2OCF=CH_2$ dans laquelle R^2 est $F(CF_2)p$ et p est 1, 2, 3 ou 4.

[0022] Plus préférentiellement, ledit monomère fluoré **M1** est sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinylidène, fluorure de vinyle, trifluoroéthylène, chlorotri-

fluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène.

[0023] En particulier, ledit monomère fluoré **M1** est le fluorure de vinylidène.

Monomère M1'

[0024] Selon un mode de réalisation particulier, ladite étape a) du présent procédé peut être mise en œuvre en présence d'un monomère **M1'**. Ledit monomère **M1'** est copolymérisable avec ledit monomère fluoré **M1** pour former un polymère **P1** comprenant des unités monomériques issues du monomère fluoré **M1** et des unités monomériques issues du monomère **M1'**.

[0025] Selon un mode de réalisation préféré, ledit monomère **M1'** est différent du monomère fluoré **M1** et est sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinylidène, fluorure de vinyle, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, perfluoro(alkyl vinyl) éthers, perfluoro(1,3-dioxole), perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole), le monomère de formule $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ dans laquelle X est SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN ou CH_2OPO_3H, le monomère de formule $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$, le monomère de formule $F(CF_2)nCH_2OCF=CF_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5, le monomère de formule $R^1CH_2OCF=CF_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $F(CF_2)m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4, le monomère de formule $R^2OCF=CH_2$ dans laquelle R^2 est $F(CF_2)p$ et p est 1, 2, 3 ou 4, perfluorobutyl éthylène, trifluoropropène, tétrafluoropropène, hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroethylène, chlorotrifluoropropène, 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène.

[0026] Selon un mode de réalisation préféré, ledit monomère fluoré **M1** est le fluorure de vinylidène ledit monomère **M1'** sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinyle, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, perfluoro(alkyl vinyl) éthers, perfluoro(1,3-dioxole), perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole), le monomère de formule $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ dans laquelle X est SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN ou CH_2OPO_3H, le monomère de formule $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$, le monomère de formule $F(CF_2)nCH_2OCF=CF_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5, le monomère de formule $R^1CH_2OCF=CF_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $F(CF_2)m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4, le monomère de formule $R^2OCF=CH_2$ dans laquelle R^2 est $F(CF_2)p$ et p est 1, 2, 3 ou 4, perfluorobutyl éthylène, trifluoropropène, tétrafluoropropène, hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroethylène, chlorotrifluoropropène, 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène.

[0027] Selon un mode de réalisation particulier, ledit monomère fluoré **M1** est le fluorure de vinylidène ledit monomère **M1'** sélectionné parmi le groupe consistant en trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène,

perfluoro(alkyl vinyl) éthers, perfluoro(1,3-dioxole), perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole), le monomère de formule CF_2=$CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ dans laquelle X est SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN ou CH_2OPO_3H, le monomère de formule CF_2 =$CFOCF_2CF_2SO_2F$, le monomère de formule $F(CF_2)nCH_2OCF$=CF_2 dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5, le monomère de formule R^1CH_2OCF=CF_2 dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $F(CF_2)m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4, le monomère de formule R^2OCF=CH_2 dans laquelle R^2 est $F(CF_2)p$ et p est 1, 2, 3 ou 4, perfluorobutyléthylène. Les perfluoro(alkyl vinyl) éthers sont par exemple le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE).

Monomère M1''

[0028] Selon un mode de réalisation particulier, ladite étape a) du présent procédé peut être mise en œuvre en présence d'un monomère **M1''**. Ledit monomère **M1''** est copolymérisable avec ledit monomère fluoré **M1** pour former un polymère **P1** comprenant des unités monomériques issues du monomère fluoré **M1** et des unités monomériques issues du monomère **M1''**. Optionnellement, ledit monomère **M1''** est également copolymérisable avec ledit monomère **M1'** pour former un polymère **P1** comprenant des unités monomériques issues du monomère fluoré **M1**, des unités monomériques issues du monomère **M1'** et des unités monomériques issues du monomère **M1''**. Selon un mode de réalisation, ledit monomère **M1''** est de formule (Ia) 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, $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H$, -OC(O)R'', -C(O)O-R'' ou un hétérocycle à cinq ou dix chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique ; R'' étant sélectionné parmi le groupe consistant en C_1-C_6 alkyle ou C_6-C_{12} aryle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H$.

[0029] Ledit monomère **M1''** peut donc être de formule (Ia) 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, $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H$, -OC(O)R'', -C(O)O-R'' ou un hétérocycle à cinq ou dix chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique ; R'' étant sélectionné parmi le groupe consistant en C_1-C_6 alkyle ou C_6-C_{12} aryle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, $-CO_2H$, $-SO_3$

H, -PO_3H. 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 atome formant l'hétérocycle. De préférence l'hétérocycle est 2-pyrrolidone, delta-lactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone. Avantageusement, ledit monomère **M1''** peut être de formule (Ia) $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ 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 -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, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H, -OC(O)R'', -C(O)O-R'' ou un hétérocycle à cinq ou dix chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique ; R'' étant sélectionné parmi le groupe consistant en C_1-C_6 alkyle ou C_6-C_{12} aryle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H. De préférence, l'hétérocycle est tel que défini ci-dessus, en particulier l'hétérocycle est 2-pyrrolidone, deltalactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone. Ledit substituant R' peut être 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, hydroxyéthyle, hydroxybutyle, hydroxypropyle, 2-pyrrolidone, deltalactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone éthyle substitué par un groupement ureido. De préférence, ledit monomère **M1''** est de formule (Ia) $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ 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 et C_1-C_{18} alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H, -OC(O)R'', -C(O)O-R'' ; R'' étant sélectionné parmi le groupe consistant en C_1-C_6 alkyle ou C_6-C_{12} aryle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H. Plus préférentiellement, ledit monomère **M1''** est de formule (Ia) $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ 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 et C_1-C_{15} alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H, -OC(O)R'', -C(O)O-R'' ; R'' étant sélectionné parmi le groupe consistant en C_1-C_6 alkyle ou C_6-C_{12} aryle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H. En particulier, ledit monomère **M1''** est de formule (Ia) $R^1R^2C=C(R^3$

)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 et C_1-C_{10} alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H, -OC(O)R'', -C(O)O-R'' ; R'' étant sélectionné parmi le groupe consistant en C_1-C_6 alkyle ou C_6-C_{12} aryle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H. Plus particulièrement, ledit monomère **M1''** peut être l'acide acrylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de t-butyle, l'acrylate de n-dodécyle, l'acrylate d'amyle, l'acrylate d'isoamyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylamide de diacétone, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de n-octyle, le methacrylate d'hydroxypropyle, le methacrylate d'hydroxybutyle, le methacrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate d'hydroxybutyle, l'acide acrylique de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de t-butyle, le méthacrylate de n-dodécyle, le méthacrylate d'amyle, le méthacrylate d'isoamyle, le méthacrylate d'hexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de n-octyle, le méthacrylate d'ureido, les monomères de formule CH_2=CH($CO_2CH_2CH_2CO_2H$), CH_2=CH($CO_2CH_2CH_2$-O-C(O)-$CH_2CH_2CO_2H$), CH_2=CH($CO_2CH_2CH_2CH_2$-O-C(O)-$CH_2CH_2CO_2H$), CH_2=CH($CO_2CH(CH_3)CH_2$-O-C(O)-$CH_2CH_2CO_2H$), CH_2=CH($CO_2CH_2CH_2$-O-C(O)-$C_6H_4CO_2H$), CH_2=CH($CO_2CH_2CH_2CH_2CH(CO_2H)CH_2CH_2CO_2H$) ; et les mélanges de ceux-ci. Parmi ceux-ci, ledit monomère **M1''** avec un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone est préféré, et un groupe alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone est plus préférable. Ledit polymère fluoré **P1** peut comprendre une ou plusieurs unités monomériques issues d'un monomère **M1''** tel que défini ici, par exemple **M1''** peut être un mélange de méthacrylate de méthyle, d'acide acrylique et l'acide méthacrylique et le polymère fluoré **P1** peut ainsi comprendre par exemple des unités monomériques issues du méthacrylate de méthyle, de l'acide méthacrylique et de l'acide acrylique.

Initiateur A2

[0030] L'étape a) du présent procédé est mise en œuvre en présence d'un initiateur **A2**.

[0031] L'initiateur peut être un ou une combinaison de plusieurs des initiateurs connus dans l'art pour être utiles dans la polymérisation en émulsion de monomères halogénés. Des classes non limitatives appropriées d'initiateurs comprennent des sels de persulfate, des peroxydes et des systèmes redox. Des exemples de sels de persulfate sont le persulfate de sodium, le persulfate de potassium ou le persulfate d'ammonium. La quantité de sel de persulfate ajoutée au mélange réactionnel sur la base du poids total de monomère ajouté au mélange réactionnel est typiquement de 0,005 à 1,0 % en poids. Les peroxydes organiques qui sont utiles comprennent les peroxydes de dialkyle, les hydro-

peroxydes d'alkyle, les peroxyesters et les peroxydicarbonates. Un exemple approprié de peroxyde de dialkyle est le peroxyde de di-tert-butyle. Des exemples d'esters peroxy convenables comprennent le peroxypivalate de tert-amyle, le peroxypivalate de tert-butyle et le peroxyde d'acide succinique. Des exemples d'initiateurs de peroxydicarbonate appropriés comprennent le peroxydicarbonate de di-n-propyle et le peroxydicarbonate de diisopropyle, qui sont typiquement ajoutés au mélange réactionnel en une quantité basée sur le poids total de monomère ajouté au mélange réactionnel d'environ 0,05 à environ 2,5 % en poids.

[0032] L'initiateur peut comprendre un système redox. Par « système redox », on entend un système comprenant un agent oxydant, un agent réducteur, et éventuellement un promoteur jouant le rôle de milieu de transfert d'électrons. Le promoteur est un composant qui, dans différents états d'oxydation, est capable de réagir à la fois avec l'oxydant et l'agent réducteur, accélérant ainsi la réaction globale. Les agents oxydants comprennent, par exemple, les sels de persulfate ; les peroxydes, tels que le peroxyde d'hydrogène ; les hydroperoxydes, tels que l'hydroperoxyde de tert-butyle et l'hydroperoxyde de cumène ; et les sels métalliques oxydants tels que, par exemple, le sulfate ferrique et le permanganate de potassium. Des exemples d'agents réducteurs comprennent le formaldéhyde sulfoxylate de sodium ; le sulfite, le bisulfite ou le métabisulfite de sodium ou de potassium ; acide ascorbique ; acide oxalique ; et les sels métalliques réduits. Les promoteurs typiques comprennent des sels de métaux de transition tels que le sulfate ferreux. Dans les systèmes redox, l'agent oxydant et l'agent réducteur sont typiquement utilisés en une quantité d'environ 0,01 à environ 0,5 % en poids sur la base du poids total de monomère ajouté au mélange réactionnel. Le promoteur, s'il est utilisé, est typiquement employé en une quantité d'environ 0,005 à environ 0,025 % en poids sur la base du poids total de monomère ajouté au mélange réactionnel.

Procédé de production

[0033] De préférence, ledit procédé est un procédé en émulsion mis en œuvre en phase aqueuse.

[0034] L'étape a) du présent procédé est de préférence mise en œuvre à une température supérieure à 40°C, de préférence à une température comprise entre 40°C et 120°C, plus préférentiellement à une température comprise entre 40°C et 110°C, en particulier à une température comprise entre 40°C et 100°C.

[0035] L'étape a) du présent procédé est de préférence mise en œuvre à une pression de 10 à 120 bara, avantageusement à une pression de 15 bara à 110 bara, de préférence à une pression de 20 bara à 100 bara.

[0036] Un antisalissure à la paraffine est éventuellement utilisé dans la polymérisation. Toute cire ou huile d'hydrocarbures saturée à longue chaîne peut être utilisée. L'huile

ou la cire est ajoutée au réacteur avant la formation du fluoropolymère, en quantité suffisante pour minimiser l'adhésion de polymères aux composants du réacteur. Cette quantité est généralement proportionnelle à la surface intérieure du réacteur et peut varier d'environ 1 à environ 40 mg/cm2 de surface intérieure du réacteur. Si une cire de paraffine ou de l'huile d'hydrocarbures est utilisée comme antisalissure, la quantité utilisée est généralement d'environ 5 mg/cm2 de la surface intérieure du réacteur.

[0037] Le mélange réactionnel de polymérisation peut éventuellement contenir un agent tampon pour maintenir un pH contrôlé pendant la réaction de polymérisation. Le pH est généralement contrôlé dans la plage de 3 à 8. L'agent tampon peut être ajouté au début, à différents points ou tout au long de la polymérisation. Les agents tampons à titre d'exemple appropriés sont les tampons phosphate et les tampons acétate, qui sont bien connus de l'homme du métier.

[0038] L'étape a) peut également être mise en œuvre en présence d'un surfactant **S1**. Par exemple, ledit surfactant **S1** comprend un segment polyéthylène glycol et un segment polypropylène glycol. De préférence, ledit surfactant **S1** présente une valeur HLB de 1 à 20, en particulier une valeur HLB de 1 à 5 ou de 10 à 15. En particulier, ledit surfactant **S1** comprenant un segment polyéthylène glycol et un segment polypropylène glycol, présente une valeur HLB de 1 à 5 et une masse moléculaire moyenne en poids de 2500 à 10000 g.mol-1. Alternativement, ledit surfactant **S1** comprenant un segment de polyéthylène glycol et un segment de polypropylène glycol, a une valeur HLB de 10 à 15 et un poids moléculaire moyen en poids de 500 à 2500 g.mol-1. De préférence, ledit surfactant **S1** est ajouté en continu au cours de l'étape a). Le terme continu englobe l'ajout dudit surfactant **S1** par de multiples additions tout au long du procédé de production. Alternativement, ledit surfactant **S1** est ajouté en discontinu. Le terme discontinu englobe l'ajout dudit surfactant **S1** est une seul fois au début du procédé ou au cours de celui-ci en une seule addition. L'ajout dudit surfactant **S1** peut être préalable, simultanée ou subséquente à celle de l'initiateur **A2**. Il est préférable d'ajouter au moins une partie dudit monomère fluoré **M1** et/ou **M1'** ou **M1''** dans la charge initiale du réacteur, c'est-à-dire avant l'initiation de la réaction de polymérisation.

[0039] De préférence, dans le présent procédé, le ratio molaire entre ledit agent de transfert de chaine **A1** et ledit initiateur **A2** est supérieur ou égale à 1,0, avantageusement supérieur ou égale à 1,1, de préférence supérieur ou égale à 1,2, plus préférentiellement supérieur ou égale à 1,3, en particulier supérieur ou égale à 1,4, plus particulièrement supérieure ou égale à 1,5.

[0040] De préférence, dans le présent procédé, l'étape a) de polymérisation est mise en œuvre en présence d'une teneur massique dudit agent de transfert de chaine **A1** de 0,1% à 10% sur base du poids total dudit monomère fluoré **M1**, avantageusement de

0,2 % à 9%, de préférence de 0,3% à 8%, plus préférentiellement de 0,4% à 7%, en particulier de 0,5% à 6%, plus particulièrement de 0,5% à 5%.

[0041] Ceci permet d'obtenir ledit polymère fluoré **P1** dans un bon rendement. Ceci permet également d'obtenir ledit polymère fluoré **P1** avec une teneur molaire en motifs -P(O)(O^-X^+)- adéquate lorsque l'agent de transfert de chaine **A1** est l'acide hypophosphoreux ou un sel de celui-ci. Le présent procédé permet de créer une liaison carbone-phosphore en substituant un ou les deux hydrogènes liés à l'atome de phosphore dans l'acide hypophosphoreux ou un sel de celui-ci par la chaine polymérique fluorée. Alternativement, ledit polymère fluoré **P1** peut contenir des motifs -P(O) lorsque l'agent de transfert de chaine **A1** est l'oxyde de phosphine ; dans ce cas, les trois hydrogènes de l'oxyde de phosphine seront substitués par une chaine polymérique fluorée.

Polymère fluoré P1

[0042] Ledit polymère fluoré **P1** obtenu selon le présent procédé comprend des unités monomériques issues du monomère fluoré **M1**. Ledit polymère fluoré **P1** peut être un homopolymère issu du monomère fluoré **M1** ou un polymère issu du monomère fluoré **M1**, du monomère **M1'** et/ou du monomère **M1''**.

[0043] Ainsi, ledit polymère fluoré **P1** comprend des unités monomériques issues d'un monomère fluoré **M1** sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinyle, fluorure de vinylidène, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); perfluoro(1,3-dioxole); perfluoro(2,2-diméthyl-1,3 -dioxole); le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ dans laquelle X est SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN ou CH_2OPO_3H; le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$; le produit de formule $F(CF_2)nCH_2OCF=CF_2$dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule $R^1CH_2OCF=CF_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $F(CF_2)m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule $R^2OCF=CH_2$ dans laquelle R^2 est $F(CF_2)p$ et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroethylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci.

[0044] Ledit polymère fluoré **P1** comprend des motifs de formule -P(O)(O^-X^+)- avec X = H, Na, Li ou K. Ledit polymère fluoré **P1** comprenant en mole un motif -P(O)(O^-X^+)- pour 100 à 100000 unités monomériques issues du monomère fluoré **M1**, avantageusement un motif -P(O)(O^-X^+)- pour 100 à 50000 unités monomériques issues du monomère fluoré **M1**, de préférence un motif -P(O)(O^-X^+)- pour 100 à 5000 unités monomériques issues du monomère fluoré **M1**, de préférence le fluorure de vinylidène. La

teneur en motif -P(O)(O^-X^+)- par rapport aux unités monomériques issues du monomère **M1** est mesurée par RMN ^{19}F (282 MHz, DMSO-d6) par intégration des signaux situés entre -84 ppm et -86 ppm. Les motifs de formule -P(O)(O^-X^+)- sont présents dans la chaine polymérique entre deux unités monomériques issues desdits monomères **M1**, **M1'** ou **M1''** en fonction de leur présence ou non dans ledit polymère fluoré **P1**.

[0045] Comme mentionné ci-dessus, ledit monomère fluoré **M1** est de préférence le fluorure de vinylidène. Ainsi, ledit polymère fluoré **P1** peut être, de préférence, un homopolymère du fluorure de vinylidène.

[0046] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère fluoré **P1** comprend également des unités monomériques issues d'un monomère **M1'** ou d'un monomère **M1''** tels que décrits ci-dessous ou un mélange des deux.

[0047] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère fluoré **P1** comprend également des unités monomériques issues d'un monomère **M1'** sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (VF_3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule CF_2=$CFOCF_2$ $CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ dans laquelle X est SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN ou CH_2OPO_3 H; le produit de formule CF_2=$CFOCF_2CF_2SO_2F$; le produit de formule $F(CF_2)nCH_2$ OCF=CF_2 dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule R^1CH_2OCF=CF_2 dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $F(CF_2)m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule R^2OCF=CH_2 dans laquelle R^2 est $F(CF_2)p$ et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroethylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci ; ou optionnellement des unités monomériques issues d'un monomère **M1''** de formule (Ia) R^1R^2 C=$C(R^3)C(O)R$ 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, $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H$, -OC(O)R'', -C(O)O-R'' ou un hétérocycle à cinq ou dix chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique ; R'' étant sélectionné parmi le groupe consistant en C_1 -C_6 alkyle ou C_6-C_{12} aryle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s)

–OH, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H ; ou un mélange d'unités monomériques issues desdits monomère **M1''** et **M1'**.

[0048] De préférence, ledit monomère **M1'** est sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinyle, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, perfluoro(alkyl vinyl) éthers, perfluoro(1,3-dioxole), perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole), le monomère de formule CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X dans laquelle X est SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN ou CH_2OPO_3H, le monomère de formule CF_2=CFO$CF_2CF_2SO_2F$, le monomère de formule F(CF_2)nCH_2OCF=CF_2 dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5, le monomère de formule R^1CH_2OCF=CF_2 dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou F(CF_2)m et m vaut 1, 2, 3 ou 4, le monomère de formule R^2OCF=CH_2 dans laquelle R^2 est F(CF_2)p et p est 1, 2, 3 ou 4, perfluorobutyl éthylène, trifluoropropène, tétrafluoropropène, hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroethylène, chlorotrifluoropropène, 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène. Plus préférentiellement, ledit monomère **M1'** est sélectionné parmi le groupe consistant en trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, perfluoro(alkyl vinyl) éthers, perfluoro(1,3-dioxole), perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole), le monomère de formule CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X dans laquelle X est SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN ou CH_2OPO_3H, le monomère de formule CF_2=CFO$CF_2CF_2SO_2F$, le monomère de formule F(CF_2)nCH_2OCF=CF_2 dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5, le monomère de formule R^1CH_2OCF=CF_2 dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou F(CF_2)m et m vaut 1, 2, 3 ou 4, le monomère de formule R^2OCF=CH_2 dans laquelle R^2 est F(CF_2)p et p est 1, 2, 3 ou 4, perfluorobutyléthylène.

[0049] De préférence, ledit monomère **M1''** est de formule (Ia) 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)$_2CH_2$C(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, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H, -OC(O)R'', -C(O)O-R'' ou un hétérocycle à cinq ou dix chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique ; R'' étant sélectionné parmi le groupe consistant en C_1-C_6 alkyle ou C_6-C_{12} aryle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H. 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 atome formant l'hétérocycle. De préférence l'hétérocycle est 2-pyrrolidone, delta-lactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone. Plus préférentiellement, ledit monomère **M1''** peut être de formule (Ia) $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ 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 -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, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H, -OC(O)R'', -C(O)O-R'' ou un hétérocycle à cinq ou dix chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique ; R'' étant sélectionné parmi le groupe consistant en C_1-C_6 alkyle ou C_6-C_{12} aryle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H. De préférence, l'hétérocycle est tel que défini ci-dessus, en particulier l'hétérocycle est 2-pyrrolidone, deltalactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone. Ledit substituant R' peut être 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, hydroxyéthyle, hydroxybutyle, hydroxypropyle, 2-pyrrolidone, deltalactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone éthyle substitué par un groupement ureido. En particulier, ledit monomère **M1''** est de formule (Ia) $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ 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 et C_1-C_{18} alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H, -OC(O)R'', -C(O)O-R''; R'' étant sélectionné parmi le groupe consistant en C_1-C_6 alkyle ou C_6-C_{12} aryle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H. Plus préférentiellement, ledit monomère **M1''** est de formule (Ia) $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ 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 et C_1-C_{15} alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H, -OC(O)R'', -C(O)O-R''; R'' étant sélectionné parmi le groupe consistant en C_1-C_6 alkyle ou C_6-C_{12} aryle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H. Plus particulièrement, ledit monomère **M1''** est de formule (Ia) $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ 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 et C_1-C_{10} alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, -CO_2H, -SO_3H, -PO_3H, -OC(O)R'', -C(O)O-R'' ; R'' étant sélectionné parmi le groupe consistant en C_1-C_6 alkyle ou C_6-C_{12} aryle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, -CO_2H, -SO_3

H, -PO_3H. Ainsi, ledit monomère **M1''** peut être l'acide acrylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de t-butyle, l'acrylate de n-dodécyle, l'acrylate d'amyle, l'acrylate d'isoamyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylamide de diacétone, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de n-octyle, le methacrylate d'hydroxypropyle, le methacrylate d'hydroxybutyle, le methacrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate d'hydroxybutyle, l'acide acrylique de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de t-butyle, le méthacrylate de n-dodécyle, le méthacrylate d'amyle, le méthacrylate d'isoamyle, le méthacrylate d'hexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de n-octyle, le méthacrylate d'ureido, les monomères de formule CH_2=CH($CO_2CH_2CH_2CO_2H$), CH_2=CH($CO_2CH_2CH_2$ - O-C(O)-$CH_2CH_2CO_2H$), CH_2=CH($CO_2CH_2CH_2CH_2$-O-C(O)-$CH_2CH_2CO_2H$), CH_2 =CH($CO_2CH(CH_3)CH_2$-O-C(O)-$CH_2CH_2CO_2H$), CH_2=CH($CO_2CH_2CH_2$-O-C(O)-C_6H_4 CO_2H), CH_2=CH($CO_2CH_2CH_2CH_2CH(CO_2H)CH_2CH_2CO_2H$) ; et les mélanges de ceux-ci. Parmi ceux-ci, ledit monomère **M1''** avec un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone est préféré, et un groupe alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone est plus préférable. Ledit polymère fluoré **P1** peut comprendre une ou plusieurs unités monomériques issues d'un monomère **M1''** tel que défini ici, par exemple **M1''** peut être un mélange de méthacrylate de méthyle, d'acide acrylique et l'acide méthacrylique et le polymère fluoré **P1** peut ainsi comprendre par exemple des unités monomériques issues du méthacrylate de méthyle, de l'acide méthacrylique et de l'acide acrylique.

[0050] De manière générale, le polymère fluoré **P1** contient de préférence au moins 50 % en moles fluorure de vinylidène, avantageusement au moins 60% en moles de fluorure de vinylidène, de préférence au moins 70% en moles de fluorure de vinylidène. Les unités monomériques issues du monomère **M1'** ou **M1''** peuvent être présentes dans une teneur de 1 à 50%, avantageusement de 2 à 30% en poids par rapport au poids dudit polymère fluoré **P1**.

[0051] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère fluoré **P1** est un copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP)) (P(VDF-HFP)), ayant une teneur massique 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 dudit polymère fluoré **P1**. Selon un autre mode de réalisation, le polymère fluoré **P1** est un copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) (P(VDF-HFP)), ayant une teneur massique d'unités monomères d'hexafluoropropylène de 10 à 30%, avantageusement de 10 à 25% en poids par rapport au poids dudit polymère fluoré **P1**.

[0052] Selon un mode de réalisation, le polymère fluoré **P1** est un copolymère de fluorure de vinylidène et de tétrafluoroéthylène (TFE).

[0053] Selon un mode de réalisation, le polymère fluoré **P1** est un copolymère de fluorure de vinylidène et de chlorotrifluoroéthylène (CTFE).

[0054] Selon un mode de réalisation, le polymère fluoré **P1** est un terpolymère de VDF-TFE-HFP. Selon un mode de réalisation, le polymère fluoré **P1** 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.

[0055] Selon un mode de réalisation particulier, le polymère fluoré **P1** comprend des motifs monomériques portant au moins l'une des fonctions suivantes : acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, groupes époxy (tel que le glycidyle), amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, phosphonique. La fonction est introduite par une réaction chimique qui peut être du greffage, ou une copolymérisation du monomère fluorure de vinylidène (VDF) avec un monomère portant au moins un desdits groupes fonctionnels et une fonction vinylique capable de copolymériser avec le fluorure de vinylidène, selon des techniques bien connues par l'homme du métier. Des exemples de monomères porteurs d'une fonction acide et copolymérisable avec le fluorure de vinylidène sont listés parmi le monomère **M1''**. La teneur en groupes fonctionnels dudit polymère fluoré **P1** est d'au moins 0,01% molaire, de préférence d'au moins 0,1 % molaire, et au plus de 15% molaire, de préférence au plus 10% molaire.

[0056] Ainsi, ledit polymère fluoré **P1** peut être par exemple un copolymère du fluorure de vinylidène et un monomère **M3** sélectionné parmi le groupe consistant en acide acrylique, acide méthacrylique, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate, hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate et acryloyloxy propyl-succinate. De préférence, la teneur en monomère **M1''** dans ledit polymère **P1** est de 0,01% à 5% molaire. Dans ce mode de réalisation, au moins 40% des unités issues du monomère **M1''** sont reparties entre deux unités de fluorure de vinylidène.

[0057] Le polymère fluoré **P1** a de préférence un poids moléculaire élevé. Par poids moléculaire élevé, tel qu'utilisé ici, on entend un polymère fluoré **P1** 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.

[0058] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère fluoré **P1** est obtenu sous la forme d'un latex et la taille de particules dudit polymère fluoré **P1** est compris de 10 nm à 800 nm. La taille des particules est déterminée par granulométrie laser. Un

analyseur de taille de particules de type Malvern INSITEC System est utilisé pour la mesure. Celle-ci est effectuée en voie sèche par diffraction laser sur une poudre avec un focal de 100 mm.

[0059] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère fluoré **P1** a une teneur en solide comprise entre 10% et 55%, de préférence entre 10% et 50%, en particulier entre 10 et 40%.

Utilisation

[0060] Ledit polymère fluoré **P1** tel qu'obtenu par le présent procédé peut être utilisé dans divers applications. Ainsi, ledit polymère fluoré **P1** peut être utilisé comme liant pour électrode (cathode ou anode) ou comme revêtement d'un séparateur.

[0061] Ledit polymère fluoré **P1** selon la présente invention peut être utilisé comme liant pour une électrode. Ainsi, selon un autre aspect, la présente invention fournit une composition d'électrode comprenant ledit polymère fluoré **P1** selon la présente invention, une matière active et optionnellement un agent conducteur.

[0062] Dans un mode de réalisation préféré, la composition d'électrode possède la composition massique suivante :

[0063] a. 50 % à 99,95 % de matériau actif, préférablement 50 % à 99 %,

[0064] b. 25 % à 0 % d'agent conducteur, préférablement 25 % à 0,5 %,

[0065] c. 25 % à 0,05 % dudit polymère fluoré **P1** selon l'invention, préférablement 25 % à 0,5 %,

[0066] d. 0 % à 5 % d'au moins un additif choisi dans le groupe constitué par un plastifiant, un liquide ionique, un agent dispersant pour additif conducteur, et un agent auxiliaire d'écoulement ;

[0067] la somme de tous ces pourcentages étant de 100 %.

[0068] Les agents conducteurs dans l'électrode sont composés d'un ou plusieurs matériaux qui peuvent améliorer la conductivité. Certains exemples comprennent des noirs de carbone tels que le noir d'acétylène, le noir de Ketjen ; des fibres de carbone, telles qu'un nanotube de carbone, une nanofibre de carbone, une fibre de carbone par croissance en phase vapeur ; des poudres métalliques telles qu'une poudre SUS, et une poudre d'aluminium.

[0069] Les matériaux actifs dans les compositions d'électrode sont des matériaux qui sont capables de stocker et de libérer des ions lithium.

[0070] Dans un mode de réalisation préféré, ladite électrode est une électrode négative. En particulier, pour une électrode négative, ledit matériau actif est choisi dans le groupe constitué par un alliage de lithium, du lithium métal, un oxyde métallique, un matériau de carbone tel que le graphite ou du carbone dur, le silicium, un alliage de silicium et Li_4TiO_{12}. La forme du matériau actif d'électrode négative n'est pas particulièrement limitée mais est préférablement particulaire.

[0071] Dans un autre mode de réalisation préféré, ladite électrode est une électrode positive. Préférablement, pour une électrode positive, ledit matériau actif est choisi dans le groupe constitué par $LiCoO_2$, Li(Ni, Co, AI)O_2, Li(1+ x), NiaMnbCoc (x représente un nombre réel de 0 ou plus, a = 0,8, 0,6, 0,5, ou 1/3, b = 0,1, 0,2, 0,3, ou 1/3, c = 0,1, 0,2, ou 1/3), $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiCoMnO_4$, $Li_3NiMn_3O_3$, $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, $Li_3V_2(PO_4)_3$, un spinelle Li Mn substitué par un élément différent possédant une composition représentée par Li1+xMn2-x-yMyO4, M représentant au moins un métal choisi parmi Al, Mg, Co, Fe, Ni, et Zn, x et y représentant indépendamment un nombre réel compris entre 0 et 2, titanate de lithium LixTiOy – x et y représentant indépendamment un nombre réel compris entre 0 et 2, et un phosphate de métal et de lithium possédant une composition représentée par LiMPO4, M représentant Fe, Mn, Co, ou Ni. La forme du matériau actif d'électrode positive n'est pas particulièrement limitée mais est préférablement particulaire. De plus, la surface de chacun des matériaux décrits ci-dessus peut être revêtue. Le matériau de revêtement n'est pas particulièrement limité tant qu'il possède une conductivité des ions lithium et contient un matériau capable d'être maintenu sous la forme d'une couche de revêtement sur la surface du matériau actif. Des exemples du matériau de revêtement comprennent $LiNbO_3$, $Li_4Ti_5O_{12}$, et Li_3PO_4.

[0072] Ladite composition d'électrode peut être déposée sur au moins une face d'un collecteur de courant pour former ladite électrode. Ce dépôt peut être effectué en présence d'un solvant organique, d'eau, d'un mélange des deux ou par un procédé sans solvant. Ledit solvant organique peut être sélectionné parmi le groupe consistant en n-methylpyrrolidone (NMP), dimethylsulfoxide (DMSO), N,N-dimethylformamide (DMF), triethylphosphite (TEP), acétone, cyclopentanone, tetrahydrofurane, methyl ethylketone (MEK), methyl isobutyl ketone (MiBK), ethyl acetate (EA), butyl acetate (BA), ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), ethyl methyl carbonate (EMC), gamma-butyrolactone and N-butylpyrrolidone ; et les mélanges de ceux-ci.

[0073] Selon un autre aspect de la présente invention, une batterie Li-ion est fournie. Préférablement, la batterie Li-ion comprend une électrode positive, une électrode négative et un séparateur, au moins une électrode étant une électrode selon la présente invention.

[0074] Selon un autre aspect de la présente invention, ledit polymère fluoré **P1** selon la présente invention peut être utilisé comme revêtement dans un séparateur disposé entre deux électrodes. Ledit séparateur selon la présente invention comprend un revêtement comprenant, de préférence consistant en, ledit polymère fluoré **P1** selon la présente invention, 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. Lorsqu'il comprend plusieurs couches, le revêtement tel que décrit dans la présente invention est disposé sur la face externe du support, c'est-à-dire sur la face qui sera en premier en contact avec la composition électrolytique utilisée dans la batterie. Avantageusement, l'application du revêtement sur le support se fait en voie aqueuse ou en voie solvant. Le substrat poreux peut prendre la forme d'une membrane ou d'un tissu fibreux. Lorsque le substrat poreux est fibreux, il peut s'agir d'un voile non tissé formant un voile poreux, tel qu'un voile obtenu par filature directe ou fusion-soufflage (de type « spunbond » ou « melt blown ») ou electro-spinning. Des exemples de substrats poreux utiles dans l'invention en tant que support comprennent, sans s'y limiter : les polyoléfines, le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate, le polyester, le polyacétal, le polyamide, le polycarbonate, le polyimide, la polyétheréthercétone, la polyéther sulfone, le poly(oxyde de phénylène), le poly(sulfure de phénylène), le polyéthylène 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 (procédé 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. Le support peut également être de l'aluminium ou de l'aluminium revêtu d'une couche polymère.

[0075] En plus de ladite composition, le revêtement pour séparateur peut contenir des particules inorganiques qui servent à former des micropores dans le revêtement (les interstices entre particules inorganiques). L'ajout de particules inorganiques peut contribuer également à la résistance à la chaleur ou améliorer la mouillabilité. Selon un mode de réalisation, ledit revêtement comprend de 50 à 99 pour cent en poids de particules inorganiques, par rapport au poids du revêtement. Ces particules inorganiques doivent être électrochimiquement stables (non soumises à l'oxydation et/ou à la réduction dans la gamme des tensions utilisées). En outre, les matériaux inorganiques pulvérulents ont de préférence une conductivité ionique élevée. Les matériaux de faible densité sont préférés aux matériaux de densité plus élevée, car le poids de la batterie produite peut être réduit. La constante diélectrique est de préférence égale ou supérieure à 5. Selon un mode de réalisation, lesdites particules inorganiques sont choisies dans le groupe consistant en : $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$, $Pb_{1-x}La_x$ Zr_yO_3 ($0<x<1$, $0<y<1$), $PbMg_3Nb_{2/3}O_3$, $PbTiO_3$, 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. Le revêtement pour séparateur peut

éventuellement comprendre de 0 à 15 % en poids sur la base du polymère, et de préférence 0,1 à 10 % en poids d'additifs, choisis parmi les épaississants, les agents d'ajustement du pH, les agents anti-sédimentation, les tensioactifs, les agents mouillants, les charges, les agents anti-mousse et les promoteurs d'adhésion fugitive ou non. Les charges mentionnées ici dans les additifs sont différentes des particules inorganiques mentionnées ci-dessus.

[0076] Selon un autre aspect de la présente invention, une batterie Li-ion est fournie. Préférablement, la batterie Li-ion comprend une électrode positive, une électrode négative et ledit séparateur selon la présente invention. Ladite batterie comprend de préférence un sel d'électrolyte sélectionné parmi le groupe consistant $LiCF_3SO_3$, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiN(SO_2F)_2$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiN(SO_2C_2F_3)_2$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $LiN(SO_2F)(SO_2CF_3)$, $LiN(SO_2F)(SO_2C_2F_5)$, $LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_2F_5)$,$LiAsF_6$, $LiBF_2C_2O_4$, $LiNO_3$, $LiPF3(CF_2CF_3)_3$, LiBETI (Lithium bis(pentafluoroethanesulfonyl)imide), LiTDI (Lithium 4,5-dicyano-2-trifluoromethylimidazole), ou un mélange de ceux-ci.

[0077] Selon un autre aspect de la présente invention, ledit polymère fluoré **P1** peut être utilisé dans la préparation d'un polymère conducteur, d'un électrolyte solide pour piles à combustibles, de peintures, de câbles, de fils, d'équipements anticorrosion pour l'industrie chimique, de revêtements pour la construction ou l'architecture. Le revêtement peut être un revêtement hydrophile, hydrophobe ou absorbant l'UV. De manière générale, ledit polymère fluoré **P1** a des applications dans le domaine des semi-conducteurs et de l'électronique, du pétrole et du gaz, l'automobile, la câblerie, l'architecture et le bâtiment, l'aérospatiale, dans l'industrie chimique où le polymère fluoré **P1** peut être utilisé dans des procédés de production, dans des équipements de stockage ou de transport, comme agent anticorrosion.

Exemples

[0078] Exemple 1 (invention)

[0079] Un réacteur à haute pression de 250 ml a été rincé à l'azote. Après cela, il a été rempli à température ambiante (24°C) avec 22 bars de VDF. Ensuite, 70ml d'eau ont été ajoutés au réacteur puis il a été chauffé à 88°C, la pression obtenue était de 40 bars. La réaction a été initiée par l'injection de persulfate de potassium and d'hypophosphite de sodium (0,14g de KPS et 0,08g de NaH_2PO_2 dans 15ml d'eau). Un exotherme s'est produit et la pression a été diminuée. Lorsqu'aucune chute pression n'a été observée (pression finale = 22 bars), le réacteur a été refroidi et ouvert. Après lavage à l'eau puis filtration, le polymère obtenu a été caractérisé par RMN : ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO-d6) δ -84.84, -85.07 – -85.61, -92.01, -92.66, -94.77, -95.89, -98.27, -99.25, -102.79, -104.35, -106.32, -108.51, -113.84, -114.33, -115.62, -116.11. ^{31}P NMR (121 MHz, DMSO-d6) δ 30.26 – 28.42 (m).

[0080] Exemple 2 (comparatif)

[0081] L'exemple 1 a été reproduit à l'exception de l'hypophosphite de sodium qui n'a pas été ajouté. Le polymère obtenu a été caractérisé par RMN : ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO-d6) δ -91.97, -92.49, -92.86, -94.75, -96.00, -98.32, -98.94 – -99.42, -104.30, -107.39, -110.24, -113.85, -114.44, -115.70, -116.12. ^{31}P NMR (121 MHz, DMSO-d6) δ pas de signal.

[0082] Le présent procédé permet de préparer un polymère fluoré comprenant des groupements fonctionnels de type -P(O)(OH)-. Ledit polymère selon la présente invention permet d'améliorer l'adhésion sur le métal du polymère fluoré ainsi préparé par rapport à un polymère ne comprenant pas cette fonctionnalité. La présente invention fournit un procédé efficace de préparation de polymère fluoré fonctionnalisé.

Revendications

[Revendication 1] Procédé de préparation d'un polymère fluoré **P1** comprenant une étape a) de polymérisation en milieu aqueux d'un monomère fluoré **M1** en présence d'un initiateur **A2** et d'un agent de transfert de chaine **A1** caractérisé en ce que l'agent de transfert de chaine **A1** est l'acide hypophosphoreux ou un sel de celui-ci ou l'oxyde de phosphine ; de préférence l'agent de transfert de chaine **A1** est l'acide hypophosphoreux ou un sel de celui-ci.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que ledit monomère fluoré **M1** est sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinyle, fluorure de vinylidène, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); perfluoro(1,3-dioxole); perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole); le produit de formule CF_2 $=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ dans laquelle X est SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN ou CH_2OPO_3H; le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$; le produit de formule $F(CF_2)nCH_2OCF=CF_2$dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule $R^1CH_2OCF=CF_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $F(CF_2)m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule R^2 $OCF=CH_2$ dans laquelle R^2 est $F(CF_2)p$ et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroethylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci.

[Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit monomère fluoré **M1** est le fluorure de vinylidène et optionnellement l'étape de polymérisation est mise en œuvre en présence d'un monomère **M1'** sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (VF_3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ dans laquelle X

est SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN ou CH_2OPO_3H; le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$; le produit de formule $F(CF_2)nCH_2OCF=CF_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule $R^1CH_2OCF=CF_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $F(CF_2)m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule $R^2OCF=CH_2$ dans laquelle R^2 est $F(CF_2)p$ et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroethylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci ; ou en présence d'un monomère **M1''** de formule (Ia) $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ 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, $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H$, -OC(O)R'', -C(O)O-R'' ou un hétérocycle à cinq ou dix chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique ; R'' étant sélectionné parmi le groupe consistant en C_1-C_6 alkyle ou C_6-C_{12} aryle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H$.

[Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ratio molaire entre ledit agent de transfert de chaine **A1** et ledit initiateur **A2** est supérieur ou égale à 1,0.

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape a) de polymérisation est mise en œuvre à une température de 40 à 120°C et optionnellement une pression de 10 à 120 bara.

[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape a) de polymérisation est mise en œuvre en présence d'une teneur massique dudit agent de transfert de chaine **A1** de 0,1% à 10% sur base du poids total dudit monomère fluoré **M1**.

[Revendication 7] Polymère fluoré **P1** comprenant des unités monomériques issues d'un monomère fluoré **M1** sélectionné parmi le groupe consistant en fluorure de vinyle, fluorure de vinylidène, trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le

perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); perfluoro(1,3-dioxole); perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole); le produit de formule CF_2 $=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ dans laquelle X est SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN ou CH_2OPO_3H; le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$; le produit de formule $F(CF_2)nCH_2OCF=CF_2$dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule $R^1CH_2OCF=CF_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $F(CF_2)m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule R^2 $OCF=CH_2$ dans laquelle R^2 est $F(CF_2)p$ et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroethylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci ;

caractérisé en ce que ledit polymère fluoré **P1** comprend des motifs de formule -P(O)(O^-X^+)- avec X = H, Li, Na ou K ; ledit polymère fluoré **P1** comprenant en mole un motif -P(O)(O^-X^+)- pour 100 à 100000 unités monomériques issues du monomère fluoré **M1**.

[Revendication 8] Polymère fluoré **P1** selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'il comprend des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et optionnellement des unités monomériques issues d'un monomère **M1'** sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (VF_3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ dans laquelle X est SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN ou CH_2OPO_3H; le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$; le produit de formule $F(CF_2)nCH_2$ $OCF=CF_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule R^1CH $_2OCF=CF_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $F(CF_2)m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule $R^2OCF=CH_2$ dans laquelle R^2 est $F(CF_2)p$ et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroethylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci ; ou optionnellement des unités monomériques

issues d'un monomère **M1''** de formule (Ia) $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ 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, $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H$, -OC(O)R'', -C(O)O-R'' ou un hétérocycle à cinq ou dix chainons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaine cyclique ; R'' étant sélectionné parmi le groupe consistant en C_1 - C_6 alkyle ou C_6-C_{12} aryle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH, $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-PO_3H$.

[Revendication 9] Liant pour électrode comprenant ledit polymère fluoré **P1** selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8.

[Revendication 10] Electrode comprenant ledit polymère fluoré **P1** selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8.

[Revendication 11] Batterie, de préférence lithium-ion, comprenant ladite électrode selon la revendication précédente.

[Revendication 12] Utilisation dudit polymère fluoré **P1** selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8 dans la préparation d'un polymère conducteur, d'un électrolyte solide pour piles à combustibles, de peintures, de câbles, de fils, d'équipements anticorrosion pour l'industrie chimique, de revêtements pour la construction ou l'architecture.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 924067
FR 2311955

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 3 645 991 A (NERSASIAN ARTHUR) 29 février 1972 (1972-02-29) * colonne 1, lignes 11-41 * * colonne 2, ligne 31 - colonne 3, ligne 6 * * revendications I-III; exemples 3,4 * -----	1-9,12	C08F 14/18 C08F 2/16 C08F 2/38 C08F 8/40 H01M 10/05 H01M 4/13 H01M 4/62
A	US 2008/032194 A1 (NAKAI HIDEKI [JP] ET AL) 7 février 2008 (2008-02-07) * alinéas [0002], [0008] - [0084]; revendications 1-12; exemples 1-2,2-2 * -----	1-12	
A	WO 2022/121140 A1 (GUANGDONG KAIJIN NEW ENERGY TECH CO LTD [CN]) 16 juin 2022 (2022-06-16) * modes de réalisations 1-4; alinéas [0002], [0022] - [0036] * -----	1-12	
A	WO 2022/200345 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS IT [IT]) 29 septembre 2022 (2022-09-29) * alinéas [0002], [0007], [0010] - [0022], [0030] - [0044], [0050] - [0092] * * revendications 1-12; exemples 1,2 * -----	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M C08F
A	US 6 409 867 B1 (KRONFLI ESAM [GB] ET AL) 25 juin 2002 (2002-06-25) * colonne 1, lignes 4-7 * * colonne 2, lignes 14-51 * * revendications 1-10; exemples A, B * -----	1-12	

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
16 mai 2024	Dessemond, C

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2311955 FA 924067

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 16-05-2024
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3645991 A	29-02-1972	CA 945299 A	09-04-1974
		DE 2114440 A1	21-10-1971
		FR 2092499 A5	21-01-1972
		GB 1337449 A	14-11-1973
		JP S532913 B1	01-02-1978
		NL 7103502 A	05-10-1971
		US 3645991 A	29-02-1972
US 2008032194 A1	07-02-2008	JP 4215078 B2	28-01-2009
		JP 2008027778 A	07-02-2008
		US 2008032194 A1	07-02-2008
WO 2022121140 A1	16-06-2022	CN 112563492 A	26-03-2021
		DE 102021005841 A1	15-06-2022
		KR 20220083609 A	20-06-2022
		WO 2022121140 A1	16-06-2022
WO 2022200345 A1	29-09-2022	EP 4315456 A1	07-02-2024
		JP 2024511410 A	13-03-2024
		KR 20230160283 A	23-11-2023
		WO 2022200345 A1	29-09-2022
US 6409867 B1	25-06-2002	AT E215267 T1	15-04-2002
		DE 69804465 T2	10-10-2002
		EP 1008202 A1	14-06-2000
		JP 2001511593 A	14-08-2001
		KR 20010022123 A	15-03-2001
		TW 409436 B	21-10-2000
		US 6409867 B1	25-06-2002
		WO 9905744 A1	04-02-1999

EPO FORM P0465