

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 139 570

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

②① N° d'enregistrement national :

22 09039

⑤① Int Cl⁸ : C 08 L 27/12 (2022.01), C 08 L 27/16, 27/20, 33/10,
33/02, H 01 M 50/411, 10/02

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 09.09.22.

③③ Priorité :

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

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.03.24 Bulletin 24/11.

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

⑦② Inventeur(s) : BEAUME François, DEVISME Samuel
et FINE Thomas.

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE SA.

○ Demande(s) d'extension :

⑦④ Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤④ Composition à base d'au moins un polymère fluoré et d'au moins un polymère hydrophile pour revêtement
de séparateur.

⑤⑦ La présente invention concerne une composition comprenant un polymère P1 comprenant des motifs monomériques issus du fluorure de vinylidène et optionnellement d'un comonomère M1 compatible avec le fluorure de vinylidène et un polymère P2 comprenant des motifs monomériques issus d'un monomère M2 de formule $R_1R_2C=C(R_3)C(O)R$ dans laquelle les substituants R1, R2 et R3 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H et C1-C5 alkyle ; R est sélectionné parmi le groupe consistant en —NHC(CH₃)₂CH₂C(O)CH₃ ou —OR' avec R' sélectionné parmi le groupe consistant en H et C1-C18 alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) —OH ou un hétérocycle à cinq ou six chaînons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaîne cyclique, caractérisée en ce que la température de cristallisation de ladite composition est $T_c < -3,7496x + 130$ avec x étant la teneur massique en comonomère M1 sur base du poids total dudit polymère P1.

FR 3 139 570 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition à base d'au moins un polymère fluoré et d'au moins un polymère hydrophile pour revêtement de séparateur

Domaine technique

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

Arrière-plan technologique de l'invention

[0002] Les batteries lithium-ion comportent également un séparateur disposé entre la cathode et l'anode. Les séparateurs doivent à la fois présenter de faibles épaisseurs, une tenue mécanique et en température suffisante, une bonne résistance électrochimique aux voltages auxquels ils sont exposés, une affinité optimale pour l'électrolyte et plus généralement permettre une excellente conductivité ionique. Le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et ses dérivés présentent un intérêt comme revêtement de séparateur en polyoléfine, pour leur stabilité électrochimique, et pour leur constante diélectrique élevée qui favorise la dissociation des ions et donc la conductivité. On connaît par US 2015/0155539 des séparateurs à base de copolymères de PVDF sur lesquels sont greffés des chaînes latérales incluant des motifs hydrophiles.

[0003] Il existe toujours un besoin pour développer de nouveaux revêtements pour séparateurs qui soient mis en œuvre facilement et qui présentent un bon compromis entre l'adhésion à sec, l'adhésion à l'état humide, la conductivité ionique et la stabilité à la chaleur.

[0004] L'invention a donc pour but de remédier à au moins un des inconvénients de l'art antérieur.

Résumé de l'invention

[0005] Selon un premier aspect, la présente invention fournit une composition comprenant un polymère **P1** comprenant des motifs monomériques issus du fluorure de vinylidène et optionnellement d'un comonomère **M1** compatible avec le fluorure de vinylidène et un polymère **P2** comprenant des motifs monomériques issus d'un monomère **M2** de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ dans laquelle les substituants R^1 , R^2 et R^3 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H et C_1-C_5 alkyle ; R est sélectionné parmi le groupe consistant en $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ ou $-OR'$ avec R' sélectionné parmi le groupe consistant en H et C_1-C_{18} alkyle option-

nellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) –OH ou un hétérocycle à cinq ou six chaînons comprenant au moins un atome d’azote dans sa chaîne cyclique, caractérisée en ce que la température de cristallisation de ladite composition est $T_c < -3,7496x + 130$ avec x étant la teneur massique en comonomère **M1** sur base du poids total dudit polymère **P1**. La température de cristallisation est déterminée selon la norme ASTM D3418.

- [0006] La présente invention fournit une composition ayant un bon compromis entre différentes propriétés telles que l’adhésion, la conductivité et la stabilité thermique lorsque celle-ci est utilisée dans la mise en œuvre de compositions pour séparateur. En particulier, l’obtention d’une composition dont la température de cristallisation respecte l’équation ci-dessus permet d’aboutir aux propriétés visées. Dans certains cas, ladite composition peut ne pas avoir de température de cristallisation mesurable par DSC selon la norme ASTM D3418 ; ces compositions sont englobées dans les compositions selon la présente invention puisque la température de cristallisation est considérée comme nulle. Ce type de compositions peut être obtenue avec une teneur massique élevée en comonomère **M1** dans ledit polymère **P1**, par exemple supérieure à 20% en poids sur base du poids total dudit polymère **P1**.
- [0007] Selon un mode de réalisation préféré, le ratio massique **P1** / **P2** varie de 95/5 à 5/95, avantageusement de 95/5 à 25/75, de préférence de 95/5 à 40/60, en particulier de 95/5 à 50/50.
- [0008] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère **P1** est sélectionné parmi le groupe consistant en les homopolymères de fluorure de vinylidène et des copolymères à base de fluorure de vinylidène et d’au moins un comonomère **M1** compatible avec le fluorure de vinylidène.
- [0009] Selon un mode de réalisation préféré, ledit au moins un comonomère **M1** compatible avec le fluorure de vinylidène est sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle, le tétrafluoroéthylène, l’hexafluoropropylène, les trifluoropropènes, les tétrafluoropropènes, l’hexafluoroisobutylène, le perfluorobutyléthylène, les pentafluoropropènes, les perfluoroalkylvinyléthers le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène, le chlorotrifluoropropène et l’éthylène ou un mélange de ceux-ci.
- [0010] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère **P1** comprend des motifs monomériques portant au moins l’une des fonctions suivantes sélectionnées parmi le groupe consistant en acide carboxylique, anhydride d’acide carboxylique, esters d’acide carboxylique, groupes époxy, amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, ou phosphonique.
- [0011] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère **P2** contient des motifs mono-

mériques issus d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de t-butyle, l'acrylate de n-dodécyle, l'acrylate d'amyle, l'acrylate d'isoamyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylamide de diacétone, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate d'hydroxybutyle, l'acide acrylique de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de t-butyle, le méthacrylate de n-dodécyle, le méthacrylate d'amyle, le méthacrylate d'isoamyle, le méthacrylate d'hexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de n-octyle, le méthacrylate d'ureido et les mélanges de ceux-ci.

- [0012] Selon un mode de réalisation préféré, la température de cristallisation de ladite composition est $T_c < -3,7496x + 128$ avec x étant la teneur massique en comonomère **M1** sur base du poids total dudit polymère **P1**.
- [0013] Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition est sous la forme d'un latex.
- [0014] Selon un autre aspect, la présente invention fournit un séparateur pour dispositif électrochimique choisi dans le groupe : Li-ion, condensateur, condensateur électrique à double couche, et assemblage membrane électrode (AME) pour pile à combustible, ledit séparateur comprenant un support poreux et ladite composition selon la présente invention.
- [0015] Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition a un ratio massique **P1/P2** variant de 95/5 à 5/95.
- [0016] Selon un autre aspect, la présente invention fournit une batterie secondaire Li-ion comprenant une anode, une cathode et un séparateur, dans laquelle ledit séparateur est selon la présente invention.

Description détaillée de l'invention

Composition

- [0017] Selon un premier aspect de la présente invention, une composition comprenant un polymère **P1** et un polymère **P2** est fournie. Ledit polymère **P1** est un polymère fluoré, c'est-à-dire comprenant des unités monomériques contenant au moins un atome de fluor. Ledit polymère **P2** est un polymère comprenant des unités monomériques contenant au moins un groupement hydrophile. Lesdits polymères **P1** et **P2** peuvent être sous une forme réticulée ou non et peuvent être linéaires ou branchés.
- [0018] Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprenant lesdits polymères **P1** et **P2** et ayant une température de cristallisation telle que définie dans la présente invention permet d'aboutir à de bons compromis dans les propriétés visées en fonction des applications dans lesquelles la composition est utilisée. Ainsi, lorsque la com-

position est utilisée dans un séparateur, celle-ci permet un bon compromis entre l'adhésion à sec et la résistance au solvant comme ceci est démontré dans la présente demande.

- [0019] Avantageusement, les propriétés visées ci-dessus sont obtenues lorsque ladite composition a une température de cristallisation de ladite composition est $T_c < -3,7496x + 128$ avec x étant la teneur massique en comonomère **M1** sur base du poids total dudit polymère **P1**. De préférence, ladite composition a une température de cristallisation de ladite composition est $T_c < -3,7496x + 126$ avec x étant la teneur massique en comonomère **M1** sur base du poids total dudit polymère **P1**. Plus préférentiellement, ladite composition a une température de cristallisation de ladite composition est $T_c < -3,7496x + 124$ avec x étant la teneur massique en comonomère **M1** sur base du poids total dudit polymère **P1**. En particulier, ladite composition a une température de cristallisation de ladite composition est $T_c < -3,7496x + 122$ avec x étant la teneur massique en comonomère **M1** sur base du poids total dudit polymère **P1**. Plus particulièrement, ladite composition a une température de cristallisation de ladite composition est $T_c < -3,7496x + 120$ avec x étant la teneur massique en comonomère **M1** sur base du poids total dudit polymère **P1**. De manière privilégiée, ladite composition a une température de cristallisation de ladite composition est $T_c < -3,7496x + 118$ avec x étant la teneur massique en comonomère **M1** sur base du poids total dudit polymère **P1**. De manière avantageusement privilégiée, ladite composition a une température de cristallisation de ladite composition est $T_c < -3,7496x + 116$ avec x étant la teneur massique en comonomère **M1** sur base du poids total dudit polymère **P1**. De manière préférentiellement privilégiée, ladite composition a une température de cristallisation de ladite composition est $T_c < -3,7496x + 115$ avec x étant la teneur massique en comonomère **M1** sur base du poids total dudit polymère **P1**.
- [0020] De préférence, dans la composition, le ratio massique entre le polymère **P1** et le polymère **P2** varie de 95/5 à 5/95, avantageusement de 95/5 à 25/75, de préférence de 95/5 à 40/60, plus préférentiellement de 95/5 à 50/50, en particulier de 95/5 à 60/40, de manière privilégiée de 90/10 à 65/35.
- [0021] Les teneurs indiquées sont exprimées en poids, sauf si indiqué autrement. Pour toutes les gammes indiquées, les bornes sont comprises, sauf si indiqué autrement.
- [0022] i) Polymère **P1**
- [0023] De préférence, ledit polymère **P1** est à base d'un monomère de fluorure de vinylidène ($\text{CF}_2=\text{CH}_2$ ou VDF) c'est-à-dire comprend des unités monomériques issus du fluorure de vinylidène. Ledit polymère **P1** peut être aussi désigné par l'abréviation PVDF.
- [0024] Selon un mode de réalisation, le polymère **P1** est un homopolymère du fluorure de vinylidène. Dans ce cas, x est égale à 0 et la température de cristallisation de ladite

composition est inférieure à 130°C.

- [0025] Selon un autre mode de réalisation, le polymère **P1** est un copolymère du fluorure de vinylidène avec au moins un comonomère **M1** compatible avec le fluorure de vinylidène. Les comonomères **M1** compatibles avec le fluorure de vinylidène peuvent être halogénés (fluorés, chlorés ou bromés) ou non-halogénés. Des exemples de comonomères **M1** fluorés appropriés sont : le fluorure de vinyle, le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène, les trifluoropropènes et notamment le 3,3,3-trifluoropropène, les tétrafluoropropènes et notamment le 2,3,3,3-tétrafluoropropène ou le 1,3,3,3-tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, le perfluorobutyléthylène, les pentafluoropropènes et notamment le 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ou le 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, les perfluoroalkylvinyléthers et notamment ceux de formule générale $R_f-O-CF-CF_2$, R_f étant un groupement alkyle, de préférence en C_1 à C_4 (des exemples préférés étant le perfluoropropylvinyléther et le perfluorométhylvinyléther).
- [0026] Le comonomère fluoré peut comporter un atome de chlore ou de brome. Il peut en particulier être choisi parmi le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène et le chlorotrifluoropropène. Le chlorofluoroéthylène peut désigner soit le 1-chloro-1-fluoroéthylène, soit le 1-chloro-2-fluoroéthylène. L'isomère 1-chloro-1-fluoroéthylène est préféré. Le chlorotrifluoropropène est de préférence le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène ou le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.
- [0027] Le copolymère de VDF peut aussi comprendre des monomères non halogénés tels que l'éthylène, et/ou des comonomères acryliques ou méthacryliques.
- [0028] Le polymère **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. Le comonomère **M1** peut être présent dans une teneur de 1 à 50%, avantageusement de 2 à 30% en poids par rapport au poids dudit polymère **P1**.
- [0029] Selon un mode de réalisation, le polymère **P1** est un copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) (P(VDF-HFP)), ayant un pourcentage en poids d'unités monomères d'hexafluoropropylène de 2 à 30%, avantageusement de 2 à 25%, de préférence de 2 à 20 %, de préférence de 4 à 15 % en poids par rapport au poids dudit polymère **P1**. Selon un autre mode de réalisation, le polymère **P1** est un copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) (P(VDF-HFP)), ayant un pourcentage en poids d'unités monomères d'hexafluoropropylène de 20 à 30%, avantageusement de 20 à 25% en poids par rapport au poids dudit polymère **P1**.
- [0030] Selon un mode de réalisation, le polymère **P1** est un copolymère de fluorure de vinylidène et de tétrafluoroéthylène (TFE).

- [0031] Selon un mode de réalisation, le polymère **P1** est un copolymère de fluorure de vinylidène et de chlorotrifluoroéthylène (CTFE).
- [0032] Selon un mode de réalisation, le polymère **P1** est un terpolymère de VDF-TFE-HFP. Selon un mode de réalisation, le polymère **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.
- [0033] Selon un mode de réalisation, le polymère **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 monomère VDF, selon des techniques bien connues par l'homme du métier.
- [0034] Selon un mode de réalisation, le groupement fonctionnel est porteur d'une fonction acide carboxylique qui est un groupe de type acide (méth)acrylique choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate et hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate. Ainsi, ledit polymère **P1** peut comprendre des motifs monomériques issus d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en acide acrylique, acide méthacrylique, acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'hydroxyéthyle, méthacrylate d'hydroxypropyle et méthacrylate d'hydroxyéthylhexyle.
- [0035] Selon un mode de réalisation, les unités portant la fonction acide carboxylique comprennent en outre un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le soufre, l'azote et le phosphore.
- [0036] Selon un mode de réalisation, la fonctionnalité est introduite par l'intermédiaire de l'agent de transfert utilisé lors du procédé de synthèse. L'agent de transfert est un polymère de masse molaire inférieure ou égale à 20000 g/mol et porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes : acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, les groupes époxy (tel que le glycidyle), amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, phosphonique. Un exemple d'agent de transfert de ce type sont les oligomères d'acide acrylique.
- [0037] La teneur en groupes fonctionnels dudit polymère **P1** est d'au moins 0,01% molaire, de préférence d'au moins 0,1 % molaire, et au plus de 15% molaire, de préférence au plus 10% molaire.
- [0038] Ledit polymère **P1** peut comprendre des groupements terminaux constitués dudit

agent de transfert. En particulier, l'agent de transfert est un polymère de masse molaire inférieure ou égale à 20000 g/mol et porteur de groupes fonctionnels sélectionnés parmi le groupe consistant en acide carboxylique ou ester d'acide carboxylique.

- [0039] Le polymère **P1** a de préférence un poids moléculaire élevé. Par poids moléculaire élevé, tel qu'utilisé ici, on entend un polymère **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.
- [0040] Selon un mode de réalisation, le polymère **P1** porteur de groupes fonctionnels peut se réticuler soit par auto-condensation de ses groupes fonctionnels, soit par réaction avec un catalyseur et/ou un agent de réticulation, tels que les résines mélamine, les résines époxy et similaires, ainsi que les agents de réticulation connus de faible poids moléculaire tels que les polyisocyanates di- ou supérieurs, les polyaziridines, les polycarbodiimides, les polyoxazolines, les dialdéhydes tels que le glyoxal, les acétoacétates, les malonates, les acétals, les thiols et les acrylates di- et trifonctionnels, les molécules époxy cycloaliphatiques, les organosilanes tels que les époxysilanes et les amino silanes, les carbamates, les diamines et les triamines, les agents chélateurs inorganiques tels que certains sels de zinc et de zirconium, les titanés, les glycouriles et d'autres aminoplastes. Dans certains cas, des groupes fonctionnels provenant d'autres ingrédients de polymérisation, tels que les tensioactifs, les initiateurs, les particules d'ensemencement, peuvent être impliqués dans la réaction de réticulation. Lorsque deux ou plusieurs groupes fonctionnels sont impliqués dans le processus de réticulation, les paires de groupes réactifs complémentaires sont, par exemple, hydroxyle-isocyanate, acide-époxy, amine-époxy, hydroxyle-mélamine, acétoacétate-acide. Les monomères d'acrylate et/ou de méthacrylate ne contenant pas de groupes fonctionnels capables d'entrer dans des réactions de réticulation après la polymérisation, doivent, de préférence, représenter 70 % ou plus en poids du mélange total de monomères, et plus préférablement, doivent être supérieurs à 90 % en poids. Selon un mode de réalisation, le polymère **P1** comprend un agent de réticulation choisi dans le groupe constitué par les isocyanates, les diamines, l'acide adipique, les dihydrazides et leurs combinaisons.
- [0041] Selon certains modes de réalisation, le PVDF homopolymère et les copolymères de VDF sont composés de VDF biosourcé. Le terme « biosourcé » signifie « issu de la biomasse ». Ceci permet d'améliorer l'empreinte écologique du séparateur. Le VDF biosourcé peut être caractérisé par une teneur en carbone renouvelable, c'est-à-dire en carbone d'origine naturelle et provenant d'un biomatériau ou de la biomasse, d'au moins 1 % atomique comme déterminé par la teneur en ¹⁴C selon la norme NF EN 16640. Le terme de « carbone renouvelable » indique que le carbone est d'origine naturelle et provient d'un biomatériau (ou de la biomasse), comme indiqué ci-après. Selon certains modes de réalisation, la teneur en bio-carbone du VDF peut être su-

périeure à 5%, de préférence supérieure à 10%, de préférence supérieure à 25%, de préférence supérieure ou égale à 33%, de préférence supérieure à 50%, de préférence supérieure ou égale à 66%, de préférence supérieure à 75%, de préférence supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95%, de préférence supérieure à 98%, de préférence supérieure à 99%, avantageusement égale à 100%.

- [0042] Les polymères **P1** homopolymères et les copolymères de VDF utilisés dans l'invention peuvent être obtenus par des méthodes de polymérisation connues comme la polymérisation en émulsion ou en suspension.
- [0043] Selon un mode de réalisation, ils sont préparés par un procédé de polymérisation en émulsion en l'absence d'agent tensioactif fluoré.
- [0044] La polymérisation du fluorure de vinylidène aboutit de préférence à un latex ayant généralement une teneur en solides de 10 à 60 % en poids, de préférence de 10 à 50 %, et ayant une taille de particule moyenne en poids inférieure à 1 micromètre, de préférence inférieure à 1000 nm, de préférence inférieure à 800 nm, et plus préfé-
rablement inférieure à 600 nm. La taille moyenne en poids des particules est gé-
néralement d'au moins 20 nm, de préférence d'au moins 50 nm, et avantageusement la
taille moyenne est comprise dans la gamme de 100 à 400 nm. Les particules de
polymère peuvent former des agglomérats dont la taille moyenne en poids est de 1 à 30
micromètres, et de préférence de 2 à 20 micromètres. Les agglomérats peuvent se
briser en particules discrètes pendant la formulation et l'application sur un substrat.
- [0045] ii) Polymère **P2**
- [0046] Comme mentionné ci-dessus, ledit polymère **P2** comprend des motifs monomériques
issus d'un monomère **M2** de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ dans laquelle les sub-
stituants R^1 , R^2 et R^3 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le
groupe consistant en H et C_1 - C_5 alkyle ; R est sélectionné parmi le groupe consistant en
-NHC(CH₃)₂CH₂C(O)CH₃ ou -OR' avec R' sélectionné parmi le groupe consistant en
H et C_1 - C_{18} alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) -OH
ou un hétérocycle à cinq ou dix chaînons comprenant au moins un atome d'azote dans
sa chaîne cyclique. Ledit hétérocycle peut être saturé ou insaturé ou aromatique. Ledit
hétérocycle peut être monocyclique ou bicyclique. Ledit hétérocycle peut être un cycle
pyrrole, pyrrolidine, pyridine, pipéridine, pyrimidine, pyrazine, 1,4-dihydropyridine,
indole, oxindole, isatine, quinoléine, isoquinoléine, quinazoline, imidazoline, pyra-
zolidine, 2-pyrrolidone, delta-lactame, succinimide, 2-imidazolidinone,
4-imidazolidinone. Ledit hétérocycle peut être substitué par un ou plusieurs
groupements C_1 - C_5 alkyle. Comme mentionné ci-dessus, le C_1 - C_{18} alkyle est option-
nellement substitué par ledit hétérocycle. Ce dernier peut être lié à la chaîne alkyle par
l'atome d'azote ou tout autre atome formant l'hétérocycle. De préférence
l'hétérocycle est 2-pyrrolidone, delta-lactame, succinimide, 2-imidazolidinone,

4-imidazolidinone.

- [0047] De préférence, ledit polymère **P2** comprend des motifs monomériques issus d'un monomère **M2** de (meth)acrylate d'alkyle de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ dans laquelle les substituants R^1 , R^2 et R^3 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H et C_1 - C_5 alkyle ; R est sélectionné parmi le groupe consistant en $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ ou $-OR'$ avec R' sélectionné parmi le groupe consistant en C_1 - C_{18} alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) $-OH$ un hétérocycle à cinq ou dix chaînons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaîne cyclique. De préférence, l'hétérocycle est tel que défini ci-dessus, en particulier l'hétérocycle est 2-pyrrolidone, deltalactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone. L'expression « (meth)acrylate d'alkyle » englobe les acrylates d'alkyle et les méthacrylates d'alkyle.
- [0048] Selon un mode de réalisation préféré, le substituant R' est sélectionné parmi le groupe consistant en H, méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, t-butyle, n-dodécyle, amyle, isoamyle, hexyle, 2-éthylhexyle, lauryle, n-octyle, hydroxybutyle, hydroxypropyle, éthyle substitué par un groupement ureido, hydroxy éthyle, hydroxy propyle, hydroxy butyle.
- [0049] En particulier, ledit polymère **P2** comprend des motifs monomériques issus d'un monomère **M2** de (meth)acrylate d'alkyle de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ dans laquelle les substituants R^1 et R^2 sont H ; R^3 est H ou CH_3 ; R est $-OR'$ avec R' sélectionné parmi le groupe consistant en H, méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, t-butyle, hydroxy propyle, hydroxy butyle, 2-pyrrolidone, deltalactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone.
- [0050] Ainsi le (meth)acrylate d'alkyle peut être l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de t-butyle, l'acrylate de n-dodécyle, l'acrylate d'amyle, l'acrylate d'isoamyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylamide de diacétone, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate d'hydroxybutyle, l'acide acrylique de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'ureido et les mélanges de ceux-ci. Parmi ceux-ci, les acrylates d'alkyle avec un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone sont préférés, et les acrylates d'alkyle avec un groupe alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone sont plus préférables. Ces composés peuvent être utilisés seuls ou en mélange de deux ou plusieurs. Ainsi, ledit polymère **P2** peut être un homopolymère d'un monomère **M2** tel que défini ci-dessus ou un copolymère issu d'un mélange d'un ou plusieurs monomère **M2** tel que défini ci-dessus.
- [0051] Le terme « acrylate » comprend ici et les acrylates et les méthacrylates.
- [0052] Le composé éthyléniquement insaturé facultatif copolymérisable avec l'acrylate d'alkyle et le méthacrylate d'alkyle comprend :

- [0053] - (A) un composé alcényle contenant un groupe fonctionnel, et
- [0054] - (B) un composé alcényle sans groupe fonctionnel.
- [0055] Le composé alcényle (A) contenant un groupe fonctionnel comprend, par exemple, des acides carboxyliques α,β -insaturés tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide fumarique, l'acide crotonique, l'acide itaconique et similaires ; des composés esters vinyliques tels que l'acétate de vinyle, le vinyle néodécanoate et similaires ; les composés amides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylacrylamide, le N-méthylméthacrylamide, le N-méthylolacrylamide, le N-méthylolméthacrylamide, le N-alkylacrylamide, le N-alkylméthacrylamide, le N,N-dialkylacrylamide, le N,N-dialkylméthacrylamide, le diacétone acrylamide et similaires ; les esters d'acide acrylique tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de N-dialkylaminoéthyle, l'acrylate de glycidyle, l'acrylate de n-dodecyl, l'acrylate de fluoroalkyle et similaires ; les esters d'acide méthacrylique tels que le méthacrylate de dialkylaminoéthyle, le méthacrylate de fluoroalkyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de n-octyle, t-butyl methacrylate, le méthacrylate de glycidyle, le diméthacrylate d'éthylèneglycol et similaires ; l'anhydride maléique, et les composés d'éther de glycidyle alcénylique tels que l'éther de glycidyle allylique et similaires. Parmi ceux-ci, on préfère l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, le N-méthylolacrylamide, le N-méthylolméthacrylamide, l'acrylamide de diacétone, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et l'éther glycidylique d'allyle. Ces composés peuvent être utilisés seuls ou en mélange de deux ou plusieurs.
- [0056] Le composé alcénylique sans groupe fonctionnel (B) comprend, par exemple, des diènes conjugués tels que le 1,3-butadiène, l'isoprène et similaires ; des composés hydrocarbonés divinyliques tels que le benzène divinylique et similaires ; et des cyanures alcényliques tels que l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile et similaires. Parmi ceux-ci, les préférés sont le 1,3-butadiène, et l'acrylonitrile. Ces composés peuvent être utilisés seuls ou en mélange de deux ou plusieurs.
- [0057] Il est préférable que le composé alcényle fonctionnel (A) soit utilisé dans une proportion inférieure à 50% en poids par rapport au poids du mélange de monomères et que le composé alcényle sans groupe fonctionnel (B) soit utilisé dans une proportion inférieure à 30% en poids par rapport au poids du mélange de monomères.

Procédé de préparation de la composition

- [0058] Ladite composition selon la présente invention peut être préparé par un procédé comprenant les étapes de:
- [0059] a. Fourniture d'un réacteur contenant ledit polymère **P1** comprenant des motifs monomériques issus du fluorure de vinylidène,
- b. Ajout d'au moins un monomère **M2** de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ telle que

définie dans la présente demande dans ledit réacteur et mise en contact dudit polymère **P1** avec ledit au moins un monomère **M2** pendant au moins 5 minutes ;

- c. Mise en œuvre de la polymérisation dudit au moins un monomère **M2** pour former ladite composition.

[0060] Ledit polymère **P1** est de préférence sous la forme d'un latex.

[0061] Au cours de l'étape b), au moins un monomère **M2** de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ telle que définie dans la présente demande est ajouté dans ledit réacteur. Au cours de l'étape b), de préférence l'ensemble des monomères constitutifs du polymère **P2** sont ajoutés, si celui-ci contient des unités monomériques différentes de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$. L'ajout de l'ensemble desdits au moins un monomère **M2** constitutifs du polymère **P2** à l'étape b) permet d'améliorer l'intimité du mélange entre le polymère **P1** et l'ensemble des unités monomériques constitutives du polymère **P2**. De préférence, ledit au moins un monomère **M2** est sélectionné parmi le groupe consistant en l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de t-butyle, l'acrylate de n-dodécyle, l'acrylate d'amyle, l'acrylate d'isoamyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylamide de diacétone, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de n-octyle, l'acrylate d'hydroxybutyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, l'acide méthyl acrylique, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'ureido et leurs combinaisons. L'étape b) peut optionnellement comprendre également l'ajout d'un composé alcényle (A) et/ou (B) tel que décrit ci-dessus en relation avec le polymère **P2**.

[0062] Lors de l'étape b), le polymère **P1** et ledit au moins un monomère **M2** sont mis en contact pour une durée suffisamment longue pour permettre audit monomère **M2** d'imprégner les particules du polymère **P1** avant la mise en œuvre de la polymérisation de celui-ci. Cette durée de mise en contact est d'au moins 5 minutes, de préférence 10 minutes, en particulier au moins 15 minutes, plus particulièrement au moins 20 minutes. De préférence, le monomère **M2** est ajouté avant l'initiateur. Ceci permet d'aboutir aux compositions privilégiée de la présente invention.

[0063] Ledit procédé comprend également une étape c) au cours de laquelle, ledit au moins un monomère **M2** est polymérisé. L'étape c) est de préférence mise en œuvre en présence d'eau. L'étape c) de polymérisation dudit au moins monomère **M2** est mise en œuvre en présence d'un initiateur. Ledit initiateur peut être un initiateur de type persulfate tel que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate de barium, ou le persulfate d'ammonium ; les bisulfites de métaux alcalins ; les peroxydes tels que le peroxyde de benzoyle, ou le peroxyde de dicumyle; les hydroperoxydes tels que l'hydroperoxyde de méthyle ou l'hydroperoxyde de tert-butyle ; les acyloïnes telles que la benzoïne ; les peracétates tels que le peracétate de méthyle, le peracétate

de tert-butyl ; les perbenzoates tels que le perbenzoate de tert-butyle; les peroxalates tels que le peroxalate de diméthyle ou le peroxalate de di(tert-butyle); les composés de type azo tels que azo-bisisobutyronitrile ou le diméthyle azo-bis-isobutyrate.

L'initiateur est ajouté de préférence dans une teneur de 0,005 à 1% en poids sur base du poids dudit au moins un monomère **M2** et optionnellement desdits composés alcényle (A) et (B) si présents.

- [0064] Optionnellement, l'étape c) est mise en œuvre en présence d'un agent de transfert de chaîne. L'agent de transfert de chaîne peut être un composé oxygéné tel qu'un alcool, carbonate, cétone, ester, éther ; un composé halocarbure ou hydrohalocarbure tel que les chlorocarbures, les hydrochlorocarbures, les chlorofluorocarbures, les hydrochlorofluorocarbures ; l'éthane ou le propane. Alternativement, l'agent de transfert de chaîne peut être un polymère de masse molaire inférieure ou égale à 20000 g/mol et porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes : acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, les groupes époxy (tel que le glycidyle), amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, phosphonique. Un exemple d'agent de transfert de ce type sont les oligomères d'acide acrylique. De préférence, s'il est présent, l'agent de transfert de chaîne est ajouté dans une teneur de 0,05 à 5% en poids sur base du poids dudit au moins un monomère **M2** et optionnellement desdits composés alcényle (A) et (B) si présents.
- [0065] D'autres composés peuvent être également dans la mise en œuvre de ladite composition selon le présent procédé tel que mentionné dans le protocole décrit dans WO 2007/018783.
- [0066] L'étape c) peut être mise en œuvre à une température de 20°C à 160°C. L'étape c) peut être mise en œuvre à une pression de 280 à 20000 kPa.
- [0067] De préférence l'étape b) et c) sont mises en œuvre sous agitation.
- [0068] Ladite composition est de préférence obtenue sous forme d'un latex, c'est-à-dire sous la forme d'une dispersion dans un milieu aqueux.
- [0069] Ainsi, ladite composition est une dispersion aqueuse obtenue par polymérisation en émulsion de 5 à 100, de préférence 5-95 parties en poids d'un mélange de monomères ayant au moins un monomère **M2** choisi dans le groupe constitué par les acrylates d'alkyle dont les groupes alkyle ont 1-18 atomes de carbone et les méthacrylates d'alkyle dont les groupes alkyle ont 1-18 atomes de carbone et éventuellement un composé éthyléniquement insaturé copolymérisable avec les acrylates d'alkyle et les méthacrylates d'alkyle, dans un milieu aqueux en présence de 100 parties en poids de particules d'un polymère **P1** tel que défini ci-dessus. Les particules du polymère **P1** servent de semence à la polymérisation des monomères **M2**. Les particules du polymère **P1** peuvent être ajoutées dans n'importe quel état au système de polymé-

risation, tant qu'elles sont dispersées dans un milieu aqueux sous forme de particules. Comme le polymère **P1** est généralement produit sous forme de dispersion aqueuse, il est pratique que la dispersion aqueuse telle que produite soit utilisée comme particules d'ensemencement.

- [0070] Le produit de la polymérisation est un latex qui peut être utilisé sous cette forme, généralement après filtration des sous-produits solides du processus de polymérisation. Pour l'utilisation sous forme de latex, le latex peut être stabilisé par l'addition d'un agent tensioactif, qui peut être identique ou différent de l'agent tensioactif présent pendant la polymérisation (le cas échéant). Ce tensioactif ajouté ultérieurement peut, par exemple, être un tensioactif ionique ou non ionique. Les particules du polymère **P1** utilisées comme semence peuvent avoir un caractère homogène ou hétérogène ou gradient entre le cœur et la surface des particules, en termes de composition (teneur en comonomère HFP, par exemple) et/ou de masse moléculaire. Dans ladite composition, les chaînes polymères **P1** et **P2** sont enchevêtrées pour former un réseau polymère interpénétré (IPN) tel que défini par l'IUPAC ; qui est différent d'un mélange de polymères préformés. De préférence, les chaînes polymères **P1** et **P2** sont enchevêtrées pour former un réseau polymère interpénétré séquentiel tel que défini par l'IUPAC.

Séparateur

- [0071] Ladite composition selon la présente invention peut être utilisée comme un des matériaux servant à la préparation d'un séparateur dans un dispositif électrochimique. Dans cette application, le ratio massique **P1/P2** varie de préférence de 95/5 à 5/95, en particulier de 95/5 à 40/60, de manière privilégiée de 90/10 à 50/50. De préférence, le polymère **P1** est un copolymère du fluorure de vinylidène et d'au moins un comonomère compatible avec celui-ci tel que décrit ci-dessus. En particulier, le polymère **P1** peut être un copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) (P(VDF-HFP)), ayant un pourcentage en poids d'unités monomères d'hexafluoropropylène de 2 à 30%, avantageusement de 2 à 25%, de préférence de 2 à 20 % en poids par rapport au poids du polymère **P1** ; ou un copolymère de fluorure de vinylidène et de tétrafluoroéthylène (TFE) ; ou un copolymère de fluorure de vinylidène et de chlorotrifluoroéthylène (CTFE) ; ou un terpolymère de VDF-TFE-HFP tel que décrit ci-dessus. En outre, ledit polymère **P1** peut comprendre des motifs monomériques sélectionnés parmi le groupe consistant en acide acrylique, acide méthacrylique, acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'hydroxyéthyle, méthacrylate d'hydroxypropyle et méthacrylate d'hydroxyéthylhexyle.
- [0072] Ladite composition est de préférence utilisée dans le revêtement pour séparateur. En plus de ladite composition, le revêtement pour séparateur peut contenir des particules inorganiques qui servent à former des micropores dans le revêtement (les interstices entre particules inorganiques). L'ajout de particules inorganiques peut contribuer

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

[0073] Ledit séparateur selon la présente invention comprend un revêtement, tel que décrit ci-dessus, éventuellement disposé sur l'une ou les deux faces d'un support poreux. Dans ce cas, le revêtement est utilisé pour enrober le support d'un séparateur, sur au moins une face, sous forme d'une monocouche ou de multicouches. Il n'y a pas de limitation particulière dans le choix du support qui est revêtu du revêtement de l'invention, tant qu'il s'agit d'un substrat poreux ayant des pores. Ledit support peut comprendre une seule couche ou plusieurs couches distinctes. Lorsqu'il comprend plusieurs couches, le revêtement tel que décrit dans la présente invention est disposé sur la face externe du support, c'est-à-dire sur la face qui sera en premier en contact avec la composition électrolytique utilisée dans la batterie. Avantagusement, l'application du revêtement sur le support se fait en voie aqueuse ou en voie solvant. Le substrat poreux peut prendre la forme d'une membrane ou d'un tissu fibreux. Lorsque le substrat poreux est fibreux, il peut s'agir d'un voile non tissé formant un

voile poreux, tel qu'un voile obtenu par filature directe ou fusion-soufflage (de type « spunbond » ou « melt blown ») ou electro-spinning. Des exemples de substrats poreux utiles dans l'invention en tant que support comprennent, sans s'y limiter : les polyoléfinés, le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate, le polyester, le polyacétal, le polyamide, le polycarbonate, le polyimide, la polyétheréthercétone, la polyéther sulfone, le poly(oxyde de phénylène), le poly(sulfure de phénylène), le polyéthylène naphthalène ou leurs mélanges. Cependant, d'autres plastiques techniques résistants à la chaleur peuvent être utilisés sans limitation particulière. Des matériaux non tissés en matériaux naturels et synthétiques peuvent également être utilisés comme substrat du séparateur. Le substrat poreux a généralement une épaisseur de 1 à 50 μm , et sont typiquement des membranes obtenues par extrusion et étirage (procédés 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 préférentiellement entre 0,01 et 10 μm .

[0074] Selon un mode de réalisation alternatif, ledit séparateur ne comprend pas de support poreux. Dans ce cas, ledit séparateur est constitué du revêtement tel que décrit ci-dessus et comprenant ladite composition ; celui-ci est déposé directement sur la cathode ou sur l'anode du dispositif électrochimique. L'absence de support poreux permet de limiter les coûts de production du dispositif électrochimique et les dimensions de celui-ci. Dans ce cas, ledit revêtement remplace le support poreux. Dans ce mode de réalisation, ladite résine polymère a de préférence une porosité de 5 à 95%. La taille moyenne des pores de ladite résine polymère est de préférence comprise entre 0,001 et 50 μm , plus préférentiellement entre 0,01 et 10 μm .

[0075] Selon un autre mode de réalisation alternatif, ledit séparateur ne comprend pas de support poreux et ledit séparateur est sous la forme d'un gel. Ledit séparateur est tel que décrit dans la présente demande. Ledit séparateur est mis sous forme d'un gel par les techniques usuelles telles que le solvant cast ou l'extrusion. Le revêtement pour séparateur de l'invention présente un excellent compromis de propriétés pour l'application de revêtement pour séparateur : une bonne adhérence à sec et à l'état humide, une bonne résistance au(x) solvant(s) d'électrolyte caractérisée par une bonne intégrité conservée et un gonflement modéré.

Exemples

[0076] La température de cristallisation est mesurée par DSC lors du refroidissement, en suivant le programme suivant :

[0077] - Chauffe de 10°C à 200°C à 10°C/min

[0078] - Maintien 1min à 200°C

[0079] - Refroidissement de 200°C à -80°C à 5°C/min.

- [0080] Préparation d'une composition selon l'invention (Exemple 1)
- [0081] Le polymère **P1** utilisé dans l'exemple 1 est un latex de copolymère P(VDF-HFP). Il est utilisé comme semence pour synthétiser la composition selon la présente demande par un procédé de polymérisation en émulsion suivant le protocole décrit dans WO 2007/018783 en présence d'un agent de transfert de chaîne de type oligomères d'acide acrylique de masse molaire inférieur à 20000 g/mol. Dans l'exemple 1, le monomère **M2** utilisé pour préparer le polymère **P2** est un mélange de (meth)acrylate d'alkyle et d'acide méthacrylique. Les monomères **M2** sont mis en contact avec le polymère **P1** pour une durée de 25 minutes avant la mise en œuvre de la polymérisation des monomères **M2**.
- [0082] Préparation d'un mélange de latex (exemple 2 – composition comparative) : Le polymère **P1** et le polymère **P2** sont préparés indépendamment l'un de l'autre par un procédé de polymérisation en émulsion. Dans le présent exemple, le polymère **P2** est préparé en l'absence d'une semence du polymère **P1**. Les deux polymères sous forme de latex sont ensuite mélangés dans un ratio de 70/30. La composition des polymères **P1** et **P2** est la même que celle des polymères **P1** et **P2** de l'exemple 1.
- [0083] Composition comparative de l'exemple 3
- [0084] L'exemple 3 est mis en œuvre à partir d'une composition consistant en le polymère **P1** sous forme de latex de l'exemple 1.
- [0085] Préparation des compositions de revêtement :
- [0086] A température ambiante: 10g d'alumine (Sumitomo Chemical AES-11) sont ajoutés dans 20g d'une solution aqueuse de CMC (Nippon paper FT-3) à 0,5% en poids, puis dispersés dans un mélangeur (Filmix Model 40-L) pendant 30sec à 30m/s. A cette dispersion on ajoute le latex (ou les 2 latex dans le cas des mélanges de latex PVDF et latex acrylique selon le ratio indiqué dans le tableau) de sorte à incorporer 4g du ou des polymères correspondants (quantité de latex ajustée selon le taux de solide de chaque latex dans la gamme 30-45%) et de l'eau déminéralisée pour compléter à un total de 50g de préparation. Le mélange est ensuite homogénéisé avec un agitateur vertical (IKA, Euro-ST) pendant 10min à 600rpm. A 48g de ce mélange, on ajoute 0,24g d'agent mouillant (BYK349), destiné à faciliter l'étalement de la formulation sur le séparateur, en mélangeant dans les mêmes conditions que pour le latex.
- [0087] Application des compositions de revêtement :
- [0088] La composition de revêtement est appliquée à température ambiante ~22°C à l'aide d'un applicateur manuel (bar coater Hohsen Corp., épaisseur du dépôt humide ~23µm, vitesse d'application manuelle environ 100mm/sec) sur un échantillon de séparateur Celgard 2400 (PP monocouche, épaisseur 25µm, largeur 89mm, longueur environ 30cm), puis séchée sur une plaque à 65°C pendant 10min. Le dépôt sec a une épaisseur mesurée à 5-6µm selon les échantillons (micromètre Mitsutoyo Digimatic Indicator

IDH053D). Le séparateur obtenu a une largeur de 89 mm et une longueur de 30 cm.

[0089] Les résultats sont présentés dans le tableau 1 ci-dessous.

[0090] [Tableaux1]

Exemples	%HFP dans P1 (en poids)	Ratio P1 / P2 (en poids)	T _c (°C)	Adhesion sèche (N/m)	Résistance au solvant d'électrolyte
1 (Inv)	6,8	70/30	93,4	1,9	135
2 (Comp.)	6,8	70/30	106,0	4,9	Perte d'intégrité
3 (Comp.)	6,8	100/0	109,2	~0	55

[0091] Le revêtement pour séparateur selon l'invention présente un excellent compromis de propriétés pour l'application visée : une bonne adhérence à sec et une bonne résistance au(x) solvant(s) d'électrolyte caractérisée par une bonne intégrité conservée. A contrario les exemples comparatifs avec une température de cristallisation supérieure à la valeur définie par l'équation $-3,7496x + 130$ montrent au moins une propriété très défavorable.

Revendications

- [Revendication 1] Composition comprenant un polymère **P1** comprenant des motifs monomériques issus du fluorure de vinylidène et optionnellement d'un comonomère **M1** compatible avec le fluorure de vinylidène et un polymère **P2** comprenant des motifs monomériques issus d'un monomère **M2** de formule $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ dans laquelle les substituants R^1 , R^2 et R^3 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H et C_1 - C_5 alkyle ; R est sélectionné parmi le groupe consistant en $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ ou $-OR'$ avec R' sélectionné parmi le groupe consistant en H et C_1 - C_{18} alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) $-OH$ ou un hétérocycle à cinq ou six chaînons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaîne cyclique, caractérisée en ce que la température de cristallisation de ladite composition est $T_c < -3,7496x + 130$ avec x étant la teneur massique en comonomère **M1** sur base du poids total dudit polymère **P1**.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le ratio massique **P1** / **P2** varie de 95/5 à 5/95, avantageusement de 95/5 à 25/75, de préférence de 95/5 à 40/60, en particulier de 95/5 à 50/50.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que ledit polymère **P1** est sélectionné parmi le groupe consistant en les homopolymères de fluorure de vinylidène et des copolymères à base de fluorure de vinylidène et d'au moins un comonomère **M1** compatible avec le fluorure de vinylidène.
- [Revendication 4] Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que ledit au moins un comonomère **M1** compatible avec le fluorure de vinylidène est sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle, le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène, les trifluoropropènes, les tétrafluoropropènes, l'hexafluoroisobutylène, le perfluorobutyléthylène, les pentafluoropropènes, les perfluoroalkylvinyléthers le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène, le chlorotrifluoropropène et l'éthylène ou un mélange de ceux-ci.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que ledit polymère **P1** comprend des motifs monomériques portant au moins l'une des fonctions suivantes sélectionnées parmi le groupe consistant en acide carboxylique, anhydride d'acide car-

- boxylique, esters d'acide carboxylique, groupes époxy, amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, ou phosphonique.
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit polymère **P2** contient des motifs monomériques issus d'un monomère **M2** sélectionné parmi le groupe consistant en l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de t-butyle, l'acrylate de n-dodécyle, l'acrylate d'amyle, l'acrylate d'isoamyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylamide de diacétone, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate d'hydroxybutyle, l'acide acrylique de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de t-butyle, le méthacrylate de n-dodécyle, le méthacrylate d'amyle, le méthacrylate d'isoamyle, le méthacrylate d'hexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de n-octyle, le méthacrylate d'ureido et les mélanges de ceux-ci.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la température de cristallisation de ladite composition est $T_c < -3,7496x + 128$ avec x étant la teneur massique en comonomère **M1** sur base du poids total dudit polymère **P1**.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle est sous la forme d'un latex.
- [Revendication 9] Séparateur pour dispositif électrochimique choisi dans le groupe : Li-ion, condensateur, condensateur électrique à double couche, et assemblage membrane électrode (AME) pour pile à combustible, ledit séparateur comprenant un support poreux et ladite composition selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 8.
- [Revendication 10] Séparateur selon la revendication précédente caractérisé en ce que ladite composition a un ratio massique **P1/P2** variant de 95/5 à 5/95.
- [Revendication 11] Batterie secondaire Li-ion comprenant une anode, une cathode et un séparateur, dans laquelle ledit séparateur est selon la revendication 9 ou la revendication 10.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 909915
FR 2209039

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	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; UEDA, MASAHIRO ET AL: "Polymer-polymer particle composition, its separator , and storage device having it", XP002808351, extrait de STN Database accession no. 2015:1688888 * abrégé * & JP 2015 185514 A (JSR CORP) 22 octobre 2015 (2015-10-22) * exemples S7,S12; tableau 1 * * alinéa [0166] - alinéa [0172]; tableau 3 * * alinéa [0033] * -----	1-11	C08L27/12 C08L27/16 C08L27/20 C08L33/10 C08L33/02 H01M50/411 H01M10/02
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; UEDA, MASAHIRO ET AL: "Production of electric storage device composition, slurry, ", XP002808352, extrait de STN Database accession no. 2016:2129702 * abrégé * & JP 2016 219358 A (JSR CORP) 22 décembre 2016 (2016-12-22) * alinéas [0009] - [0012] * * alinéa [0215] - alinéa [0217]; tableaux 1,3 * ----- -/--	1-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C09J C08L C09D C08F H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 janvier 2023		Parry, Julian	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

5

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 909915

FR 2209039

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	EP 2 897 198 A1 (JSR CORP [JP]) 22 juillet 2015 (2015-07-22) * exemple S7; tableau 1 * * alinéa [0058] * * alinéa [0179] - alinéa [0180] * * alinéas [0055], [0184] * -----	1-11	
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; ABE, TATSUYA ET AL: "The binder composition for electrodes, the slurry for device", XP002808353, extrait de STN Database accession no. 2013:1335599 * abrégé * & JP 2013 168272 A (JSR CORP) 29 août 2013 (2013-08-29) * alinéa [0142] - alinéa [0144]; tableau 1 * -----	1-11	
X	EP 0 360 575 A2 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD [JP]) 28 mars 1990 (1990-03-28) * tableaux 1-2, 5 * -----	1-8	
X	WO 2017/091408 A1 (ARKEMA INC [US]) 1 juin 2017 (2017-06-01) * page 16; tableau IV * -----	1-11	
X	WO 2007/030152 A2 (ARKEMA INC [US]; HANRAHAN KEVIN [US] ET AL.) 15 mars 2007 (2007-03-15) * alinéa [0050] - alinéa [0054] * -----	1-8	
E	WO 2022/200724 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 29 septembre 2022 (2022-09-29) * exemples; tableaux * ----- --/--	1-11	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 janvier 2023		Parry, Julian	
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	

5

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 909915
FR 2209039

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	WO 2020/263936 A1 (ARKEMA INC [US]) 30 décembre 2020 (2020-12-30) * exemples * -----	1-11	
X	WO 2020/263804 A1 (ARKEMA INC [US]) 30 décembre 2020 (2020-12-30) * exemples * -----	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 janvier 2023		Parry, Julian	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2209039 FA 909915**

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 **10-01-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2897198	A1	22-07-2015	CN 104335394 A	04-02-2015
			EP 2897198 A1	22-07-2015
			JP 5488857 B1	14-05-2014
			JP 2014209432 A	06-11-2014
			JP WO2014041983 A1	18-08-2016
			KR 20150056503 A	26-05-2015
			TW 201419633 A	16-05-2014
			US 2015240039 A1	27-08-2015
			WO 2014041983 A1	20-03-2014

EP 0360575	A2	28-03-1990	DE 68911814 T2	05-05-1994
			EP 0360575 A2	28-03-1990

WO 2017091408	A1	01-06-2017	CN 107735418 A	23-02-2018
			EP 3380537 A1	03-10-2018
			JP 6830069 B2	17-02-2021
			JP 2019502766 A	31-01-2019
			KR 20180087140 A	01-08-2018
			US 2018355205 A1	13-12-2018
			WO 2017091408 A1	01-06-2017

WO 2007030152	A2	15-03-2007	CN 101175814 A	07-05-2008
			EP 1888836 A2	20-02-2008
			JP 5049269 B2	17-10-2012
			JP 2008540798 A	20-11-2008
			KR 20080007471 A	21-01-2008
			US 2006264563 A1	23-11-2006
			WO 2007030152 A2	15-03-2007

WO 2022200724	A1	29-09-2022	FR 3121147 A1	30-09-2022
			WO 2022200724 A1	29-09-2022

WO 2020263936	A1	30-12-2020	CN 114402467 A	26-04-2022
			EP 3991231 A1	04-05-2022
			JP 2022539129 A	07-09-2022
			KR 20220024180 A	03-03-2022
			US 2022311098 A1	29-09-2022
			WO 2020263936 A1	30-12-2020

WO 2020263804	A1	30-12-2020	CN 114402482 A	26-04-2022
			EP 3991239 A1	04-05-2022
			JP 2022539128 A	07-09-2022
			KR 20220024179 A	03-03-2022
			TW 202109941 A	01-03-2021
			US 2022311091 A1	29-09-2022
			WO 2020263804 A1	30-12-2020

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2209039 FA 909915

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

Date de publication