

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 589 865**

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

②1 N° d'enregistrement national : **85 09396**

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 F 216/12, 8/18; C 25 B 13/08, 1/46 //
(C 08 F 216/12, 214:26).

①2

DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION À UN BREVET D'INVENTION

A2

②2 Date de dépôt : 20 juin 1985.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 20 du 15 mai 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rues : 1^{re} addition au brevet 84 11145 pris le 13 juillet
1984.

⑦1 Demandeur(s) : *SOCIETE ATOCHEM.* — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Jean Blaise, Michel Jaccaud, Charles Lavi-
ron, Henri Mathais, Dominique Ravier et Francis Leroux.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Michel Rochet.

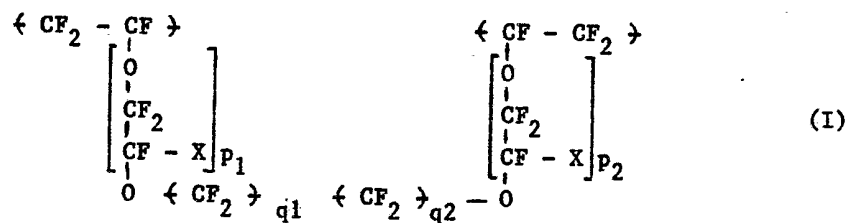
⑤4 Nouveau polymère fluoré ionique, son procédé de préparation et les membranes d'électrolyse formées à partir de ce polymère.

⑤7 L'invention concerne des polymères perfluorés ioniques.
Ces polymères comportent, dans leur enchaînement macro-
moléculaire, une chaîne perfluorée linéaire, renfermant éven-
tuellement des ponts éthers.
Ils conviennent notamment à la fabrication de membranes
pour électrolyse d'halogénures alcalins.

FR 2 589 865 - A2

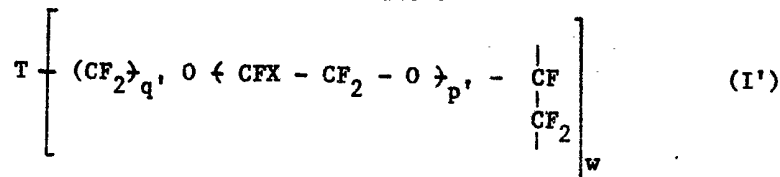
NOUVEAU POLYMERE FLUORE IONIQUE, SON PROCEDE DE PREPARATION
ET LES MEMBRANES D'ELECTROLYSE FORMEES A PARTIR DE CE POLYMERE

Dans la demande principale n° 84 11145 du 13 juillet 1984 on a décrit de nouveaux polymères fluorés ioniques P₁ comportant, dans leur enchaînement macromoléculaire, des motifs de formule :



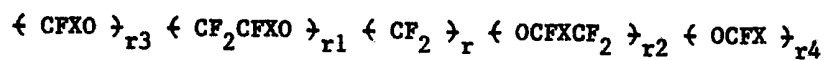
les dits motifs étant associés à des motifs comportant des groupements sulfoniques et/ou des groupements carboxyliques (motifs II et III de la demande principale).

La présente invention concerne des polymères ioniques du type P'₁, comportant dans leur enchaînement macromoléculaire, outre les motifs II et/ou III et, le cas échéant IV, selon la demande principale, au moins un motif de formule :



dans laquelle :

- w est compris entre 2 et 4 inclus
- le symbole X représente un atome de fluor ou un groupement alkyle perfluoré renfermant jusqu'à 10 atomes de carbone ;
- le symbole p' qui peut être différent d'un motif à l'autre, peut avoir la valeur de 0, 1, 2 ou 3 ;
- le symbole q', qui peut être différent d'un motif à l'autre, peut avoir les valeurs de 1, 2, 3, 4 ou 5
- le symbole T représente une chaîne perfluorée linéaire ou ramifiée ladite chaîne, qui peut éventuellement porter des groupements fonctionnels, répondant à la formule :



dans laquelle :

- X possède la signification donnée plus haut
- r peut prendre une valeur de 1 à 10 inclus
- r_1 et r_2 peuvent prendre séparément une valeur de 0 à 3 inclus
- r_3 et r_4 peuvent prendre séparément les valeurs de 0 ou 1, la somme de $r_1 + r_2 + r_3 + r_4$ n'étant pas nulle.

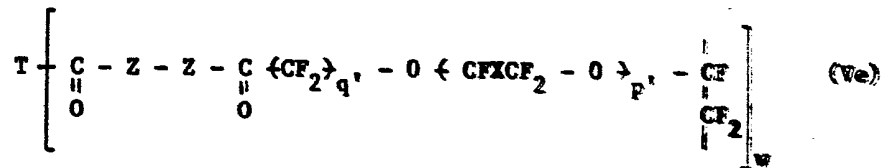
Les polymères conformes à l'invention peuvent également comporter, dans l'enchaînement macromoléculaire, outre les motifs I', II et/ou III et éventuellement IV, des motifs de formule I selon la demande principale.

L'invention concerne également un procédé de préparation des polymères P₁. Ce procédé consiste à mettre un polymère P₃ selon la demande principale en contact avec un composé perfluoré de formule :



dans laquelle :

- G représente OH, F, Cl, Br, I ou OR, le symbole R représentant un radical alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone
- w' représente un nombre compris entre 2 et 4 inclus ou avec l'anhydride de l'acide répondant à la formule VII puis à soumettre le polymère ainsi imprégné à un traitement permettant d'obtenir des motifs de formule :



éventuellement associés à des motifs de formule :



dans lesquelles :

- T, Z, q', p' et w possèdent les significations données précédemment et/ou dans la demande principale
- s peut être compris entre 1 et 10 inclus,

puis au traitement permettant l'élimination des motifs VIa selon la demande principale et l'obtention des motifs I'.

Les traitements permettant l'obtention des motifs Ve, éventuellement associés à des motifs Vf d'une part et à l'élimination des motifs VIa d'autre part, peuvent être choisis parmi les techniques décrites dans la demande principale.

A titre d'exemples spécifiques de composés perfluorés de formule VII, on citera les acides (et les halogénures d'acyles et esters correspondants) suivants :

- le bis (trifluorométhyl)-2,7 dioxo-3,6 perfluorooctanedioïque-1,8
- le bis (trifluorométhyl)-2,8 dioxo-3,7 perfluorononanedioïque-1,9
- le bis (trifluorométhyl)-2,9 dioxo-3,8 perfluorodécanedioïque-1,10

La mise en contact du composé de formule VII (ou de l'anhydride correspondant) avec le polymère P_3 peut s'effectuer à une température pouvant être comprise entre 20 et 120°C. Le temps de contact peut, selon la température, aller de 1 à 24 heures. L'opération peut être effectuée à partir de l'acide pur ou d'une solution du diacide.

De la même manière que les polymères P_1 de la demande principale, les polymères P'_1 de la présente addition conviennent tout particulièrement à la fabrication de membranes destinées notamment à l'électrolyse de solutions aqueuses d'halogénures alcalins.

L'exemple suivant illustre l'invention :

EXEMPLE

a) On terpolymérise dans les conditions prévues dans le brevet français 1 590 264 au sein du trifluoro-1,1,2 trichloro-1,2,2 éthane et en présence de peroxyde de bis (perfluoropropionyle) :

- 6,47 moles de tétrafluoroéthylène
- 0,2 mole de perfluoro dioxo-3,6 méthyl-4 octène 7 sulfonyl fluorure ($CF_2 = CFOCF_2 (CF_3) OCF_2CF_2SO_2F$)
- 0,8 mole de perfluoro oxa-6 octène-7 oate de méthyle ($CF_2 = CFOCF_2 CF_2 CF_2 COOCH_3$).

Le polymère obtenu est transformé en film de 250 μ d'épaisseur. On mesure par méthode ATR (Attenuated Total Reflection) les hauteurs des pics - SO_2F (1460 cm^{-1}) et - $COOCH_3$ (1780 cm^{-1}).

b) On hydrolyse le film dans NaOH 120 g/l/ CH_3OH 40 % à 90°C pendant 16 heures. On lave la membrane à l'eau et la sèche sous vide à 50°C pendant 16 heures. La membrane est immergée dans $SOCl_2$ à 80°C

pendant 10 heures (conversion des groupements - COONa en groupements - COCl, vérifiée par la méthode ATR - pic caractéristique à 1810 cm^{-1}).

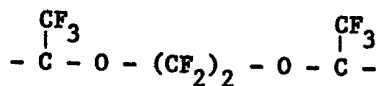
c) On fait tremper pendant 10 h à 80°C le film précédent dans une solution dans SOCl_2 du dichlorure de bis (trifluorométhyl)-2,7 dioxo-3,6 perfluorooctanedioïque-1,8.

d) La membrane après séchage superficiel est placée dans un réacteur en polytétrafluoroéthylène, une surface de la membrane étant mise en contact avec une solution dans le méthanol de 0,42 g de peroxyde de sodium et 20 g d'eau à -15°C pendant 1 heure. On lave la membrane avec de l'eau froide après l'avoir sortie du réacteur, on élève progressivement la température à 40°C et conserve la membrane à 40°C pendant 2 heures sous atmosphère d'azote. On immerge la membrane dans du méthanol contenant HCl pour convertir les groupements COCl et COOH résiduels en COOCH_3 . L'analyse ATR montre une diminution sensible du pic du groupe COOCH_3 .

e) La membrane est hydrolysée dans NaOH 120 g/l - CH_3OH 40 % dans l'eau (en volume) à 90°C pendant 8 heures. L'observation au microscope de la section de la membrane montre que la couche renfermant le polymère P'_1 est d'environ 20μ .

f) Le polymère constituant la susdite couche de 20μ présente un poids équivalent de 1000 (masse en gramme de polymère contenant une mole de groupe échangeur) et la répartition suivante des motifs (en moles) :

- 0,04 mole de motifs I' où T représente :



et q_1 et q_2 ont la valeur de 4

- 0,2 mole de motifs II
- 0,72 mole de motifs III
- 6,47 moles de motifs IV

g) La membrane est installée dans une cellule d'électrolyse, la surface traitée faisant face à la cathode et on effectue l'électrolyse du chlorure de sodium dans les conditions suivantes :

- section de passage du courant dans la membrane : $0,5 \text{ dm}^2$.
- anode constituée d'un substrat en titane et comportant un revêtement à base de métaux précieux.

- cathode : plaque perforée de nickel
- distance interpolaire : 3 mm
- anolyte : alimentation par une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, la concentration dans l'anolyte étant maintenue à 200 g/l.
- catholyte : solution aqueuse de soude dont la concentration est maintenue à 450 g/l par adjonction d'eau
- densité de courant : 30 A/dm²
- température dans les compartiments anodique et cathodique 85°C.

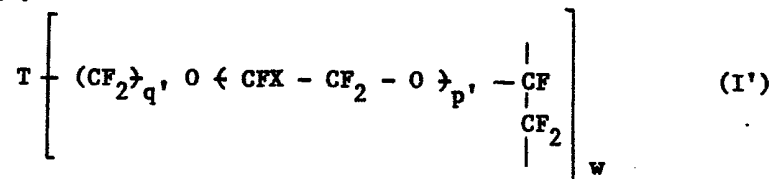
RESULTATS :

- | | | |
|---------------------------------|----------|--------|
| - durée de passage du courant : | 24 h | 720 h |
| - rendement en courant | : 95 % | 95 % |
| - tension | : 3,45 v | 3,45 v |

Après immersion de la membrane dans une solution de soude à 45 % en poids à 90°C pendant 8 heures on n'observe aucune dégradation de la membrane ni aucune diminution des performances durant de nouveaux essais en électrolyse dans les conditions sus-mentionnées.

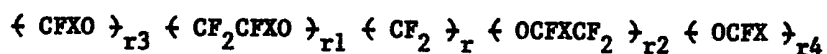
RE V E N D I C A T I O N S

1. Polymères ioniques de type P'₁ comportant dans leur enchaînement macromoléculaire, outre les motifs II et/ou III et, le cas échéant IV, selon la demande principale, au moins un motif de formule :



dans laquelle :

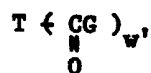
- w est compris entre 2 et 4 inclus
- le symbole X représente un atome de fluor ou un groupement alkyle perfluoré renfermant jusqu'à 10 atomes de carbone ;
- le symbole p' qui peut être différent d'un motif à l'autre, peut avoir la valeur de 0, 1, 2 ou 3 ;
- le symbole q', qui peut être différent d'un motif à l'autre, peut avoir les valeurs de 1, 2, 3, 4 ou 5
- le symbole T représente une chaîne perfluorée linéaire ou ramifiée ladite chaîne, qui peut éventuellement porter des groupements fonctionnels, répondant à la formule :



dans laquelle :

- X possède la signification donnée plus haut
- r peut prendre une valeur de 1 à 10 inclus
- r₁ et r₂ peuvent prendre séparément une valeur de 0 à 3 inclus
- r₃ et r₄ peuvent prendre séparément les valeurs de 0 ou 1, la somme de r₁ + r₂ + r₃ + r₄ n'étant pas nulle.

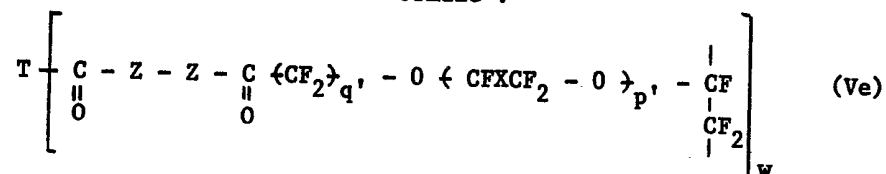
2. Procédé de préparation des polymères selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre un polymère P₃ selon la demande principale en contact avec un composé perfluoré de formule :



(VII)

dans laquelle :

- G représente OH, F, Cl, Br, I ou OR, le symbole R représentant un radical alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone
- w' représente un nombre compris entre 2 et 4 inclus ou avec l'anhydride de l'acide répondant à la formule VII puis à soumettre le polymère ainsi imprégné à un traitement permettant d'obtenir des motifs de formule :



éventuellement associés à des motifs de formule :



dans lesquelles :

- T, Z, q', p' et w possèdent les significations données précédemment et/ou dans la demande principale
- s peut être compris entre 1 et 10 inclus, puis au traitement permettant l'élimination des motifs VIa selon la demande principale et l'obtention des motifs I'.

3. Membranes d'électrolyses constituées en tout ou partie par les polymères selon la revendication 1.