PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 :		(11) Numéro de publication internationale:
C07D 249/12, 249/08, C07C 311/48, 317/44, C08F 28/02, 26/06, C09K 3/00, H01M 10/40, C07B 41/00, C08F 4/00	**A1**	**WO 99/05126**
		(43) Date de publication internationale: 4 février 1999 (04.02.99)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01664

(22) Date de dépôt international: 27 juillet 1998 (27.07.98)

(30) Données relatives à la priorité:
2,212,974 25 juillet 1997 (25.07.97) CA

(71) Déposants *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: ACEP INC. [CA/CA]; 75 boulevard René–Levesque Ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F–75016 Paris (FR). RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F–92408 Courbevoie cedex (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: ARMAND, Michel [FR/CA]; 2965, rue Fendall, Montréal, Québec H3T 1N2 (CA). MICHOT, Christophe [FR/FR]; 8, rue Nicolas Chorier, F–38000 Grenoble (FR).

(74) Mandataires: SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussman, F–75008 Paris (FR).

(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

(54) Title: PERFLUOROVINYL IONIC COMPOUNDS AND THEIR USE IN CONDUCTIVE MATERIALS

(54) Titre: COMPOSES IONIQUES PERFLUOROVINYLIQUES ET LEUR UTILISATION DANS DES MATERIAUX CONDUCTEURS

(57) Abstract

The invention concerns ionic compounds wherein the negative charge is highly delocalized. The compounds contain at least a perfluorovinyl group and at least a group selected among –O or one of the groups $-NC{\equiv}N$, $-(C{\equiv}N)_2$, $-NSO_2R$, $-C[SO_2R]_2$ or a pentacyclic group comprising at least a group N, $C-C{\equiv}N$, CR, CCOR, or CSO_2R. The compounds and/or their polymers are useful for preparing material with ionic conduction, electrolytes and selective membranes.

(57) Abrégé

L'invention concerne des composés ioniques dans lesquels la charge négative est fortement délocalisée. Les composés contiennent au moins un groupement perfluorovinylique et au moins un groupement choisi parmi –O ou l'un des groupements $-NC{\equiv}N$, $-C(C{\equiv}N)_2$, $-NSO_2R$, $-C[SO_2R]_2$ ou un groupe pentacyclique comprenant au moins un groupe N, $C-C{\equiv}N$, CR, CCOR ou CSO_2R. Les composés et/ou leurs polymères sont utiles pour l'élaboration de matériaux à conduction ionique, d'électrolytes et de membranes sélectives.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	**ES**	Espagne	**LS**	Lesotho	**SI**	Slovénie
AM	Arménie	**FI**	Finlande	**LT**	Lituanie	**SK**	Slovaquie
AT	Autriche	**FR**	France	**LU**	Luxembourg	**SN**	Sénégal
AU	Australie	**GA**	Gabon	**LV**	Lettonie	**SZ**	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	**GB**	Royaume-Uni	**MC**	Monaco	**TD**	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	**GE**	Géorgie	**MD**	République de Moldova	**TG**	Togo
BB	Barbade	**GH**	Ghana	**MG**	Madagascar	**TJ**	Tadjikistan
BE	Belgique	**GN**	Guinée	**MK**	Ex-République yougoslave de Macédoine	**TM**	Turkménistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Grèce			**TR**	Turquie
BG	Bulgarie	**HU**	Hongrie	**ML**	Mali	**TT**	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	**IE**	Irlande	**MN**	Mongolie	**UA**	Ukraine
BR	Brésil	**IL**	Israël	**MR**	Mauritanie	**UG**	Ouganda
BY	Bélarus	**IS**	Islande	**MW**	Malawi	**US**	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	**IT**	Italie	**MX**	Mexique	**UZ**	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	**JP**	Japon	**NE**	Niger	**VN**	Viet Nam
CG	Congo	**KE**	Kenya	**NL**	Pays-Bas	**YU**	Yougoslavie
CH	Suisse	**KG**	Kirghizistan	**NO**	Norvège	**ZW**	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**NZ**	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			**PL**	Pologne		
CN	Chine	**KR**	République de Corée	**PT**	Portugal		
CU	Cuba	**KZ**	Kazakstan	**RO**	Roumanie		
CZ	République tchèque	**LC**	Sainte-Lucie	**RU**	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Soudan		
DK	Danemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Suède		
EE	Estonie	**LR**	Libéria	**SG**	Singapour		

COMPOSES IONIQUES PERFLUOROVINYLIQUES ET LEUR UTILISATION DANS DES MATERIAUX CONDUCTEURS

La présente invention a pour objet des composés perfluorovinyliques ioniques, les polymères obtenus à partir de ces composés, ainsi que leurs applications.

On connaît les polyélectrolytes de type polyanions incorporant des fonctions de type sulfonate ou carboxylate en tant que résines échangeuses d'ions (acide polyacrylique, acide polystyrène sulfonique éventuellement réticulé par le divinylbenzène). Ces polyélectrolytes sont dissociés uniquement en présence d'eau ou de solvants protiques très polaires comme les polyalcools, tels l'éthylène glycol ou le glycérol. Les groupements acides correspondants (carboxyliques ou sulfoniques) ne présentent pas de propriétés catalytiques marquées du fait de l'absence de gonflement de la résine et de la forte association des paires d'ions. Sous forme de membranes, ces polymères ne possèdent qu'une stabilité médiocre dans les conditions de fonctionnement d'une pile à combustible hydrogène-air ; ils sont en particulier rapidement dégradés par les espèces oxydantes présentes du côté de l'électrode à oxygène. De même, ces polymères ne peuvent être utilisés dans les procédés membranaires, tels que le procédé électrochimique chlore-soude.

On connaît par ailleurs les membranes perfluorées (Nafion®) portant des groupements sulfoniques dont la stabilité chimique est bonne dans les conditions de fonctionnement d'une pile à combustible, ainsi que pour le procédé chlore-soude. Ces matériaux sont des copolymères de

tétrafluoroéthylène (TFE) et d'un co-monomère portant des fonctions sulfonyles. Cependant, l'impossibilité de réticuler ces polymères impose de garder une densité de groupements ioniques faible afin d'éviter que les polymères résultants ne soient solubles ou gonflés par l'eau de manière excessive, avec pour résultat une tenue mécanique médiocre et une conductivité relativement limitée. De plus, ces membranes présentent une forte perméabilité aux gaz (oxygène et hydrogène) et à certains solvants comme le méthanol, ce qui nuit au rendement énergétique des piles à combustible, plus spécialement celles de type méthanol-air ("crossover"). Par ailleurs, bien que les groupements sulfonates attachés à des groupements perfluorés soient partiellement dissociés dans les solvants aprotiques et que les polymères solvatants soient particulièrement intéressants pour les batteries secondaires dans lesquelles les réactions aux électrodes font intervenir les ions lithium, la conductivité des gels obtenus par gonflement des membranes Nafion® par les solvants aprotiques, seuls ou en mélange, ainsi que la conductivité des mélanges de ces polyélectrolytes avec des polyéthers à base d'oxyde d'éthylène restent trop faibles. La fraction importante de segments perfluorés $-CF_2CF_2-$ issus du co-monomère TFE rend par ailleurs ces composés sensibles à la réduction à des potentiels proches de ceux de l'électrode négative, amenant une destruction du polymère. De surcroît, la chimie de ces polymères est complexe et onéreuse, le rendement de fabrication du monomère de type perfluorovinyléther :

$$CF_2=CF-O-[CF_2C(CF_3)]_p-O-CF_2CF_2SO_2F, \quad 0 \leq p \leq 5$$

par cracking thermique des perfluoropolyéthers-fluorure d'acide obtenus par addition de $CF_3CF=CF_2$ sur les sultones isomérisées est faible et limite l'emploi de ces matériaux.

Les polymères qui contiennent des anions fixés à la trame du polymère et qui sont éventuellement plastifiés ou gélifiés par un solvant de type polaire sont d'un grand intérêt pour les systèmes électrochimiques tels que les batteries primaires ou secondaires, les supercapacités ou les systèmes de modulation de la lumière (vitrages électrochromes). De tels polymères sont principalement des dérivés de l'oxyde d'éthylène, de l'acrylonitrile, de polyesters de type acrylate ou méthacrylate d'alkyle ou d'oxa-alkyle, du fluorure de vinylidène. L'obtention de monomères portant des fonctions anioniques très délocalisées pouvant être incorporées, soit par co-polymérisation, soit par co-réticulation ou bien encore par mélange de polymères, dans des matériaux macromoléculaires tels que ceux utilisés dans les systèmes électrochimiques décrits ci-dessus présente donc un grand intérêt. Les monomères ioniques décrits plus haut comme composants des membranes de type Nafion® ne peuvent convenir pour cet usage, car la fraction élevée de segments perfluorés nécessaire pour obtenir le maximum de conductivité dans les milieux aprotiques ($\approx 1M.l^{-1}$) correspond à une constante diélectrique diminuée à proximité des ions et à une rigidité segmentaire accrue qui sont défavorables au mouvement des ions. De surcroît, les groupes sulfonates sont insuffisamment dissociés en comparaison avec les sels d'anions délocalisés à partir de centres azotés ou du carbone comme par exemple l'anion répondant à la formule $(R_FSO_2)X(SO_2R'_F)^-$ dans laquelle X est N, C-R ou $C-SO_2R''_F$, R_F, R'_F et R''_F sont choisis parmi le fluor et les groupements fluorés monovalents, ou bien R_F et R'_F forment les éléments d'un cycle divalent, et R = H ou un radical organique monovalent quelconque.

W. Navarrini, et al, (US-A-5,103,049) décrivent des méthodes de préparation de composés R_f-CF=CF-SO_2F dans lesquels R_f est F ou un groupement perfluoroalkyle de 1 à 9 atomes de carbones. Parmi ces composés, seul CF_2=CF-SO_2F est susceptible de servir de base à des monomères pouvant polymériser sans contraintes stériques. Cependant, ce matériau s'est montré trop réactif pour servir de précurseur à des anions et à des sels monomères, du fait que l'addition nucléophile sur la double liaison C=C, appauvrie en électrons à la fois par les atomes de fluor et par le groupement -SO_2F, se produit en général plus rapidement que la substitution du fluor du groupement SO_2F, interdisant ainsi l'accès à des monomères ioniques ou à des précurseurs de composés ioniques ("Studies of the Chemistry of Perfluorovinylsulfonyl Fluoride", Forohar Farhad, Clemson University, Thesis 1990 UMI 9115049). En particulier, les méthodes de préparation de composés anioniques utilisées avec les composés R_FSO_2F sont inapplicables au composé CF_2=CF-SO_2F. Un procédé consistant à fixer un groupement perfluorovinyle sur un noyau phényle portant un groupement SO_2F a été proposé par C. Stone et al, (WO/96/39379) ; mais dans ce cas également, il n'est pas possible de transformer la molécule CF_2=CF-$C_6H_4SO_2F$ en monomère anionique du fait de la sensibilité du groupement CF_2=CF-, plus réactif que -SO_2F vis-à-vis des bases de type OH^- ou NH_3.

Un autre procédé pour l'obtention de monomères du type TFE contenant un anion a été proposé par D. Desmarteau, et al. (US-A-5,463,005). Il consiste à préparer un composé comprenant un groupe perfluorovinyle et un groupe SO_2F, à protéger le groupe perfluorovinyle par addition de Cl_2 par exemple, à transformer le groupe SO_2F en un groupe ionique,

puis à déprotéger le groupe perfluorovinyle. Un tel procédé est néanmoins long et coûteux et les polymères obtenus à partir desdits monomères présentent les mêmes inconvénients que les polymères du type Nafion®, résultants de la faible teneur en ions SO_3 ou sulfonimide en l'absence de réticulation.

Le but de la présente invention est de fournir une nouvelle famille de composés ioniques présentant une délocalisation étendue de la charge négative, une bonne activité en polymérisation ou en copolymérisation et permettant la réalisation de macromolécules possédant des fonctions ioniques dissociées et stables, ainsi qu'un procédé de préparation de ces composés à partir de dérivés fluorés disponibles à faible coût sur le marché, par exemple les hydrofluorocarbones ou les halocarbones.

C'est pourquoi la présente invention a pour objet des composés monomères ioniques, les homopolymères et les copolymères obtenus à partir de ces composés, leurs applications, ainsi qu'un procédé pour leur préparation.

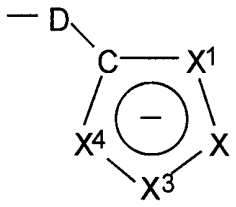
Un composé selon l'invention est un composé ionique dans lequel la charge négative est fortement délocalisée et qui répond à la formule $[CF_2=CF-A^-]_m,M^{m+}$ dans laquelle :

- M^{m+} est le proton, ou un cation métallique ayant la valence m choisi parmi les ions des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, des métaux de transition ou des terres rares, ou un cation organique onium, ou un cation organo-métallique, $1 \leq m \leq 3$;
- A représente un groupement anionique répondant à l'une des formules suivantes :

(I) $[-(CF_2)_n-SO_2Z]^-$

(II) $[-(O)_{n'}-\Phi-SO_2Z]^-$

(III)



- n et n' représentent 0 ou 1 ;

- Φ représente un groupement aromatique condensé ou non, portant ou non un ou plusieurs substituants, contenant ou non des hétéroatomes, ou un groupement polyhalogéné $-C_6H_{(4-x-y)}F_xCl_y-$ $(1 \leq x+y \leq 4)$;

- Z représente -O ou l'un des groupements -NC≡N, $-C(C{\equiv}N)_2$, $-NSO_2R$, $-C[SO_2R]_2$, Z étant différent de -O lorsque n ou n' sont nuls ;

- D représente une simple liaison, un atome d'oxygène, un atome de soufre, un groupe carbonyle -CO- ou un groupe sulfonyle $-SO_2-$;

- les groupements X^1 à X^4, désignés ci-après par X^i, représentent N, C-C≡N, CR, CCOR ou CSO_2R, étant entendu que, dans un groupement pentacyclique les X^i peuvent être identiques ou différents ;

- R représente Y, YO-, YS-, Y_2N-, F, $R_F = C_qF_{2q+1}$, (de préférence $0 \leq q \leq 12$), $CF_2=CF-$, $CF_2=CFCF_2-$ ou $CF_2=CF-O-$, étant entendu que si 2 substituants R sont présents sur un même groupement, ils peuvent être identiques ou différents ;

- Y représente H ou un radical organique monovalent ayant de 1 à 16 atomes de carbone choisi parmi les radicaux alkyles, alkényles, oxa-alkyles, oxa-alkényles, aza-alkyles, aza-alkényles, aryles ou alkylaryles, ou parmi les radicaux obtenus à partir des radicaux précités par substitution, dans les chaînes et / ou la partie aromatique, par des

hétéroatomes tels que les halogènes, l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, étant entendu que le soufre ou le phosphore sont présents, ils peuvent éventuellement être liés à des atomes d'oxygène ou d'azote substitués, ou bien Y est une unité de répétition d'une trame polymérique.

Le radical divalent Φ peut être un phényle C_6H_4 correspondant aux positions ortho, méta et para de la substitution. Il peut être un groupement aromatique, phényle substitué et / ou à noyaux condensés contenant ou non de hétéroatomes. Φ est de préférence un groupe phényle halogéné ou un groupe phényle portant 1 à 2 substituants CF_3, ou un noyau pyridyle.

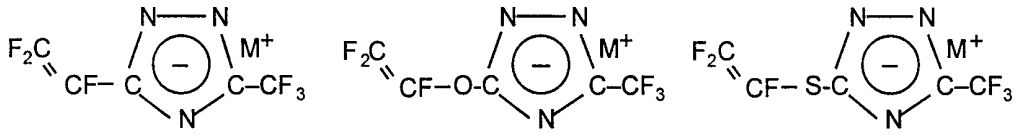
Lorsque M^{m+} est un cation métallique, il peut être un métal alcalin (en particulier K^+ ou Li^+), un métal alcalino-terreux (en particulier Mg^{++}, Ca^{++} ou Ba^{++}), un métal de transition (en particulier Cu^{++}, Zn^{++} ou Fe^{++}) ou une terre rare (en particulier Re^{+++}).

Lorsque M^{m+} est un cation onium, il peut être choisi parmi les ions ammonium $[N(Y^j)_4]^+$, les ions amidinium $RC[N(Y^j)_2]^+$, les ions guanidinium $C[N(Y^j)_2]_3^+$, les ions pyridinium $C_5[N(Y^j)_6]^+$, les ions imidazolium $C_3N_2(Y^j)_4^+$, les ions imidazolinium $C_3N_2(Y^j)_7^+$, les ions triazolium $C_2N_3(Y^j)_4^+$, les ions carbonium $C_6(Y^j)_5C^+$, les ions NO^+ (nitrosyle) ou NO_2^+, les ions sulfonium $[S(Y^j)_3]^+$, les ions phosphonium $[P(Y^j)_4]^+$ et les ions iodonium $[I(Y^j)_2]^+$. Dans les différents ions onium précités, les substituants Y^j d'un même cation peuvent être identiques ou différents. Ils représentent l'un des substituants indiqués ci-dessus pour Y.

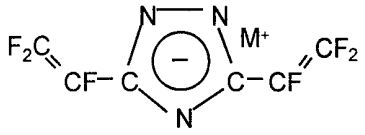
Lorsque M^{m+} est un cation organo-métallique, il peut être choisi parmi les métallocéniums. Il peut également être choisi parmi les cations métalliques coordonnés par des

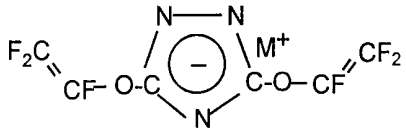
atomes tels que O, S, Se N, P ou As, portés par des molécules organiques, ces cations faisant éventuellement partie d'une trame polymérique. M^{m+} peut également être un cation dérivé des groupements alkyles définis pour Y ci-dessus et limités à ceux ayant de 1 à 10 atomes de carbone, par exemple un dérivé trialkyl-silyle, tétraalkyl-germanyle ou dialkyl-stannyle ; dans ce cas, M est relié à $[CF_2=CF-A]$ par une liaison covalente très labile et le composé se comporte comme un sel. Le cation M^{m+} peut également être l'unité de répétition d'un polymère conjugué sous forme oxydée cationique.

Parmi les composés de la présente invention, on peut citer les monomères monofonctionnels suivants : $\{[CF_2=CF-SO_2NCN]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[CF_2=CF-SO_2C(CN)_2]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[CF_2=CFCF_2-SO_2NCN]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[CF_2=CFCF_2-SO_2C(CN)_2]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[CF_2=CF-\Phi SO_2NCN]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[CF_2=CF-\Phi SO_2C(CN)_2]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[CF_2=CF-\Phi SO_2NSO_2CF_3]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[CF_2=CF-\Phi SO_2C(SO_2CF_3)_2]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[CF_2=CF-\Phi SO_2CH(SO_2CF_3)]^-\}_m\ M^{m+}$,



On peut également citer les monomères di- et tri-fonctionnels suivants $\{[(CF_2=CFCF_2-SO_2)_2N]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-SO_2)_2CH]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CFCF_2-SO_2)_2CH]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-SO_2)_3C]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CFCF_2-SO_2)_3C]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-\Phi SO_2)_2N]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-O-\Phi SO_2)_2N]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-\Phi SO_2)_2CH]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-O-\Phi SO_2)_2CH]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-\Phi SO_2)_3C]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-O-\Phi SO_2)_2C]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-\Phi SO_2)_3C]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-O-\Phi SO_2)_3C]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-)_2C_6H_3SO_3]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[3,5-(CF_2=CF-)_2C_6H_3SO_3NSO_2CF_3]^-\}\ M^{m+}$





Parmi les composés précités, on préfère tout particulièrement ceux dans lesquels Φ est $-C_6H_4-$.

Les composés ioniques monomères de la présente invention peuvent être préparés par différentes voies de synthèse.

Dans un premier mode de réalisation, l'on fait réagir un composé comprenant le groupe perfluorovinyle avec un composé ionique ayant une partie anionique A^1 dont la structure est analogue à celle de la partie anionique A du composé recherché et possédant de un à 3 groupes partants.

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'un composé monomère ionique $[CF_2=CF-A^-]_m,M^{m+}$ tel que défini ci-dessus, dans lequel on fait réagir en proportions stœchiométriques un composé organo-métallique (OM1) avec un composé ionique (CI1) en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce que :

- le composé organo-métallique (OM1) répond à la formule $[CF_2=CF-(CF_2)_n]_e-E$ dans laquelle :

* E représente Li, MgL^1, ZnL^1, CdL^1, Cu, Mg, Zn, Cd, Hg, un groupement trialkyl-silyle, trialkyle-germanyle ou trialkyle-stannyle ;
* n est 0 ou 1 ;
* e représente la valence de E ;
* L^1 représente un groupe partant choisi parmi les halogènes, les pseudohalogènes, y compris les sulfonates, les radicaux contenant les cycles de l'imidazole, du 1,2,4-triazole et de leurs homologues dans lesquels un ou plusieurs atomes de carbone portent des substituants, y

compris ceux dans lesquels les substituants forment un cycle (par exemple un benzotriazole), les radicaux perfluoroalkylsufonyloxy et les radicaux arylsulfonyloxy ;

- le composé ionique (CI1) répond à la formule $[(LA^1)^-]_{m'}$ $M'^{m'+}$ dans laquelle :

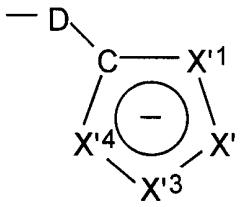
* $M'^{m'+}$ représente un proton, ou un cation métallique ayant la valence m choisi parmi les ions des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, des métaux de transition, des terres rares, ou un cation organique onium, ou un cation organo-métallique, $1 \leq m \leq 3$. M' est choisi de manière à ne pas interférer avec la réaction de formation ;

* L a la même signification que L^1, étant entendu que les groupes L et L^1 des réactifs respectifs utilisés lors d'une réaction peuvent être identiques ou différents ;

* A^1 représente un groupement anionique répondant à l'une des formules suivantes :

$$[-(CF_2)_n-SO_2Z^1]^-$$

$$[-(O)_{n'}-\Phi SO_2Z^1]^-$$



dans lesquelles :

- n et n' représentent 0 ou 1 ;
- D représente une simple liaison, un atome d'oxygène, un atome de soufre, un groupe carbonyle -CO- ou un groupe sulfonyle $-SO_2-$;
- Z^1 représente l'oxygène -O (sauf si n ou n' sont nuls) ou l'un des groupements $=NC\equiv N$, $=C(C\equiv N)_2$, $=NSO_2R^1$, $=C[SO_2R^1]_2$;

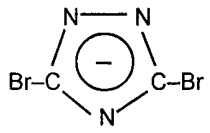
- les groupements X'^1 à X'^4, désignés ci-après par X'^i, représentent N, C-C≡N, CR^1, $CCOR^1$ ou CSO_2R^1, étant entendu que, dans un groupement pentacyclique, les X'^i peuvent être identiques ou différents ;
- R^1 représente Y, YO–, YS–, Y_2N–, F, CF_2=CF–, CF_2=$CFCF_2$–, CF_2=CF–O– ou $R_F = C_qF_{2q+1}$ ($0 \leq q \leq 12$), ou un groupe partant choisi parmi les halogènes, les pseudohalogènes, y compris les sulfonates, les radicaux contenant les cycles de l'imidazole, du 1,2,4-triazole et de leurs homologues, les radicaux perfluoroalkylsufonyloxy et les radicaux arylsulfonyloxy, étant entendu que si deux substituants R^1 sont présents sur un même groupement, ils peuvent être identiques ou différents, et qu'au plus deux substituants R^1 sont des groupes partants ;
- Y a la signification donnée ci-dessus.

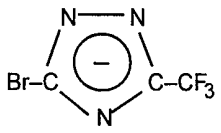
Lorsque le cation M' du réactif utilisé est différent du cation M du composé final souhaité, on modifie le composé obtenu par des techniques classiques d'échange de cations.

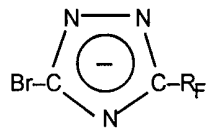
Les groupes partants préférés L et L^1 sont F, Cl, Br, I, le radical imidazole, le radical trifluorométhane-sulfonyloxy CF_3SO_3- et les radicaux arylsulfonyloxy.

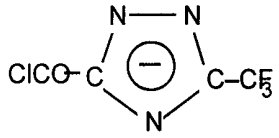
Pour les composés ioniques (CI1), on préfère tout particulièrement les groupes anioniques suivants :
$[(FSO_2)NSO_2R_F]^-$, $[(ClSO_2)NSO_2R_F]^-$, $[(ImSO_2)NSO_2R_F]^-$, $[(FSO_2)_2N]^-$, $[(ClSO_2)_2N]^-$, $[(ImSO_2)_2N]^-$, $[(FSO_2)NCN]^-$, $[(ClSO_2)NCN]^-$, $[(ImSO_2)NCN]^-$, $[(FSO_2)C(R)SO_2R_F]^-$ $[(ClSO_2)C(R)SO_2R_F]^-$, $[(ImSO_2)C(R)SO_2R_F]^-$, $[(FSO_2)_2CR]^-$, $[(ClSO_2)_2CR]^-$, $[(ImSO_2)_2CR]^-$, $[(FSO_2)C(CN)_2]^-$, $(ClSO_2)C(CN)_2]^-$, $(ImSO_2)C(CN)_2]^-$, $[(FSO_2)_3C]^-$, $[(ClSO_2)_3C]^-$, $[(ImSO_2)_3C]^-$, $[(Cl\Phi SO_2)NSO_2R_F]^-$, $[(Br\Phi SO_2)NSO_2R_F]^-$, $[(I\Phi SO_2)NSO_2R_F]^-$, $[(CF_3SO_3\Phi SO_2)NSO_2R_F]^-$, $[(CH_3\Phi SO_3\Phi SO_2)NSO_2R_F]^-$, $[(3,5\text{-}Br_2C_6H_3SO_3]^-$, $[(3,5\text{-}Br_2C_6H_3SO_2N(SO_2R_F)]^-$, $[(3,5\text{-}I_2C_6H_3SO_3]^-$,

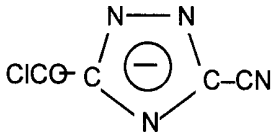
$[(3,5\text{-}I_2C_6H_3SO_2N(SO_2R_F)]^-$, $[(Br\Phi SO_2)NCN]^-$, $[(I\Phi SO_2)NCN]^-$, $[(CF_3SO_3\Phi SO_2)NCN]^-$, $[(CH_3\Phi SO_3\Phi SO_2)NCN]^-$ $[(Cl\Phi SO_2)C(CN)_2]^-$, $[(Br\Phi SO_2)C(CN)_2]^-$, $[(I\Phi SO_2)C(CN)_2]^-$, $[(CF_3SO_3\Phi SO_2)C(CN)_2]^-$, $[(CH_3\Phi SO_3\Phi SO_2)NC(CN)_2]^-$, $[(Cl\Phi SO_2)N(SO_2\Phi Cl)]^-$, $[(Br\Phi SO_2)N(SO_2\Phi Br)]^-$, $[(I\Phi SO_2)N(SO_2C_4H_5I)]^-$, $[(CF_3SO_3\Phi SO_2)N(SO_2\Phi SO_3CF_3)]^-$, $[(CH_3\Phi SO_3\Phi SO_2)N(SO_2\Phi SO_3\Phi CH_3)]^-$, $[(Cl\Phi SO_2)_2C(SO_2R_F)]^-$, $[(Br\Phi SO_2)_2C(SO_2R_F)]^-$, $[(I\Phi SO_2)_2C(SO_2R_F)]^-$, $[(CF_3SO_3\Phi SO_2)_2C(SO_2R_F)]^-$, $[(Cl\Phi SO_2)C(SO_2R_F)_2]^-$, $[(Br\Phi SO_2)C(SO_2R_F)_2]^-$, $[(I\Phi SO_2)C(SO_2R_F)_2]^-$, $[(CF_3SO_3\Phi SO_2)C(SO_2R_F)_2]^-$, $(CH_3\Phi SO_3\Phi SO_2)C(SO_2R_F)_2]^-$, $[(Br\Phi C(SO_2R_F)_2]^-$, $[(3,5\text{-}Br_2C_6H_3C(SO_2R_F)_2]^-$,

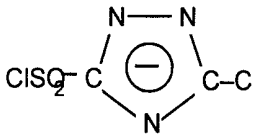












Dans les groupes anioniques précités des composés (CI1), R et R_F ont la signification donnée précédemment et comprennent de préférence de 0 à 10 atomes de carbone.

Un composé (OM1) tel que CF_2=CF-Li est préparé par action d'une base forte B et d'un agent de lithiation R'-Li sur le tétrafluoro 1,3,3,3-éthane à basse température selon le schéma réactionnel :

$$CF_3\text{-}CF_2F + B \Rightarrow CF_2{=}CHF + [BHF]$$

$$CF_2{=}CHF + R'Li \Rightarrow CF_2{=}CFLi + LiF + R'H$$

Les composés CF_2=CF-E dans lesquels E est différent de Li peuvent être obtenus par échange d'ions.

Il est avantageux d'utiliser le butyllithium à la fois comme base forte et comme agent de lithiation.

Le composé $CF_2=CFCF_2-E$ peut être préparé à partir du fluorosulfate de perfluoroallyle par simple substitution nucléophile selon le schéma réactionnel suivant :

$$CF_2=CFCF_2-SO_3F + M^+E^- \Rightarrow CF_2=CFCF_2-E + M^+SO_3F^-$$

Un composé M^+E^- particulièrement approprié est KI.

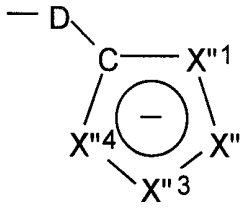
Les composés organométalliques (OM1) sont choisis plus particulièrement parmi : $CF_2=CFLi$, $(CF_2=CF)_{2-x}Mg(Hal)_x$, $(CF_2=CF)_{2-x}Zn(Hal)_x$ $(CF_2=CF)_{2-x}Cd(Hal)_x$ $(0 \leq x < 2)$; Hal = Cl, Br, I, pseudo-halogène), $(CF_2=CF)_{3-y}Al(Hal)_y$, $(0 \leq y < 3)$ $CF_2=CFCu$, $CF_2=CFSi(CH_3)_3$, $CF_2=CFSi(C_2H_5)_3$, $CF_2=CFSn(CH_3)_3$, $CF_2=CFSn(C_2H_5)_3$, $CF_2=CFSn(C_4H_9)_3$, $CF_2=CFCF_2CdBr$, $CF_2=CFCF_2Cu$, $CF_2=CFCF_2Zn(O_3SF)$, $CF_2=CFCF_2Si(CH_3)_3$, $CF_2=CFCF_2Si(C_2H_5)_3$.

Il est connu de l'homme de l'art que la stabilité et les conditions de mise en œuvre de composés organométalliques halogénés varient selon la nature de E ; en particulier les composés organolithiens ne sont stables qu'à des températures inférieure à -60°C et sont habituellement préparés et utilisés à la température de la neige carbonique, alors que les composés plus covalents comme les dérivés des silanes sont stables même au dessus de la température ambiante.

Le procédé est mis en œuvre en présence d'un catalyseur choisi parmi les dérivés du nickel ou du palladium coordonné par des bases de type amine ou phosphine. A titre d'exemple, on peut citer le nickel bis-(2,2'bipyridyl), le nickel tétrakis(triphényl phosphine) et ses dérivés sulfonés, l'acétate de palladium, le tris-benzylidène-cétone-di-palladium, le palladium tétrakis (triphényl phosphine) et ses dérivés sulfonés, ainsi que les composés obtenus par

remplacement de deux molécules de triphényl phosphine par $[(C_6H_5)_2PCH_2]_2$ ou $[(C_6H_5)_2PCH_2]_2CH_2$. Le nickel et le palladium ont des propriétés catalytiques pour les réactions de couplage dites de Susuki lorsque leur degré d'oxydation est supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 2.

Dans autre mode de réalisation de l'invention, on prépare un composé monomère ionique $[CF_2=CF-A^-]_m,M^{m+}$ selon l'invention en faisant réagir un composé comprenant un groupe fluorovinylique protégé $CF_2L^3CFL^4-(CF_2)_nE^1$ avec un réactif $[(L^5)_aA^2]_m,M'^{m'+}$ permettant la formation du groupement anionique A, puis l'on élimine les groupements protecteurs par une réduction chimique ou électrochimique, ou par une déhydrohalogénation. M' a la signification indiquée précédemment. L^3 et L^4 représentent H ou un halogène, un seul parmi eux étant éventuellement H. E^1 a la signification donnée ci-dessus pour E. L^5 représente un groupe partant ayant la même définition que le groupe partant L. "a" est la valence du groupe anionique A^2. A^2 représente un groupement répondant à l'une des formules suivantes $[-(CF_2)_n-SO_2Z^2]^-$, $[-(O)_{n'}-\Phi SO_2Z^2]^-$ ou



dans lesquelles :

- n, n', D et Φ ont la signification indiquée précédemment ;
- Z^2 représente l'oxygène -O (sauf si n ou n' sont nuls) ou l'un des groupements $=NC\equiv N$, $=C(C\equiv N)_2$, $=NSO_2R^2$, $=C[SO_2R^2]_2$;
- les groupements $X"^1$ à $X"^4$, désignés ci-après par $X"^i$, représentent N, C-C≡N, CR^2, $CCOR^2$ ou CSO_2R^2, étant entendu

que, dans un groupement pentacyclique, les X''^{i} peuvent être identiques ou différents ;

- R^2 représente OH-, SH-, Y, YO-, YS-, Y_2N-, F, CF_2=CF-, CF_2=$CFCF_2$-CF_2=CF-O- ou R_F = C_qF_{2q+1} ($0 \leq q \leq 12$), étant entendu que si deux substituants R^2 sont présents sur un même groupement, ils peuvent être identiques ou différents, et qu'au plus deux substituants R^2 représentent OH- ou SH- ;
- Y a la signification donnée précédemment.

A titre d'exemple, on peut citer la réaction suivante :

$(ClSO_2)_2NK + 2\ CF_2Cl\text{-}CFClLi \Rightarrow (CF_2Cl\text{-}CFClSO_2)_2NK + 2LiCl$.

Lorsque le cation M' du réactif utilisé est différent du cation M du composé final souhaité, on modifie le composé obtenu par des techniques classiques d'échange de cations. La plus grande résistance des composés ainsi protégés vis-à-vis des nucléophiles, en particulier les bases, permet d'effectuer des réactions sur des molécules servant d'intermédiaire à la préparation des anions monomères, réactions qui seraient impossibles si la double liaison éthylénique n'était pas protégée. Il est en particulier possible de former des intermédiaires de type sulfamide ou hydrazide permettant la construction des espèces anioniques.

Par exemple, l'anion dérivé par addition du chlore sur l'acide trifluoroacrylique peut être transformé en groupement triazole par l'intermédiaire d'un hydrazide. L'anion triazole, plus dissocié que l'anion carboxyle, est obtenu selon le schéma simplifié:



L'acide acrylique fluoré de départ se prépare aisément par action de CO_2 sur un dérivé organométallique tel CF_2=CFLi, lui-même obtenu aisément par action d'un alkyl-lithium sur le composé commercial trifluoro-1,1,1,2-tétrafluoroéthane commercialisé sous la marque KLEA®.

Des réactions similaires sont possibles avec un composé contenant un groupe anionique à base de soufre, tel qu'un sulfonate. Elles permettent d'obtenir, par l'intermédiaire d'un sulfamide, un composé comprenant un groupement anionique sulfonylimide plus dissocié que le groupement sulfonate, par les étapes réactionnelles suivantes :

sulfonate + agent chlorant $\Rightarrow$ RSO_2Cl

$RSO_2Cl + NH_3 \Rightarrow RSO_2NH_2$;

$RSO_2NH_2 + R'SO_2Cl \Rightarrow RSO_2N(H)SO_2R'$

Ces réactions ne peuvent être mises en œuvre si R = CF_2=CF. En revanche, on obtient le résultat souhaité si R = CF_2Cl-CFCl et par exemple R' = R ou CF_3. Le sulfonate est obtenu facilement par les réactions suivantes :

$$CF_2Cl\text{-}CFClLi + ClSO_3Si(CH_3)_3 \Rightarrow CF_2Cl\text{-}CFSO_3Li + ClSi(CH_3)_3.$$

Un composé $[CF_2L^2\text{-}CFL^3\text{-}(CF_2)_n]\text{-}E^1$, en particulier $CF_2ClCFClLi$, peut être obtenu par réaction du composé $[CF_2=CF\text{-}(CF_2)_n]\text{-}E^1$ correspondant avec un composé L^2L^3 à une température comprise entre -80°C et 110°C, par exemple dans le mélange de Trapp (composition THF/éther/pentane). Parmi les composés L^2L^3 qui s'additionnent facilement sur la double liaison perfluorovinyle, l'on peut citer FCl, Cl_2, ClBr, Br_2, ICl, IBr, I_2, $(SCN)_2$, HCl, HBr et HI. Les composés (OM2) lithiens peuvent servir de base à la préparation d'autres composés organométalliques, tels que les dérivés du silicium ou du zinc, par échange.

De préférence les couples (L^2) / (L^3) et L^2H sont choisis parmi Cl_2, Br_2, FCl, FBr BrCl, ICl,HF, HCl et HBr, Cl_2 et HCl étant particulièrement préférés.

Les groupements L^2L^3 sont facilement éliminés par réduction ou par déhydrohalogénation. Le réducteur est avantageusement choisi parmi le zinc, le couple cuivre-zinc, les sels de Ti^{3+}, V^{2+}, Cr^{+2}, Sm^{2+}, et le tétrakis (diméthylamino-éthylène) $\{[(CH_3)_2N]_2C=\}_2$. Une réduction électrochimique peut également être mise en œuvre, directement ou par l'intermédiaire des métaux précédents servant de médiateurs. Les agents de déhydrohalogénation sont choisis parmi les bases fortes et sont connus de l'homme de l'art. On peut citer en particulier NaH [utilisé éventuellement en présence de bases phosphorées de type phosphazène P1-P4 (Fluka AG, Bâle, catalogue N° 79408, 79412, 79417, 79421, 422 79432)], $(CH_3)_3CONa$, $(CH_3)_3COK$, le LDA (lithium-di-isopropylamide), $[(CH_3)_2CH]_2NLi$, les dérivés des hexaalkyl-disilazanes, en particulier $[(CH_3)_3Si]_2NLi$, $[(CH_3)_3Si]_2Nna$ et $[(CH_3)_3Si]_2NK$.

Dans un autre mode de réalisation, l'on fait réagir un composé ionique ayant une partie anionique A^3 dont la structure est analogue à celle de la partie anionique A du composé recherché et possédant de un à 3 groupes hydroxyle ou thiol, sur un composé comprenant le groupe perfluorovinyle.

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'un composé monomère ionique $[CF_2=CF\text{-}A^-]_m,M^{m+}$ tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que l'on fait réagir en proportions stœchiométriques un composé $CF_2=CFL^2$ dans lequel L^2 représente Cl, Br ou F, avec un composé ionique (CI2) $[(HQA^3)^-]_{m'}(M')^{m'+}$, et en ce que l'on traite le produit d'addition obtenu par une base forte B.

Le schéma réactionnel est le suivant:

$$CF_2=CFL^2 + [(HQA^3)^-] \Rightarrow + HCF_2-CFL^2-Q-A^3$$

$$HCF_2-CFL^2-Q-A^3 + Base \Rightarrow + CF_2=CF-Q-A^3 + BaseHL$$

La partie cationique $(M')^{m'+}$ a la signification donnée précédemment, les cations de métal alcalin étant préférés.

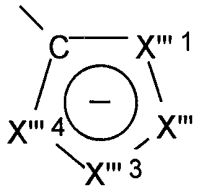
La partie anionique $(HQA^3)^-$ est telle que :

* Q représente O ou S ;

* A^3 représente un groupement anionique répondant à l'une des formules suivantes :

$$[-(CF_2)_n-SO_2Z^3]^-$$

$$[-\Phi SO_2Z^3]^-$$



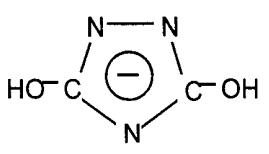
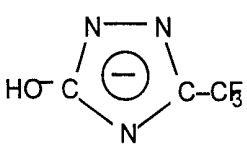
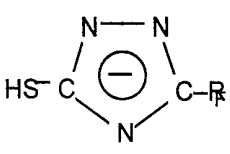
dans lesquelles :

- n et Φ ont la signification indiquée précédemment ;
- Z^3 représente l'oxygène =O (sauf si n est nul) ou l'un des groupements $=NC\equiv N$, $=C(C\equiv N)_2$, $=NSO_2R^3$, $=C[SO_2R^3]_2$;
- les groupements X'''^1 à X'''^4, désignés ci-après par X'''^i, représentent N, C-C≡N, CR^3, $CCOR^3$ ou CSO_2R^3, étant entendu que, dans un groupement pentacyclique, les X'''^i peuvent être identiques ou différents ;
- R^3 représente HO–, HS–, Y, YO–, YS–, Y_2N–, F, $CF_2=CF$–, $CF_2=CFCF_2$–, $CF_2=CF-O$– ou $R_F = C_qF_{2q+1}$ $(0 \leq q \leq 12)$, étant entendu que si deux substituants R^3 sont présents sur un même groupement, ils peuvent être identiques ou différents, et qu'au plus deux substituants R^3 sont des groupes –OH ou –SH ;
- Y est tel que défini précédemment.

La base forte B peut être en particulier NaH [utilisé éventuellement en présence de bases phosphorées de type phosphazène P1-P4 (Fluka AG, Bâle, catalogue N° 79408, 79412, 79417, 79421, 422 79432)], $(CH_3)_3CONa$, $(CH_3)_3COK$, le LDA (lithium-di-isopropylamide), $[(CH_3)_2CH]_2NLi$, les dérivés des hexaalkyl-disilazanes, en particulier $[(CH_3)_3Si]_2NLi$, $[(CH_3)_3Si]_2Nna$ et $[(CH_3)_3Si]_2NK$. Le t-butoxyde de potassium est particulièrement approprié.

Lorsque le composé ionique (CI2) comprend un thiol, il est possible de transformer par oxydation le sulfure de l'anion $[HCF_2-CFL^2SA]^-$ du produit intermédiaire obtenu en sulfone. Le pouvoir électroattracteur de la sulfone contribue à diminuer la basicité de l'anion correspondant $[HCF_2-CFL^2-SO_2.A]^-$ et l'on peut alors éliminer L^2H dans des conditions douces, en présence d'une base azotée tertiaire par exemple.

Les composés (CI2) préférés sont ceux qui contiennent l'un des anions suivants : $[\{HO-(\Phi)SO_2\}N(SO_2R_F)]^-$, $[\{HS-(\Phi)SO_2\}N(SO_2R_F)]^-$, $[\{HO-(\Phi)SO_2\}NCN]^-$, $[\{HO(\Phi)SO_2\}NCN]^-$, $[\{HS(\Phi)SO_2\}NCN]^-$, $[\{OH(\Phi)SO_2\}C(CN)_2]^-$, $[\{HS(\Phi)SO_2\}C(CN)_2]^-$, $[\{HO(\Phi)SO_2\}N\{SO_2(\Phi)OH\}]^-$, $[\{HS(\Phi)SO_2\}N(\Phi)SH]^-$, $[\{HO(\Phi)SO_2\}_2C(R)]^-$, $[\{HO(\Phi)SO_2\}_2C(SO_2R)]^-$, $[\{HO(\Phi)SO_2\}_2C(SO_2R_F)]^-$, $[\{HO(\Phi)SO_2\}C(SO_2R_F)_2]^-$, $[\{HS(\Phi)SO_2\}_2C(R)]^-$, $[\{HS(\Phi)SO_2\}_2C(SO_2R)]^-$, $[\{HS(\Phi)SO_2\}_2C(SO_2R_F)]^-$, $[\{HS(\Phi)SO_2\}C(SO_2R_F)_2]^-$, $[(3,5-(HO)_2-C_6H_3SO_3]^-$ $[(3,5-(HO)_2-C_6H_3SO_2)N(SO_2R_F)]^-$, $[(3,5-(HO)_2-C_6H_3C(SO_2R_F)]^-$, $[\{HO-(\Phi)SO_2\}_2C(SO_2R_F)]^-$, $[\{HS-(\Phi)SO_2\}_2C(SO_2R_F)]^-$,

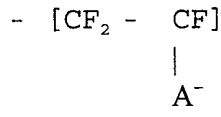
Dans un autre mode de réalisation, les composés $[CF_2=CF-A^-]_m,M^{m+}$ sont préparés par un procédé, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir en proportions stœchiométriques un composé $L^6CF_2CF_2L^6$ avec un composé ionique $[(HQA^3)^-]_{m'}(M')^{m'+}$, et à réduire le composé de substitution obtenu soit chimiquement, soit électrochimiquement. Le composé $[(HQA^3)^-]_{m'}(M')^{m'+}$ est tel que défini précédemment. L^6 représente un groupe partant choisi parmi les halogènes, les pseudohalogènes et les sulfonates. Les halogènes sont particulièrement préférés

Les composés de substitution obtenus sont soumis à une réduction chimique ou une réduction électrochimique pour éliminer les groupes partants L^6. La réduction peut être catalysée par le zinc, le couple cuivre-zinc, les sels de Ti^{3+}, V^{2+}, Cr^{+2}, Sm^{2+}, et le tétrakis (diméthylaminoéthylène) $\{[(CH_3)_2N]_2C=\}_2$. Une réduction électrochimique peut être mise en œuvre, directement ou par l'intermédiaire des métaux précédents servant de médiateurs.

Les composés ioniques de la présente invention, qui contiennent tous au moins un groupement $CF_2=CF-$, peuvent être polymérisés par voie radicalaire. La polymérisation peut être effectuée en solution ou en émulsion avec des amorceurs radicalaires classiques tels que les peroxydes, les composés azoïques, les persulfates, les photoamorceurs de type benzoïne ou autres. Lors de l'élaboration de matériaux réticulés, la masse moléculaire entre nœuds de réseaux n'est pas nécessairement très élevée, ce qui constitue un avantage important par rapport aux matériaux du type Nafion.

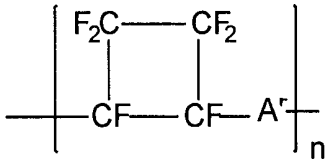
Un polymère selon la présente invention est constitué par une partie polyanionique à laquelle sont associés des cations en nombre suffisant pour assurer la neutralité

électronique du polymère, la partie polyanionique étant constituée par des unités récurrentes :

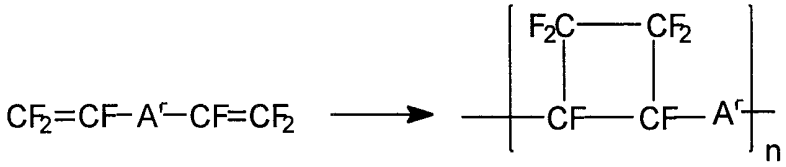


dans lesquelles A a la signification donnée ci-dessus dans la définition des composés monomères de la présente invention.

Un polymère de l'invention peut également être constitué par des unités récurrentes



Un tel polymère est obtenu par polymérisation d'un composé difonctionnel selon l'invention dans lequel le groupement anionique A^- contient lui-même un radical perfluorovinyle.



Un tel composé $[(CF_2=CF)_2\text{-}A'^-]_m,M^{m+}$ dans lequel M a la signification donnée précédemment et A' représente un anion répondant à l'une des formules (I), (II) ou (III) mentionnées précédemment dans lesquelles un substituant Z ou X^i contient un radical perfluorovinyle. Dans ce cas, deux radicaux perfluorovinyles forment un cycle à 4 carbones relié à un cycle analogue par la partie anionique A' pour former un polymère linéaire.

La polymérisation peut être effectuée à partir des seuls composés de l'invention, et l'on obtient un homopolymère dans lequel chacune des unités récurrentes porte un groupement ionique.

Lorsque la polymérisation est effectuée en présence d'un comonomère, il est possible de limiter la quantité de groupements ioniques sur le copolymère.

La polymérisation de monomères monofonctionnels permet d'obtenir des polymères linéaires. La polymérisation de monomères di- ou tri-fonctionnels, dans lesquels le groupe anionique A contient lui-même un ou deux groupes CF_2=CF- supplémentaires, permet d'obtenir des matériaux macromoléculaires réticulés. Dans ce cas également, une copolymérisation avec un comonomère ne portant pas de groupements ioniques permet d'ajuster le nombre de groupes fonctionnels introduits.

De manière générale, lorsque les composés de la présente invention sont polymérisés en présence d'un comonomère, le choix du monomère, du comonomère, du nombre de groupes polymérisables sur le monomère et le comonomère permet d'ajuster les propriétés des matériaux macromoléculaires obtenus en fonction de l'usage qui en est prévu.

Les composés ioniques de la présente invention comprennent au moins un groupement ionophore. Ils peuvent donc être utilisés pour l'élaboration de matériaux à conduction ionique. Les polymères obtenus à partir des composés monomères de l'invention qui ont la propriété de se polymériser ou de se copolymériser comprennent des unités récurrentes portant un groupement ionophore et peuvent donc également être utilisés pour l'élaboration de matériaux à conduction ionique, avec l'avantage d'avoir une charge anionique immobile. Un matériau à conduction ionique constitué par un composé ionique monomère en solution dans un solvant, et un matériau à conduction ionique comprenant un polymère obtenu par polymérisation d'un composé monomère de la présente

invention constituent par conséquent d'autres objets de la présente invention.

Les matériaux à conduction ionique de la présente invention peuvent être utilisés pour l'élaboration de l'électrolyte ou comme liant des électrodes des systèmes de stockage d'énergie tels que les batteries primaires ou secondaires, les piles à combustibles, dans des supercapacités, dans des systèmes de modulation de transmission de lumière (systèmes électrochromes, diodes électroluniminescentes), ou dans des capteurs. Un électrolyte obtenu à partir d'un composé selon l'invention peut être un électrolyte liquide, un électrolyte solide ou un électrolyte gel.

Un électrolyte plastifié ou sous forme de gel selon l'invention peut être constitué par un mélange d'au moins un solvant polaire, d'un composé ionique monomère de l'invention et d'un poymère polaire. Il peut également être constitué par au moins un solvant polaire et un polymère ou copolymère obtenu par polymérisation d'un composé monofonctionnel selon la présente invention.

Un électrolyte solide selon l'invention contient soit un copolymère d'au moins un composé selon l'invention et d'un ou plusieurs précurseurs de polyéthers solvatants, soit un matériau macromoléculaire obtenu par co-réticulation d'au moins un composé selon l'invention et d'un polyéther solvatant portant des fonctions réactives capables de réagir avec le groupe perfluorovinyle des composés de l'invention. Dans un autre mode de réalisation, un électrolyte solide peut contenir un mélange d'un polyéther et d'un homopolymère ou d'un copolymère obtenu à partir d'au moins un composé de l'invention portant des groupements ioniques, ledit mélange pouvant éventuellement être réticulé pour former un réseau

interpénétré. Dans certains cas, il peut être avantageux de plastifier le matériau macromoléculaire par addition d'un solvant polaire compatible avec les fonctions éther. Suivant la quantité de solvant polaire ajoutée, l'électrolyte sera un électrolyte solide plastifié, ou un électrolyte gel. Le solvant polaire est choisi par exemple parmi les éthers linéaires et les éthers cycliques, les esters, les nitriles, les dérivés nitrés, les amides, les sulfones, les alkylsulfamides et les hydrocarbures partiellement halogénés.

Un électrolyte peut également être constitué par un mélange d'un homopolymère ou d'un copolymère de monomères polaires (y compris un polyéther), et d'un homopolymère ou d'un copolymère de composés ioniques de la présente invention. Les deux polymères mélangés peuvent éventuellement être réticulés pour former un réseau interpénétré et être plastifiés par un liquide polaire.

Un électrolyte contient généralement un solvant (liquide, solide ou gel) et au moins un sel. Lorsque conformément à la présente invention, un électrolyte comprend un matériau macromoléculaire obtenu à partir des composés de l'invention, les unités récurrentes contiennent des groupements ioniques qui peuvent remplacer totalement ou partiellement le sel ajouté classiquement à un solvant polymère pour constituer un électrolyte polymère. Les polymères dérivés du trifluorovinylsulfonyle(trifluorométhylsulfonyl) imide et ceux dérivés du trifluorovinylphénylsulfonyle(trifluorométhylsulfonyl)imide sont particulièrement intéressants pour l'élaboration d'électrolytes. Un électrolyte obtenu à partir d'un polymère selon l'invention, dans lesquels les anions sont au moins en partie immobilisés sur une chaîne polymérique, a une mobilité principalement

cationique, ce qui a pour effet d'améliorer considérablement le fonctionnement des systèmes électrochimiques. En outre, un composé de l'invention peut être utilisé en tant que sel, ajouté à un électrolyte liquide ou polymère.

Pour l'élaboration de matériaux macromoléculaires utiles comme électrolyte, on utilise de préférence des composés selon l'invention dans lesquels le cation est un cation de métal alcalin. Le lithium et le potassium sont particulièrement préférés. Les anions les plus adaptés sont les imidures mono ou difonctionnels $CF_2=CFSO_2NSO_2CF_3^-$ ou $[CF_2=CFSO_2]_2N^-$, $CF_2=CFC_6H_4SO_2NSO_2CF_3^-$.

Lorsqu'un électrolyte selon la présente invention est utilisé dans un système de stockage d'énergie tel qu'une batterie primaire ou une batterie secondaire, il est avantageux d'utiliser comme électrode négative une électrode constituée par le lithium métallique, ou l'un de ses alliages, éventuellement sous forme de dispersion manométrique dans de l'oxyde de lithium, ou les nitrures doubles de lithium et d'un métal de transition, ou les oxydes à bas potentiel formule générale $Li_{4-x+y}\ Ti_{5+x}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 3$), ou le carbone et les produit carbonés issus de la pyrolyse de matières organiques. L'électrode positive sera avantageusement choisie parmi les oxydes de vanadium VO_x ($2 \leq x \leq 2,5$), LiV_3O_8, $Li_yN_{1-x}Co_xO_2$, ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$), les spinelles de manganèse $Li_yMn_{1-x}M_xO_2$ (M = Cr, Al, V, Ni, $0 \leq x \leq 0,5$; $0 \leq y \leq 2$), les polydisulfures organiques, FeS, FeS_2, le sulfate de fer $Fe_2(SO_4)_3$, les phosphates et les phosphosilicates de fer et de lithium de structure olivine, ou phosphosilicates analogues dans lesquels le fer est remplacé par le manganèse, ainsi que les sulfo-phosphates de

structure Nasicon $Li_xFe_2S_{1-x}P_xO_4$. Les composés précités peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

Lorsqu'un électrolyte selon la présente invention est utilisé dans un système de modulation de la lumière tel qu'un système électrochrome, on utilise de préférence un matériau d'électrode choisi parmi WO_3, MoO_3, les oxyhydroxydes d'iridium IrO_xH_y, $2 \leq x \leq 3$; $0 \leq y \leq 3$), le bleu de Prusse, les viologènes et leurs polymères, et les polyimides aromatiques.

Lorsqu'un matériau à conduction ionique de la présente invention est utilisé comme électrolyte dans un système de stockage d'énergie tel qu'une supercapacité, on utilise de préférence un matériau d'électrode contenant un carbone de haute surface spécifique ou une électrode contenant un polymère rédox.

Les composés monomères de la présente invention peuvent être utilisés pour le dopage de polymères en vue de leur conférer une conduction électronique améliorée. Les polymères concernés sont essentiellement les polyacétylènes, les polyphénylènes, les polypyrroles, les polythiophènes, les polyanilines, les polyquinolines substitués ou non, ainsi que les polymères dans lesquels les motifs aromatiques sont séparés par le motif vinylène -CH=CH-. Le procédé de dopage consiste à oxyder partiellement le polymère pour créer des carbocations dont la charge est compensée par les anions des composés de l'invention. Ce dopage peut être effectué de façon chimique ou électrochimique, éventuellement simultanément à la formation du polymère. Pour cette application particulière, on choisit de préférence les composés de l'invention portant une charge très délocalisée, en particulier les composés dans lesquels Z est $=C(C\equiv N)_2$,

$=NSO_2R$ ou $=C(SO_2R)_2$, qui confèrent des propriétés de stabilité thermique et mécanique.

Les composés de la présente invention peuvent également être utilisés pour conférer des propriétés antistatiques ou des propriétés d'absorbant micro-onde à divers matériaux. Les matériaux concernés sont par exemple les polymères qui entrent dans la composition de composants électroniques, les textiles et les vitrages. Les composés adaptés à cette utilisation particulière sont les homo- ou co-polymères des composés de l'invention, de préférence non réticulés pour pouvoir être enduits sur la surface sur laquelle les propriétés antistatiques doivent être induites. Le co-monomère de ce type d'application permet le cas échéant une bonne adhésion sur le substrat à traiter, par le choix de polarités comparables. Dans les matières plastiques, il est aussi possible de préparer des mélanges avec le polymère de l'invention par les techniques connues de la plasturgie.

Un copolymère obtenu par copolymérisation d'un mélange de composés monofonctionnels et de composés difonctionnels selon la présente invention est utile pour l'élaboration de membranes. L'homopolymérisation ou la copolymérisation des monomères selon l'invention possédant une fonction perfluorovinylique conduit à des polymères linéaires. Par addition de monomères possédant plus d'une fonction polymérisable, il est facile d'obtenir des réseaux réticulés. Ces matériaux peuvent être utilisés pour élaborer des membranes ayant une tenue mécanique améliorée, dans lesquelles on peut contrôler les taux de gonflement et la perméation dans les liquides dans lesquels elles seront mises en œuvre. L'amélioration de la tenue mécanique est aussi un facteur important pour la préparation de membranes très fines, dans lesquelles la résistance est diminuée, et

pour la réduction du coût des matières premières. Le contrôle du taux de réticulation permet de même d'augmenter la concentration en ions fixés dans la membrane sans induire de solubilité ou de gonflement excessifs. Dans les procédés mettant en œuvre des membranes, il est particulièrement avantageux de préparer la membrane dans sa forme définitive, sous forme de feuille ou de tube à partir d'une solution concentrée de monomères dans un solvant permettant des techniques d'épandage ou d'extrusion, par copolymérisation des monomères, y compris ceux permettant la réticulation.

Pour l'élaboration de membranes, il est particulièrement avantageux d'utiliser des composés monomères de la présente invention qui présentent une grande solubilité dans les solvants dans lesquels la polymérisation sera effectuée, et une réactivité comparable à celle des doubles liaisons portées par le monomère monofonctionnel et de celles portées par les monomères polyfonctionnels permettant la réticulation, de manière à obtenir une distribution régulière des nœuds de réticulation.

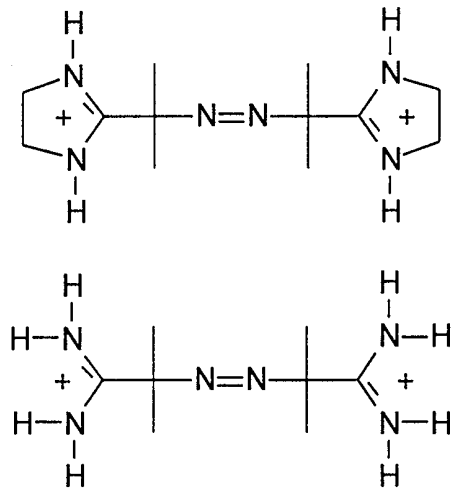
Les membranes obtenues à partir des composés de la présente invention peuvent être utilisées notamment dans les systèmes de dialyse, comme séparateur dans un réacteur biphasique ou pour les procédés membranaires de type chlore-soude, ou pour la récupération d'effluents, ou comme électrolyte dans une pile à combustible. S'agissant de piles à combustible, un matériau macromoléculaire obtenu à partir de composés monomères de l'invention peut également être utilisé comme liant dans le matériau d'électrode.

Les composés monomères de la présente invention peuvent être utilisés pour la catalyse de divers types de réactions chimiques, et notamment pour des réactions de polymérisation, des réactions de condensation, des réactions

d'addition ou d'élimination, des réactions d'oxydation ou de réduction, des solvolyses, des réactions de Friedel et Craft et des réactions de Diels Alder. Pour ces applications en catalyse, les composés monomères seront choisis essentiellement en fonction du cation associé à la partie anionique. Pour la catalyse de réactions de Diels Alder ou de réactions de Friedel et Crafts, les cations de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, de métal de transition ou de terre rare sont préférés. On peut également utiliser, pour les réactions catalytiques mentionnées ci-dessus, des polymères obtenus à partir des composés monomères précités. Les polymères polyanioniques comprenant des cations H^+, Li^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Cu^{++}, Zn^{++}, Al^{+++}, Fe^{+++}, ou des cations de terres rares sont préférés. Lesdits polymères sont généralement mis sous forme de poudre ou de granulés. Dans ce cas, la séparation des réactifs devient particulièrement aisée du fait de l'insolubilité du polyanion de l'invention.

Les composés de l'invention dans lesquels le cation est un onium du type diazonium, sulfonium, iodonium, métallocénium, peuvent être utilisés comme amorceur de polymérisation cationique. Sous l'action d'un rayonnement actinique, de tels composés génèrent la forme acide correspondante capable d'amorcer une réaction de polymérisation cationique. On peut également utiliser des polymères obtenus par polymérisation des composés monomères précités. Les avantages liés à l'utilisation de polymères sont analogues à ceux des polymères utilisés pour les autres réactions catalytiques précitées. Les matériaux de l'invention sous forme de sel d'amine peuvent servir d'amorceur des polymérisations cationiques par chauffage libérant la forme protonique correspondante. De même, si le cation est un sel d'un composé azoïque cationique (par

exemple tel que représenté ci-dessous) il peut servir par chauffage d'amorceur des polymérisations radicalaires.

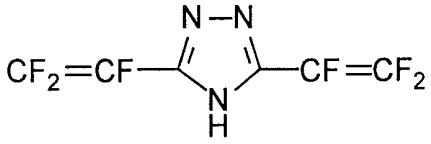


La présente invention est décrite plus en détail par les exemples suivants, l'invention n'étant pas limitée à ces exemples.

Exemple 1

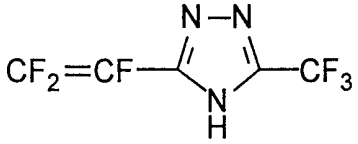
On a effectué une distillation azéotropique dans 200 ml de toluène, de 20 mmoles d'acide carboxylique $ClCF_2CFClCOOH$ et de 10 mmoles d'hydrazine monohydrate. Après 24 heures, le toluène a été évaporé et on a obtenu le composé $ClCF_2CFClCONHNHCOCFClCF_2Cl$. On a mis ensuite ce composé en solution dans 200 ml de PCl_5 contenant 40 mmoles d'hydrochlorure de diméthylaniline. Après avoir porté ce mélange au reflux durant 24 heures, on a obtenu après refroidissement deux phases, dont une plus dense de $ClCF_2CFClCClN=NCClCFClCF_2Cl$. Ce produit a été récupéré à l'aide d'une ampoule à décanter, lavé à l'eau, puis traité par de l'ammoniaque dans un mélange de 100 ml d'éther et de 100 ml d'une solution 4 M d'ammoniaque. Après 24 heures sous agitation, les solvants ont été évaporés, on a ainsi obtenu $ClCF_2CFClC(NH_2)N=NC(NH_2)CFClCF_2Cl$. Ce dernier produit a ensuite été porté au reflux dans 100 ml de butanol pendant

48 heures, puis repris après évaporation du butanol dans 100 ml de THF anhydre contenant du zinc. Après 24 heures, le solvant a été évaporé et le produit résiduel recristallisé dans une solution saturée de KCl. Après filtration, le composé recristallisé a été cobroyé avec du sulfate d'ammonium puis sublimé sous vide, on a ainsi récupéré le composé suivant :



Exemple 2

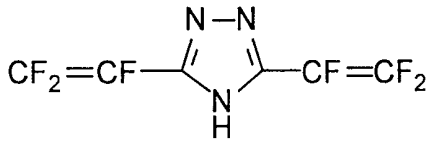
10 mmoles d'hydrazine monohydrate ont été traitées dans le THF par 15 mmoles de $CF_3CO_2C_2H_5$. Après 8 heures, le THF a été évaporé et le produit séché. On a obtenu quantitativement $CF_3CONHNH_2$. On a alors effectué une distillation azéotropique dans 200 ml de toluène de ce composé avec 10 mmoles de l'acide carboxylique $ClCF_2CFClCOOH$. Après 24 heures, on a évaporé le toluène et on a obtenu $ClCF_2CFClCONHNHCOCF_3$. Ensuite, on a traité ce composé par un procédé analogue à celui décrit dans l'exemple 1 pour le composé $ClCF_2CFClCONHNHCOCFClCF_2Cl$, et on a obtenu le composé suivant :



Exemple 3

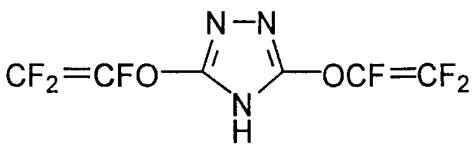
Dans 30 ml de THF anhydre à 0°C et sous argon contenant 20 mmoles de zinc, on a ajouté lentement 10 mmoles de

l'iodure de trifluorovinyle CF_2=CFI. Après deux heures sous agitation, l'excès de zinc a été éliminé par filtration sous argon. On a alors ajouté à la solution de zincique 5 mmoles du sel de lithium du 2,5-dibromo-1,3,4-triazole et 1 mmoles de $Pd[P(C_6H_5)_3]_4$ comme catalyseur. Après 24 heures sous agitation, le solvant a été évaporé puis le résidu cobroyé avec de l'hydrogéno sulfate d'ammonium. Après sublimation de ce mélange, on a obtenu le composé suivant :



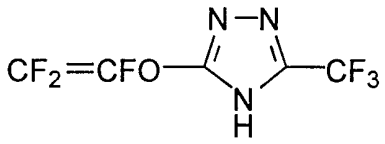
Exemple 4

Dans un réacteur chimique, on a introduit 10 mmoles du sel de lithium de l'urazole et 500 µmoles de bis-diméthylamino-1,8-anthracène dans 50 ml de THF. Après avoir porté le milieu réactionnel à -20°C, on a introduit lentement dans le réacteur 20 mmoles de tétrafluoroéthylène (PCR). Après 24 heures, on a effectué un balayage d'argon dans le milieu réactionnel puis on a laissé le milieu remonter lentement à température ambiante. On a alors ajouté lentement 30 mmoles de tert butoxyde de sodium en solution dans 20 ml de THF anhydre. Après 3 heures, le solvant a été évaporé, le résidu a été recristallisé dans une solution saturé de KCl puis sublimé après avoir été cobroyé avec du sulfate d'ammonium. On a obtenu le composé suivant :



Exemple 5

Par un procédé similaire à celui décrit dans l'exemple 4, on a fait réagir 10 mmoles de 1-trifluorométhyl-3-hydroxy-2,4,5-triazole avec 10 mmoles de tétrafluoroéthylène. On a ainsi obtenu le composé suivant :



Exemple 6

Dans 50 ml de THF anhydre, on a mis en solution 10 mmoles de malononitrile fraîchement sublimé puis porté la solution à 0°C. On a alors ajouté par portions 20 mmoles d'hydrure de lithium LiH. Après 2 heures, on a ajouté 10 mmoles de $ClCF_2CFClSO_2F$. Après 48 heures, la solution a été centrifugée pour éliminer le précipité de LiF puis le solvant évaporé.

Exemple 7

On a mis 25,5 g du chlorure d'acide $BrC_6H_4SO_2Cl$ en suspension dans une solution de 5,4 g de chlorure d'ammonium dans 100 ml d'eau maintenue à 0°C, puis on a ajouté progressivement sous forte agitation, 108 g de solution à 15% de soude, l'addition étant contrôlée de manière à ce que le pH ne dépasse pas 10,5. Le rapport stoechiométrique des réactifs était de 2:1:4. Le schéma réactionnel est :

$2\ BrC_6H_4SO_2Cl + NH_4Cl + 4\ NaOH \Rightarrow 3\ NaCl + (BrC_6H_4SO_2)_2NNa + 4\ H_2O$.

Ensuite, la solution a été filtrée, puis évaporée, et le sel de sodium de la bis(4-bromobenzènesulfonimide) $(BrC_6H_4SO_2)_2NNa$ a été extrait avec de l'éthanol anhydre. Le

sel a été recristallisé dans un mélange méthanol-méthyléthylcétone.

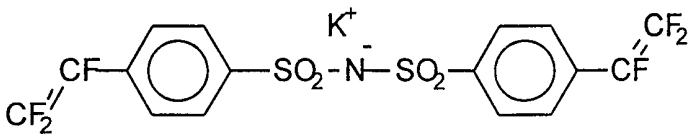
Exemple 8

On a condensé 24,5 g de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans 300 ml d'éther anhydre à -78°C. On a ensuite ajouté goutte à goutte sous agitation 44 ml d'une solution 10M de butyllithium dans l'hexane. Après une heure, on a ajouté au mélange réactionnel 250 ml d'une solution commerciale 1M de chlorure de zinc dans l'éther. La réaction s'est effectuée selon le schéma réactionnel suivant :

$$CF_3C_2H_2F + C_4H_9Li \Rightarrow 2C_4H_{10} + CF_2=CFLi$$

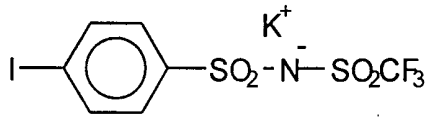
$$CF=CFLi + ZnCl_2 \Rightarrow CF_2=CFZnBr + LiCl$$

La suspension contenant le trifluorovinyle zincique a été ramenée à température ordinaire et 45 g du sel de sodium de bis(bromophénylsulfonimide) (préparé selon le mode opératoire de l'exemple 7) dans 150 ml de diméthylformamide anhydre ont été ajoutés, ainsi que 800 mg de tris-benzylidène-acétone-dipalladium-(0) et 1 g de triphényl-phosphine. Ensuite l'éther a été éliminé par distillation sous balayage d'argon sec, et le mélange maintenu à 70 °C pendant six heures. Le produit de la réaction a été filtré et la DMF a été éliminée à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide partiel à 60°C. Le résidu solide a été repris dans 100 ml d'eau et filtré. Le sel de tétraéthylammonium de la bis(trifuorovinylphénylesulfonimide) a été précipité par addition de 20 g de $(C_2H_5)_4NCl$ en solution dans 50 ml d'eau. Le produit brut a été recristallisé dans un mélange éthanol-eau. Il répond à la formule :



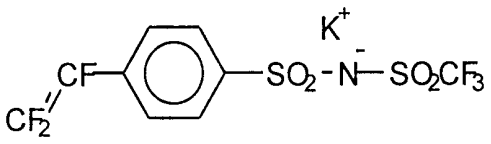
Exemple 9

On a dissout 302 g de chlorure d'iodophénylsufonyle $IC_6H_4SO_2Cl$ ("pipsyl chloride" commercial) dans 1 l d'acétonitrile à 25°C et on a ajouté 105 g de trifluorométhanesufonamide et 225 g de 1,4-diazabicyclo-2,2,2-octane (DABCO). Le mélange a été agité pendant 8 heures au cours desquelles un précipité de chlorhydrate de DABCO s'est formé. Le mélange réactionnel a ensuite été filtré, et le solvant évaporé. Le résidu solide a été repris dans 300 ml d'une solution saturée de chlorure de potassium et 100 ml d'acide acétique. On a séparé par filtration et recristallisé dans l'eau le précipité formé qui répond à la formule :



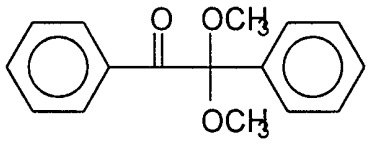
On a mis en solution dans 700 ml de DMF, 362,6 g du sel ainsi préparé, et on a ajouté 185 g du dérivé zincique dans l'éther préparé par un procédé similaire à celui décrit dans l'exemple 8, ainsi que 2,5 g de trisbenzilidène dipalladium (0) et 4 g de triphénylphosphine. L'éther a ensuite été distillé sous flux d'argon et le mélange a été maintenu à 60°C sous agitation pendant 5 heures. Le produit de la réaction a été filtré et la DMF éliminée à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide partiel à 60°C. Le résidu solide a été lavé à l'eau saturée de KCl, séché puis lavé au

dichlorométhane. Le sel obtenu a été purifié par cristallisation dans mélange eau-éthanol. Il répond à la formule :



Exemple 10

40 g du monomère ionique monofonctionnel préparé selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 9 et 2,9 g du monomère ionique difonctionnel préparé selon le mode opératoire de l'exemple 8 ont été dissous dans 100 ml de DMF. A la solution ainsi obtenue, on a ajouté 7,5 g de silice colloïdale [constituée de particules ayant une taille moyenne de 0,007 microns (Aldrich 38,126-8)] et 600 mg de 1,2-diphényl-1-kéto-2,2- diméthoxyéthane



La suspension a été homogénéisée et dégazée par barbotage d'azote, puis épandue en une couche de 60 μm sur un film de polyéthylène téréphtalate (PET), et finalement soumise à une irradiation UV de 1 W/cm^2 produite par une lampe de type Hanovia, pendant 50 secondes. Le film a été maintenu sous couverture d'azote pendant l'exposition et le "post cure" de 5 minutes. La solution visqueuse s'est solidifiée pour former un film élastique. La DMF a été éliminée par étuvage pendant 48 heures à 80°C, ce qui a permis de séparer la membrane polyélectrolyte de son support de PET. La membrane a été lavée à l'eau acidulée (solution d'acide nitrique 1M)

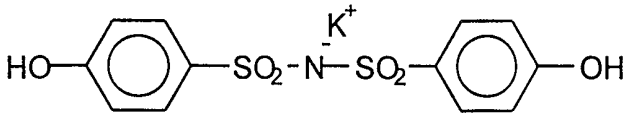
renouvelée plusieurs fois. Les ions (K + TEA) de la membrane ainsi obtenue ont été échangés par des protons. La membrane a été lavée à l'eau distillée puis séchée sous vide pour donner un film rigide ayant une épaisseur d'environ 18 µm et une très bonne tenue mécanique.

Exemple 11

4 g du monomère ionique monofonctionnel préparé selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 9 et 0,7 g du monomère ionique difonctionnel préparé selon le mode opératoire de l'exemple 8 ont été dissous dans 15 ml de DMF et mis en émulsion par agitation mécanique vigoureuse dans le toluène en utilisant 500 mg de Brij 35® comme surfactant. Après dégazage, la polymérisation a été amorcée à 80°C, par 100 mg de peroxide de benzoyle et la polymézisation s'est poursuivie pendant 3 heures à cette température. La suspension de polymère réticulée a été filtrée, puis lavée à l'eau et au méthanol de manière à éliminer la DMF. Après séchage, on a obtenu une poudre fine de résine. Les cations associés aux groupements sulfonimides ont été échangés pour des ions yttrium par agitation de 2 g de la résine obtenue dans 6 bains successifs de 10 ml de chlorure d'yttrium 1 M. La résine a été déshydratée. Elle possède des propriétés catalytiques notamment pour les réactions de Diels et Alder, de Friedel et Craft dans les solvants organiques. L'utilisation de la résine comme catalyseur est particulièrement intéressante, en raison de son insolubilité qui permet une séparation après la réaction par simple filtration du milieu réactionnel.

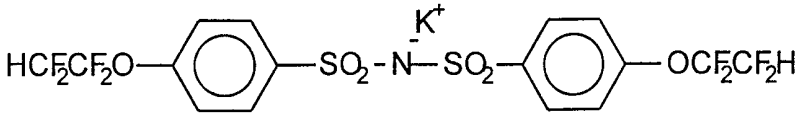
Exemple 12

46,4 g du sel de sodium de l'acide 4-hydroxybenzène sulfonique commercial ont été séchés sous vide à 60°C pour éliminer l'eau de cristallisation, puis mis en solution dans 150 ml d'éthanol anhydre, auxquels ont été ajoutés 14 g d'éthoxyde de sodium, puis 28 g de 2-méthyl-2-bromopropane. La solution a été filtrée et le solvant évaporé à sec. Le 4-*t*-butoxybenzènesulfonate de sodium a été recristallisé dans un mélange d'éthanol et d'acétate d'éthyle. A 42 g de ce sel en suspension dans 200 ml de DMF anhydre, on a ajouté 21,4 g de chlorure de (chlorométhylène)diméthyl ammonium $[CH(Cl)=N(CH3)_2]^+Cl^-$ et le mélange a été agité pendant 1 heure à 25°C, puis 5,8 g de nitrure de lithium ont été ajoutés. Après réaction pendant 8 heures, le mélange a été filtré et la DMF éliminée à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide partiel à 60°C. Le résidu solide a été repris dans 40 ml d'acide trifluoroacétique qui catalyse la réaction de solvolyse de l'éther-*t*-butylique. Ensuite, l'acide a été distillé, et le mélange a été repris dans 80 ml d'eau avec 14 g de carbonate de potassium. Le résidu après évaporation de l'eau a été extrait dans l'éthanol et on a obtenu le sel :

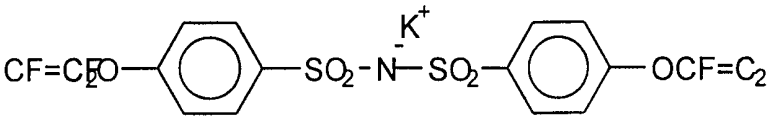


que l'on a recristallisé dans ce solvant. Dans un réacteur Parr, on a mis 22 g de ce sel en suspension dans 150 ml de THF avec 1 g de *t*-butoxyde de potassium. On a purgé le réacteur sous argon et on a introduit du tétrafluoroéthylène sous une pression de 5 bars. Après une heure, la pression

est tombée à 1 atmosphère et on a balayé le réacteur par de l'argon. Le sel obtenu ayant la formule



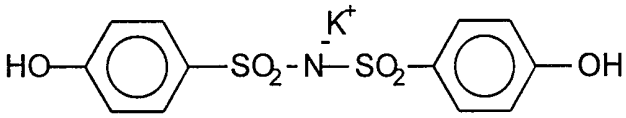
a été traité par 13,4 g de *t*-butoxyde de potassium dans 50 ml de THF anhydre. Le produit de la réaction a été filtré, puis évaporé. Le sel monomère obtenu :



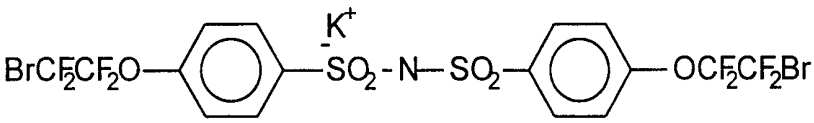
est recristallisé dans l'eau.

Exemple 13

18,3 g du composé

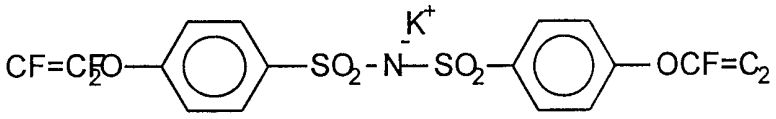


préparé selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 12 a été mis en suspension dans 100 ml de DMF anhydre dans un réacteur avec 2,6 g d'hydrure de sodium. Après cessation du dégagement d'hydrogène, on a ajouté 7 g de 1,2 dibromo-tétrafluoroéthane. Le mélange a été agité à 60°C pendant 2 heures. Le produit de la réaction a ensuite été filtré, le DMF évaporé et le résidu repris par l'eau et filtré. Les cristaux de

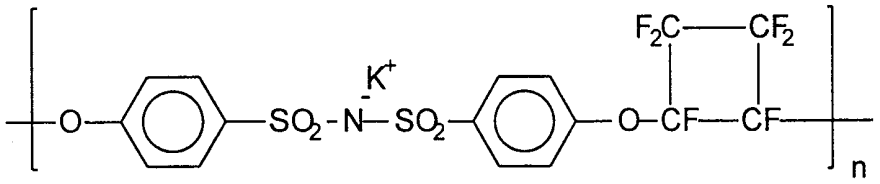


ont été essorés et séchés.

La réduction de ce produit a été effectuée dans 150 ml d'acétonitrile anhydre au reflux sous argon avec 8 g de poudre de zinc. La solution résultante a été filtrée pour éliminer le zinc en excès, puis évaporée. Un sel identique à l'exemple précédant a été obtenu, et recristallisé dans un mélange éthanol-eau.



Ce monomère se polymérise facilement par chauffage, en particulier en solution concentrée, plus commodément dans les solvants non volatils tels que le carbonate de propylène, pour donner à 150°C un polymère linéaire thermostable :



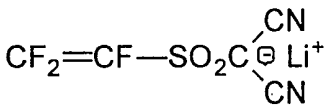
En présence d'un comonomère monofonctionnel, ce monomère se comporte comme un monomère difonctionnel permettant la réticulation.

Exemple 14

On a synthétisé 100 g de $ClCF_2CFClSO_2F$ suivant la méthode décrite par Forohar Farhad ("Studies of the Chemistry of Perfluorovinylsulfonyl Fluoride", Clemson University, Thesis 1990 UMI 9115049).

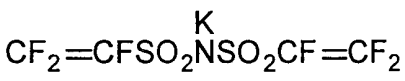
Dans 50 ml de THF anhydre, on a mis en solution 10 mmoles de malononitrile fraîchement sublimé, puis on a porté la solution à 0°C. On a alors ajouté par portions, 20 mmoles d'hydrure de lithium LiH. Après 2 heures, on a

ajouté 10 mmoles de $ClCF_2CFClSO_2F$. Après 48 heures, la solution a été centrifugée pour éliminer le précipité de LiF, puis l'on a ajouté 20 mmoles de zinc activé. Après 24 heures sous agitation, le THF a été évaporé et le résidu repris dans l'acétonitrile, puis filtré. Après évaporation de la solution filtrée et séchage, on a obtenu le composé suivant :



EXEMPLE 15

Dans 30 ml de THF anhydre à 0°C et sous argon contenant 20 mmoles de zinc, on a ajouté lentement 10 mmoles de l'iodure de trifluorovinyle CF_2=CFI. Après deux heures sous agitation, l'excès de zinc a été éliminé par filtration sous argon. On a alors ajouté à la solution de zincique 5 mmoles du sel de potassium de la bis(chlorosulfonyl)imide et 1 mmoles de $Pd[P(C_6H_5)_3]_4$ comme catalyseur. Après 24 heures sous agitation, le solvant a été évaporé puis le résidu recristallisé dans une solution saturée de chlorure de potassium. Après filtration et séchage, on a récupéré le composé suivant :



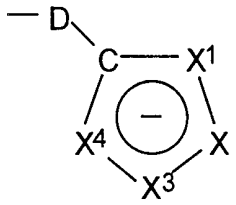
On a obtenu le sel de lithium par échange ionique avec du chlorure de lithium dans le tétrahydrofurane.

Revendications

1. Composé ionique dans lequel la charge négative est fortement délocalisée, répondant à la formule $[CF_2=CF-A^-]_m,M^{m+}$ dans laquelle :

- M^{m+} est le proton, ou un cation métallique ayant la valence m choisi parmi les ions des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, des métaux de transition ou des terres rares, ou un cation organique onium, ou un cation organo-métallique, $1 \leq m \leq 3$;

- A est un groupement anionique ayant l'une des formules (I) $[-(CF_2)_n-SO_2Z]^-$, (II) $[-(O)_{n'}-\Phi-SO_2Z]^-$ ou (III)



- n et n' représentent 0 ou 1 ;

- Φ représente un groupement aromatique condensé ou non, portant ou non un ou plusieurs substituants, contenant ou non des hétéroatomes, ou un groupement polyhalogéné $-C_6H_{(4-x-y)}F_xCl_y-$ $(1 \leq x+y \leq 4)$;

- Z représente -O ou l'un des groupements $-NC\equiv N$, $-C(C\equiv N)_2$, $-NSO_2R$, $-C[SO_2R]_2$, Z étant différent de -O lorsque n ou n' sont nuls;

- D représente une simple liaison, un atome d'oxygène, un atome de soufre, un groupe carbonyle -CO- ou un groupe sulfonyle $-SO_2-$;

- les groupements X^1 à X^4, désignés ci-après par X^i, représentent N, C-C≡N, CR, CCOR ou CSO_2R, étant entendu que, dans un groupement pentacyclique les X^i peuvent être identiques ou différents ;

- R représente Y, YO-, YS-, Y_2N-, F, R_F = C_qF_{2q+1}, (de préférence $0 \leq q \leq 12$), $CF_2=CF$-, $CF_2=CFCF_2$- ou $CF_2=CF-O$-, étant entendu que si 2 substituants R sont présents sur un même groupement, ils peuvent être identiques ou différents ;

- Y représente H ou un radical organique monovalent ayant de 1 à 16 atomes de carbone choisi parmi les radicaux alkyles, alkényles, oxa-alkyles, oxa-alkényles, aza-alkyles, aza-alkényles, aryles ou alkylaryles, ou parmi les radicaux obtenus à partir des radicaux précités par substitution, dans les chaînes et / ou la partie aromatique, par des hétéroatomes tels que les halogènes, l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, étant entendu que le soufre ou le phosphore sont présents, ils peuvent éventuellement être liés à des atomes d'oxygène ou d'azote substitués, ou bien Y est une unité de répétition d'une trame polymérique.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que M^{m+} est un cation métallique choisi dans le groupe constitué par Li^+, K^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Ba^{++}, Cu^{++}, Zn^{++}, Fe^{++} et Re^{+++}.

3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que M^{m+} est un ammonium $[N(Y^j)_4]^+$, un amidinium $RC[N(Y^j)_2]^+$, un guanidinium $C[N(Y^j)_2]_3^+$, un pyridinium $C_5[N(Y^j)_6]^+$, un imidazolium $C_3N_2(Y^j)_4^+$, un imidazolinium $C_3N_2(Y^j)_7^+$, un triazolium $C_2N_3(Y^j)_4^+$, un carbonium $C_6(Y^j)_5C^+$, un NO^+ (nitrosyle), NO_2^+, un sulfonium $[S(Y^j)_3]^+$, un phosphonium $[P(Y^j)_4]^+$ ou un iodonium $[I(Y^j)_2]^+$, les substituants Y^j d'un même cation, qui peuvent être identiques ou différents, représentant l'un des substituants indiqués pour Y.

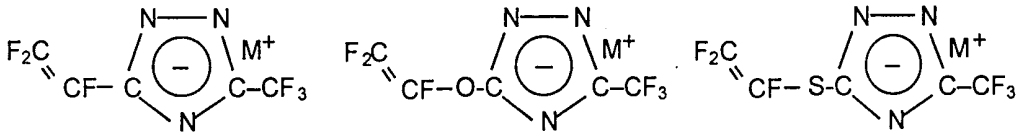
4. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que M^{m+} est un cation organo-métallique, choisi parmi les métallocéniums ; les cations métalliques coordonnés par des

atomes tels que O, S, Se N, P ou As, portés par des molécules organiques, ces cations faisant éventuellement partie d'une trame polymérique ; ou un groupement trialkyl--silyle, tétraalkyl-germanyle ou dialkyl-stannyle.

5. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le cation M^+ est l'unité de répétition d'un polymère conjugué sous forme oxydée cationique.

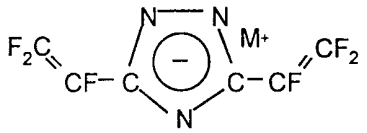
6. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le radical divalent Φ est un phényle C_6H_4 correspondant aux positions ortho, méta et para de la substitution, ou un groupement aromatique, phényle substitué et / ou à noyaux condensés contenant ou non de hétéroatomes.

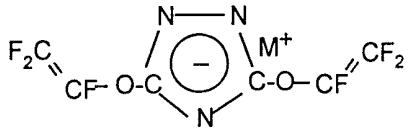
7. Composé selon la revendication 1, répondant à l'une des formules suivantes : $\{[CF_2=CF-SO_2NCN]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[CF_2=CF-SO_2C(CN)_2]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[CF_2=CFCF_2-SO_2NCN]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[CF_2=CFCF_2-SO_2C(CN)_2]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[CF_2=CF-\Phi SO_2NCN]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[CF_2=CF-\Phi SO_2C(CN)_2]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[CF_2=CF-\Phi SO_2NSO_2CF_3]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[CF_2=CF-\Phi SO_2C(SO_2CF_3)_2]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[CF_2=CF-\Phi SO_2CH(SO_2CF_3)]^-\}_m\ M^{m+}$,



8. Composé selon la revendication 1, répondant à l'une des formules suivantes : $\{[(CF_2=CF-SO_2)_2N]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CFCF_2-SO_2)_2N]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-SO_2)_2CH]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CFCF_2-SO_2)_2CH]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-SO_2)_3C]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CFCF_2-SO_2)_3C]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-\Phi SO_2)_2N]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-O-\Phi SO_2)_2N]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-\Phi SO_2)_2CH]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-O-\Phi SO_2)_2CH]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-\Phi SO_2)_3C]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-O-\Phi SO_2)_2C]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-\Phi SO_2)_3C]^-\}_m\ M^{m+}$,

$\{[(CF_2=CF-O-\Phi SO_2)_3C]^-\}_m\ M^{m+}$, $\{[(CF_2=CF-)_2C_6H_3SO_3]^-\}_m\ M^{m+}$,
$\{[3,5-(CF_2=CF-)_2C_6H_3SO_3NSO_2CF_3]^-\}\ M^{m+}$





9. Procédé de préparation d'un composé ionique selon la revendication 1, dans lequel on fait réagir en proportions stœchiométriques un composé organo-métallique (OM1) avec un composé ionique (CI1) en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce que :

- le composé organo-métallique (OM1) répond à la formule $[CF_2=CF-(CF_2)_n]_e$-E dans laquelle :

* E représente Li, MgL^1, ZnL^1, CdL^1, Cu, Mg, Zn, Cd, Hg, un groupement trialkyl-silyle, trialkyle-germanyle ou trialkyle-stannyle ;

* n est 0 ou 1 ;

* e représente la valence de E ;

* L^1 représente un groupe partant choisi parmi les halogènes, les pseudohalogènes, les sulfonates, les radicaux contenant les cycles de l'imidazole, du 1,2,4-triazole et de leurs homologues dans lesquels un ou plusieurs atomes de carbone portent des substituants, y compris ceux dans lesquels les substituants forment un cycle, les radicaux perfluoroalkylsufonyloxy et les radicaux arylsulfonyloxy ;

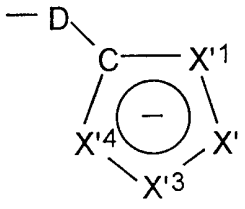
- le composé ionique (CI1) répond à la formule $[(LA^1)^-]_{m'}$ $M'^{m'+}$ dans laquelle :

* $M'^{m'+}$ représente un proton, ou un cation métallique ayant la valence m choisi parmi les ions des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, des métaux de transition, des terres rares, ou un cation organique onium, ou un cation

organo-métallique, $1 \leq m \leq 3$, M' étant choisi de manière à ne pas interférer avec la réaction de formation ;

* L a la même signification que L^1, étant entendu que les groupes L et L^1 des réactifs respectifs utilisés lors d'une réaction peuvent être identiques ou différents ;

* A^1 représente un groupement anionique répondant à l'une des formules suivantes $[-(CF_2)_n-SO_2Z^1]^-$, $[-(O)_{n'}-\Phi SO_2Z^1]^-$ ou



dans lesquelles :

- n et n' représentent 0 ou 1 ;
- D représente une simple liaison, un atome d'oxygène, un atome de soufre, un groupe carbonyle -CO- ou un groupe sulfonyle $-SO_2-$;
- Z^1 représente l'oxygène -O (sauf si n ou n' sont nuls) ou l'un des groupements $=NC\equiv N$, $=C(C\equiv N)_2$, $=NSO_2R^1$, $=C[SO_2R^1]_2$;
- les groupements X'^1 à X'^4, désignés ci-après par X'^i, représentent N, C-C≡N, CR^1, $CCOR^1$ ou CSO_2R^1, étant entendu que, dans un groupement pentacyclique, les X'^i peuvent être identiques ou différents ;
- R^1 représente Y, YO-, YS-, Y_2N-, F, $CF_2=CF-$, $CF_2=CFCF_2-$ $CF_2=CF-O-$ ou $R_F = C_qF_{2q+1}$ $(0 \leq q \leq 12)$, ou un groupe partant choisi parmi les halogènes, les pseudohalogènes, les sulfonates, les radicaux contenant les cycles de l'imidazole, du 1,2,4-triazole et de leurs homologues, les radicaux perfluoroalkylsufonyloxy et les radicaux arylsulfonyloxy, étant entendu que si deux substituants R^1 sont présents sur un même groupement, ils peuvent être

identiques ou différents, et qu'au plus deux substituants R^1 sont des groupes partants ;

- Y a la signification donnée dans la revendication 1.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on remplace le cation M' par le cation M par échange de cations.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi les dérivés du nickel ou du palladium coordonné par des bases de type amine ou phosphine.

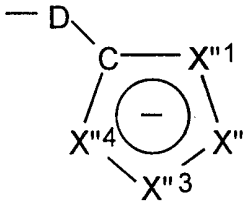
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi le nickel bis-(2,2'bipyridyl), le nickel tétrakis(triphényl phosphine) et ses dérivés sulfonés, l'acétate de palladium, le tris-benzylidène-cétone-di-palladium, le palladium tétrakis (triphényl phosphine) et ses dérivés sulfonés, ainsi que les composés obtenus par remplacement de deux molécules de triphényl phosphine par $[(C_6H_5)_2PCH_2]_2$ ou $[(C_6H_5)_2PCH_2]_2CH_2$.

13. Procédé de préparation d'un composé ionique $[CF_2=CF-A^-]_m,M^{m+}$ selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir en proportions stœchiométriques un composé comprenant un groupe fluorovinylique protégé $CF_2L^3CFL^4-(CF_2)_nE^1$ avec un réactif $[(L^5)_aA^2]_{m'}M'^{m'+}$ permettant la formation du groupement anionique A, puis l'on élimine les groupements protecteurs par une réduction chimique ou électrochimique, ou par une déhydrohalogénation, et en ce que :

- $M'^{m'+}$ est un proton, ou un cation métallique ayant la valence m choisi parmi les ions des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, des métaux de transition, des terres rares, ou un cation organique onium, ou un cation

organo-métallique, $1 \leq m \leq 3$, $M'^{m'+}$ étant choisi de manière à ne pas interférer avec la réaction de formation ;

- L^3 et L^4 représentent H ou un halogène, un seul parmi eux étant éventuellement H ;
- E^1 représente Li, MgL^1, ZnL^1, CdL^1, Cu, Mg, Zn, Cd, Hg, un groupement trialkyl-silyle, trialkyle-germanyle ou trialkyle-stannyle ;
- L^5 représente un groupe partant choisi parmi les halogènes, les pseudohalogènes, les sulfonates, les radicaux contenant les cycles de l'imidazole, du 1,2,4-triazole et de leurs homologues dans lesquels un ou plusieurs atomes de carbone portent des substituants, y compris ceux dans lesquels les substituants forment un cycle, les radicaux perfluoroalkylsufonyloxy et les radicaux arylsulfonyloxy ;
- a est la valence du groupe anionique A^2 ;
- A^2 est un groupement anionique répondant à l'une des formules suivantes $[-(CF_2)_n-SO_2Z^2]^-$, $[-(O)_{n'}-\Phi SO_2Z^2]^-$ ou



dans lesquelles :

- Z^2 représente l'oxygène -O (sauf si n ou n' sont nuls) ou l'un des groupements $=NC\equiv N$, $=C(C\equiv N)_2$, $=NSO_2R^2$, $=C[SO_2R^2]_2$;
- les groupements X''^1 à X''^4, désignés ci-après par X''^i, représentent N, C-C≡N, CR^2, $CCOR^2$ ou CSO_2R^2, étant entendu que, dans un groupement pentacyclique, les X''^i peuvent être identiques ou différents ;
- R^2 représente OH-, SH-, Y, YO-, YS-, Y_2N-, F, $CF_2=CF$-, $CF_2=CFCF_2-CF_2=CF-O$- ou $R_F = C_qF_{2q+1}$ $(0 \leq q \leq 12)$, étant entendu que si deux substituants R^2 sont présents sur un

même groupement, ils peuvent être identiques ou différents, et qu'au plus deux substituants R^2 représentent OH- ou SH-.

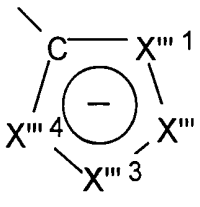
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les groupements L^3L^4 sont éliminés par réduction à l'aide de réducteur choisi parmi le zinc, le couple cuivre-zinc, les sels de Ti^{3+}, V^{2+}, Cr^{+2}, Sm^{2+}, et le tétrakis (diméthylaminoéthylène) $\{[(CH_3)_2N]_2C=\}_2$.

15. Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir en proportions stœchiométriques un composé $CF_2=CFL^2$ dans lequel L^2 représente Cl, Br ou F, avec un composé ionique $[(HQA^3)^-]_m.(M')^{m'+}$, et en ce que l'on traite le produit d'addition obtenu par une base forte B ;

- $(M')^{m'+}$ représente un proton, ou un cation métallique ayant la valence m choisi parmi les ions des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, des métaux de transition, des terres rares, ou un cation organique onium, ou un cation organo-métallique, $1 \leq m \leq 3$, $M'^{m'+}$ étant choisi de manière à ne pas interférer avec la réaction de formation ;

- Q représente O ou S ;

- A^3 représente un groupement anionique répondant à l'une des formules suivantes $[-(CF_2)_n-SO_2Z^3]^-$, $[-\Phi SO_2Z^3]^-$ ou



dans lesquelles :

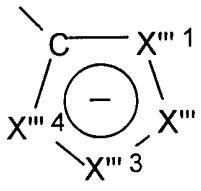
- Z^3 représente l'oxygène =O (sauf si n est nul) ou l'un des groupements $=NC\equiv N$, $=C(C\equiv N)_2$, $=NSO_2R^3$, $=C[SO_2R^3]_2$;

- les groupements $X"'^1$ à $X"'^4$, désignés ci-après par $X"'^i$, représentent N, C-C≡N, CR^3, $CCOR^3$ ou CSO_2R^3, étant entendu que, dans un groupement pentacyclique, les $X"'^i$ peuvent être identiques ou différents ;
- R^3 représente HO–, HS–, Y, YO–, YS–, Y_2N–, F, CF_2=CF–, CF_2=$CFCF_2$–CF_2=CF–O– ou $R_F = C_qF_{2q+1}$ ($0 \leq q \leq 12$), étant entendu que si deux substituants R^3 sont présents sur un même groupement, ils peuvent être identiques ou différents, et qu'au plus deux substituants R^3 sont des groupes –OH ou –SH .

16. Procécé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la base forte B est NaH (utilisé éventuellement en présence de bases phosphorées de type phosphazène), $(CH_3)_3CONa$, $(CH_3)_3COK$, le LDA (lithium-di-isopropylamide), $[(CH_3)_2CH]_2NLi$, ou un dérivé de hexaalkyl-disilazane.

17. Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir en proportions stœchiométriques un composé $L^6CF_2CF_2L^6$, avec un composé ionique $[(HQA^3)^-]_{m'}(M')^{m'+}$, et en ce que l'on soumet le produit de substitution à une réduction chimique ou électrochimique, et en ce que ;

- $(M')^{m'+}$ représente un proton, ou un cation métallique ayant la valence m choisi parmi les ions des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, des métaux de transition, des terres rares, ou un cation organique onium, ou un cation organo-métallique, $1 \leq m \leq 3$, $M'^{m'+}$ étant choisi de manière à ne pas interférer avec la réaction de formation ;
- Q représente O ou S ;
- A^3 représente un groupement anionique répondant à l'une des formules suivantes $[-(CF_2)_n-SO_2Z^3]^-$, $[-\Phi SO_2Z^3]^-$ ou

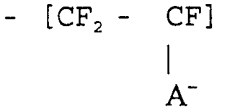


dans lesquelles :

- Z^3 représente l'oxygène =O (sauf si n est nul) ou l'un des groupements $=NC{\equiv}N$, $=C(C{\equiv}N)_2$, $=NSO_2R^3$, $=C[SO_2R^3]_2$;
- les groupements X'''^1 à X'''^4, désignés ci-après par X'''^i, représentent N, C-C≡N, CR^3, $CCOR^3$ ou CSO_2R^3, étant entendu que, dans un groupement pentacyclique, les X'''^i peuvent être identiques ou différents ;
- R^3 représente HO–, HS–, Y, YO–, YS–, Y_2N–, F, $CF_2{=}CF$–, $CF_2{=}CFCF_2{-}CF_2{=}CF{-}O$– ou $R_F = C_qF_{2q+1}$ $(0 \leq q \leq 12)$, étant entendu que si deux substituants R^3 sont présents sur un même groupement, ils peuvent être identiques ou différents, et qu'au plus deux substituants R^3 sont des groupes –OH ou –SH;
- L^6 représente un halogène, un pseudohalogène ou un sulfonate.

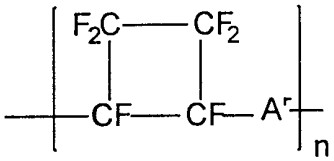
18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur choisi parmi le zinc, le couple cuivre-zinc, les sels de Ti^{3+}, V^{2+}, Cr^{+2}, Sm^{2+}, et le tétrakis (diméthylaminoéthylène) $\{[(CH_3)_2N]_2C{=}\}_2$ pour effectuer la réduction.

19. Polymère constitué par une partie polyanionique à laquelle sont associés des cations en nombre suffisant pour assurer la neutralité électronique du polymère, caractérisé en ce que la partie polyanionique comprend des unités récurrentes :



dans lesquelles A a la signification indiquée dans la revendication 1.

20. Polymère constitué par une partie polyanionique à laquelle sont associés des cations en nombre suffisant pour assurer la neutralité électronique du polymère, caractérisé en ce que la partie polyanionique comprend des unités récurrentes répondant à la formule :



dans laquelle A'^- représente un anion répondant à l'une des formules (I), (II) ou (III) définies dans la revendication 1 et dans lesquelles un substituant Z ou X^i contient un radical perfluorovinyle.

21. Matériau macromoléculaire réticulé, obtenu par polymérisation ou copolymérisation d'un composé selon la revendication 1 portant au moins deux groupements CF_2=CF-.

22. Matériau à conduction ionique constitué essentiellement par un polymère selon l'une des revendications 19 ou 20, ou par un matériau macromoléculaire réticulé selon la revendication 21.

23. Electrolyte constitué par une solution d'un composé selon la revendication 1 dans un solvant polaire.

24. Electrolyte constitué par au moins un solvant polaire et un polymère ou copolymère obtenu par polymérisation d'un composé monofonctionnel selon la revendication 1.

25. Electrolyte solide caractérisé en ce qu'il contient un copolymère d'au moins un composé selon la revendication 1 et d'un ou plusieurs précurseurs de polyéthers solvatants.

26. Electrolyte solide caractérisé en ce qu'il contient un matériau macromoléculaire obtenu par co-réticulation d'au moins un composé selon la revendication 1 et d'un polyéther solvatant portant des fonctions réactives capables de réagir avec le groupe perfluorovinyle dudit composé.

27. Electrolyte solide caractérisé en ce qu'il contient un mélange d'un polyéther et d'un homopolymère ou d'un copolymère obtenu à partir d'au moins un composé selon la revendication 1, ledit mélange pouvant éventuellement être réticulé pour former un réseau interpénétré.

28. Electrolyte solide caractérisé en ce qu'il contient soit un copolymère d'au moins un composé selon la revendication 1 et d'un ou plusieurs précurseurs de polyéthers solvatants, soit un matériau macromoléculaire obtenu par co-réticulation d'au moins un composé selon la revendication 1 et d'un polyéther solvatant portant des fonctions réactives capables de réagir avec le groupe perfluorovinyle des composés de l'invention.

29. Electrolyte plastifié ou sous forme de gel, caractérisé en ce qu'il est constitué par un mélange d'au moins un solvant polaire, d'un composé ionique monomère selon la revendication 1 et d'un polymère polaire, ou par au moins un solvant polaire et un polymère ou copolymère obtenu par polymérisation d'un composé monofonctionnel selon la revendication 1.

30. Electrolyte selon l'une des revendications 23 à 29, caractérisé en ce que le cation du composé selon la revendication 1 est un cation de métal alcalin.

31. Batterie primaire ou secondaire, comprenant une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte, caractérisée en ce que l'électrolyte contient

un composé ionique selon la revendication 1 ou un matériau macromoléculaire obtenu à partir d'un composé ionique selon la revendication 1.

32. Batterie primaire ou secondaire, comprenant une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte, caractérisée en ce que l'électrolyte est un électrolyte selon l'une des revendications 23 à 30.

33. Système de modulation de la lumière comprenant un électrolyte et des électrodes, caractérisé en ce que l'électrolyte contient un composé ionique selon la revendication 1 ou un matériau macromoléculaire obtenu à partir d'un composé ionique selon la revendication 1.

34. Supercapacité constituée par un élecrolyte et des électrodes, caractérisé en ce que l'électrolyte contient un composé ionique selon la revendication 1 ou un matériau macromoléculaire obtenu à partir d'un composé ionique selon la revendication 1.

35. Procédé pour le dopage d'un polymère consistant à oxyder partiellement ledit polymère pour créer des carbocations dont la charge est compensée par les anions d'un composé ionique, caractérisé en ce que le composé ionique et un composé selon la revendication 1.

36. Procédé pour le dopage d'un polymère selon la revendication 35, caractérisé en ce que le composé ionique est choisi parmi ceux dans lesquels Z est $=C(C\equiv N)_2$, $=NSO_2R$ ou $=C(SO_2R)_2$.

37. Utilisation d'un composé ionique selon la revendication 1 pour l'élaboration de membranes

38. Membranes constituées par un copolymère d'au moins un composé selon la revendication 1 portant un radical $CF_2=CF-$ et d'au moins un composé selon la revendication 1 portant au moins deux radicaux $CF_2=CF-$.

39. Procédé de polymérisation ou de réticulation de monomères ou de prépolymères capables de réagir par voie cationique, caractérisé en ce que l'on utilise un composé selon la revendication 1 comme photoinitiateur source d'acide catalysant la réaction.

40. Utilisation d'un polymère ionique selon les revendications 19 et 20 en tant que catalyseur des réactions de polymérisation, des réactions de condensation, des réactions d'addition ou d'élimination, des réactions d'oxydation ou de réduction, des solvolyses, des réactions de Friedel et Craft et des réactions de Diels Alder.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ational Application No
PCT/FR 98/01664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D249/12 C07D249/08 C07C311/48 C07C317/44 C08F28/02
C08F26/06 C09K3/00 H01M10/40 C07B41/00 C08F4/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07D C07C H01M C09K C08F C07B

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 39379 A (BALLARD POWER SYSTEMS INC.) 12 December 1996 cited in the application see the whole document	1-40
X	US 5 463 005 A (DESMARTEAU D D) 31 October 1995 cited in the application see the whole document	1-40
X	DESMARTEAU D D: "Novel perfluorinated ionomers and ionenes" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 72, no. 2, June 1995, pages 203-8, XP002083040 see the whole document	1-40

-/--

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

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
3 November 1998	23/11/1998

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Allard, M

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ational Application No
PCT/FR 98/01664

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 850 920 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) ET AL) 1 July 1998 See the wholw document, in particular example 23 ---	1-40
P,X	EP 0 850 933 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHECHE SCIENTIFIQUE (CNRS) ET AL) 1 July 1998 See the whole document, in particular example 26 ---	1-40
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9308 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E12, AN 93-062887 XP002083041 -& JP 05 013070 A (HITACHI MAXELL KK) see abstract -----	1,2

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 98/01664

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: not applicable
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see supplementary sheet CONTINUATION OF INFORMATION PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Claims Nos.: not applicable

Considering the considerable scope of the claims, the international search was carried out, taking into account PCT Search Guidelines (PCT/GL/2), Chapter III, paragraphs 2.1 and 2.3 in combination with 3.7, and PCT Regulation 33.3, with particular attention being paid to the inventive concept as illustrated by the examples of the application.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int[illegible]ional Application No
PCT/FR 98/01664

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9639379 A	12-12-1996	US 5602185 A	11-02-1997
		AU 5889396 A	24-12-1996
		CA 2221813 A	12-12-1996
		EP 0848702 A	24-06-1998
		US 5684192 A	04-11-1997
		US 5773480 A	30-06-1998
US 5463005 A	31-10-1995	NONE	
EP 850920 A	01-07-1998	WO 9829358 A	09-07-1998
		WO 9829399 A	09-07-1998
		WO 9829389 A	09-07-1998
		WO 9829396 A	09-07-1998
		WO 9829877 A	09-07-1998
		WO 9829388 A	09-07-1998
		EP 0850933 A	01-07-1998
		EP 0850921 A	01-07-1998
		EP 0850932 A	01-07-1998
EP 850933 A	01-07-1998	WO 9829358 A	09-07-1998
		WO 9829399 A	09-07-1998
		WO 9829389 A	09-07-1998
		WO 9829396 A	09-07-1998
		WO 9829877 A	09-07-1998
		WO 9829388 A	09-07-1998
		EP 0850920 A	01-07-1998
		EP 0850921 A	01-07-1998
		EP 0850932 A	01-07-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 98/01664

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C07D249/12 C07D249/08 C07C311/48 C07C317/44 C08F28/02
C08F26/06 C09K3/00 H01M10/40 C07B41/00 C08F4/00

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C07D C07C H01M C09K C08F C07B

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 96 39379 A (BALLARD POWER SYSTEMS INC.) 12 décembre 1996 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-40
X	US 5 463 005 A (DESMARTEAU D D) 31 octobre 1995 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-40
X	DESMARTEAU D D: "Novel perfluorinated ionomers and ionenes" JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, vol. 72, no. 2, juin 1995, pages 203-8, XP002083040 voir le document en entier --- -/--	1-40

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

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
3 novembre 1998	23/11/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Allard, M

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De ıde Internationale No
PCT/FR 98/01664

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	EP 0 850 920 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) ET AL) 1 juillet 1998 voir le document en entier, en particulier exemple 23 ---	1-40
P,X	EP 0 850 933 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHECHE SCIENTIFIQUE (CNRS) ET AL) 1 juillet 1998 voir le document en entier, en particulier exemple 26 ---	1-40
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9308 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E12, AN 93-062887 XP002083041 -& JP 05 013070 A (HITACHI MAXELL KK) voir abrégé -----	1,2

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

demande internationale n°
PCT/FR 98/ 01664

Cadre I Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n^{os}
se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:

2. ☒ Les revendications n^{os} pas d'application
se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210

3. ☐ Les revendications n^{os}
sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.

3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n ^{os}

4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications: elle est couverte par les revendications n ^{os}

Remarque quant à la réserve

☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.

☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Revendications nos.: pas d'application

Eu égard à l'étendue extrême des revendications, la recherche internationale a été effectuée en tenant dûment compte des Directives concernant la Recherche selon le PCT (PCT/GL/2), C-III, paragraphes 2.1 et 2.3 en combinaison avec 3.7, et de la règle 33.3 PCT, une attention particulière étant portée au concept inventif tel qu'illustré par les exemples de la demande.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/FR 98/01664

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9639379 A	12-12-1996	US 5602185 A	11-02-1997
		AU 5889396 A	24-12-1996
		CA 2221813 A	12-12-1996
		EP 0848702 A	24-06-1998
		US 5684192 A	04-11-1997
		US 5773480 A	30-06-1998
US 5463005 A	31-10-1995	AUCUN	
EP 850920 A	01-07-1998	WO 9829358 A	09-07-1998
		WO 9829399 A	09-07-1998
		WO 9829389 A	09-07-1998
		WO 9829396 A	09-07-1998
		WO 9829877 A	09-07-1998
		WO 9829388 A	09-07-1998
		EP 0850933 A	01-07-1998
		EP 0850921 A	01-07-1998
		EP 0850932 A	01-07-1998
EP 850933 A	01-07-1998	WO 9829358 A	09-07-1998
		WO 9829399 A	09-07-1998
		WO 9829389 A	09-07-1998
		WO 9829396 A	09-07-1998
		WO 9829877 A	09-07-1998
		WO 9829388 A	09-07-1998
		EP 0850920 A	01-07-1998
		EP 0850921 A	01-07-1998
		EP 0850932 A	01-07-1998