



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 27 239 T2 2005.12.01**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 968 196 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 27 239.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR98/01664**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 941 465.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/005126**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.07.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **04.02.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.01.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **27.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.12.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C07D 249/12**

**C07D 249/08, C07C 311/48, C07C 317/44,
C08F 28/02, C08F 26/06, C09K 3/00,
H01M 10/40, C07B 41/00, C08F 4/00**

(30) Unionspriorität:

2212974 25.07.1997 CA

(73) Patentinhaber:

**ACEP Inc., Montreal, Quebec, CA; Centre National
de la Recherche Scientifique (C.N.R.S.), Paris, FR;
Rhodia Chimie, Courbevoie, FR; Université de
Montreal, Montreal, Quebec, CA**

(74) Vertreter:

BOEHMERT & BOEHMERT, 28209 Bremen

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**ARMAND, Michel, Montreal, CA; MICHOT,
Christophe, F-38000 Grenoble, FR**

(54) Bezeichnung: **Aus ionischen Perfluorvinylverbindungen gewonnene Membranen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

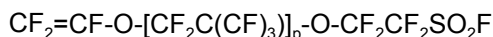
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Membranen, die aus einem Polymeren bestehen, der ausgehend von ionischen Perfluorvinylverbindungen gewonnen wird, sowie Anwendungsbereiche dafür.

[0002] Polyelektrolyte vom Polyanion-Typ, die Sulfonat- oder Carboxylat-Funktionalitäten enthalten (Polyacrylsäure, Polystyrolsulfonsäure, gegebenenfalls mit Divinylbenzol vernetzt), sind als Ionenaustauschharze bekannt. Diese Polyelektrolyte dissoziieren nur in Gegenwart von Wasser oder stark polaren, protischen Lösungsmitteln wie etwa Polyalkoholen, wie z. B. Ethylenglykol oder Glycerin. Die entsprechenden (Carbon- oder Sulfon-)Säuregruppierungen weisen keine katalytischen Eigenschaften auf, die durch nicht erfolgreiches Quellen des Harzes und die starke Assoziierung der Ionenpaare gekennzeichnet sind. In Form von Membranen weisen diese Polymere unter den Arbeitsbedingungen einer Wasserstoff/Luft-Brennstoffzelle nur durchschnittliche Stabilität auf; sie werden von oxidierenden Spezies, die auf der Seite der Sauerstoffelektrode vorhanden sind, besonders rasch abgebaut. Weiters können diese Polymere nicht in Membranverfahren wie dem elektrochemischen Chlor-Natron-Verfahren eingesetzt werden.

[0003] Es sind weiters perfluorierte Membranen (Nafion[®]) bekannt, die Sulfongruppierungen tragen, deren chemische Stabilität unter den Arbeitsbedingungen einer Brennstoffzelle sowie bei Chlor-Natron-Verfahren gut ist. Diese Materialien sind Copolymere von Tetrafluorethylen (TFE) mit einem Co-Monomer, das Sulfonyl-Funktionalitäten aufweist. Dennoch erfordert die Unmöglichkeit, diese Polymere zu vernetzen, dass eine geringe Dichte an ionischen Gruppierungen aufrecht erhalten wird, um zu vermeiden, dass die entstehenden Polymere nicht übermäßig wasserlöslich oder -quellbar sind, was zu durchschnittlicher mechanischer Festigkeit und relativ eingeschränkter Leitfähigkeit führen würde. Weiters weisen diese Membranen eine starke Durchlässigkeit für Gase (Sauerstoff und Wasserstoff) und bestimmte Lösungsmittel wie Methanol auf, was der Energieleistung der Brennstoffzellen, besonders der Zellen vom Methanol/Luft-Typ, abträglich ist ("Crossover"). Obwohl die Sulfonatgruppierungen, die an perfluorierte Gruppierungen gebunden sind, teilweise in aprotischen Lösungsmitteln dissoziieren und die lösenden Polymere besonders interessant für Sekundärbatterien sind, in denen die Reaktionen an den Elektroden Lithiumionen einbinden, bleiben die Leitfähigkeit der durch Quellen der Nafion[®]-Membranen mit aprotischen Lösungsmitteln erhaltenen Gele, alleine oder im Gemisch, sowie die Leitfähigkeit der Gemische dieser Polyelektrolyte mit Polyethern auf der Grundlage von Ethylenoxid zu schwach. Der wichtige Anteil der aus dem Co-Monomer TFE erhaltenen perfluorierten Segmente -CF₂CF₂- macht außerdem diese Verbindungen empfänglich für die Reduktion zu Potenzialen nahe jenem der negativen Elektrode, was zur Zerstörung des Polymers führt. Darüber hinaus ist die Chemie dieser Polymere komplex und teuer, und die Ausbeute bei der Herstellung des Monomers vom Perfluorvinylether-Typ:



$0 \leq p \leq 5$ durch thermisches Cracken der Perfluorpolyether-Säurefluoride, erhalten durch Zusatz von CF₃CF=CF₂ zu isomeren Sultonen, ist gering und schränkt den Einsatz dieser Materialien ein.

[0004] Polymere, die am Polymergerüst fixierte Anionen enthalten und die gegebenenfalls mit einem Lösungsmittel vom polaren Typ plastifiziert oder geliert sind, sind für elektrochemische Systeme wie Primär- oder Sekundärbatterien, für Superkapazitäten oder Lichtmodulationssysteme (elektrochrome Verglasung) von großem Interesse. Solche Polymere sind im Prinzip Derivate von Ethylenoxid, Acrylnitril, Polyestern vom Acrylat- oder Alkylmethacrylat- oder Oxaalkyl-Typ und von Vinylidenfluorid. Die Gewinnung von Monomeren, die stark delokalisierte anionische Eigenschaften aufweisen und entweder mittels Copolymerisation oder mittels Co-Vernetzung oder aber mittels Einmischen von Polymeren in makromolekulare Materialien wie jene, die in zuvor beschriebenen elektrochemischen Systemen eingesetzt werden, eingebunden werden, ist also von großem Interesse. Die zuvor als Bestandteile von Nafion[®]-Membranen beschriebenen ionischen Monomere sind für diese Verwendung nicht geeignet, da der hohe Anteil an perfluorierten Segmenten, der erforderlich ist, um maximale Leitfähigkeit in aprotischer Umgebung ($\approx 1 \text{ M}^{-1}$) zu erhalten, einer verminderten Dielektrizitätskonstante in ionischer Umgebung und einer erhöhten Segmentfestigkeit entspricht, die der Ionenbewegung abträglich sind. Darüber hinaus sind Sulfonatgruppen im Vergleich zu Salzen von ausgehend von Stickstoff- oder Kohlenstoffzentren delokalisierten Anionen, wie etwa Anionen der Formel (R_FSO₂)X(SO₂R'_F) unzureichend dissoziiert, worin X = N, C-R oder C-SO₂R''_F ist, R_F, R'_F und R''_F aus Fluor und einwertigen fluorierten Gruppierungen ausgewählt sind, oder worin R_F und R'_F die Elemente eines zweiwertigen Rings bilden, und R = H oder ein beliebiger einwertiger organischer Rest ist.

[0005] W. Navarrini et al. (US-A-5.103.049) beschreiben Verfahren zur Herstellung von Verbindungen R_F-CF=CF-SO₂F, worin R_F = F oder eine Perfluoralkylverbindung mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen ist. Unter diesen

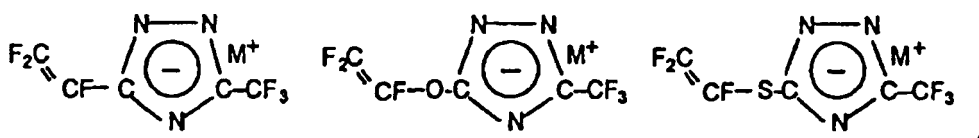
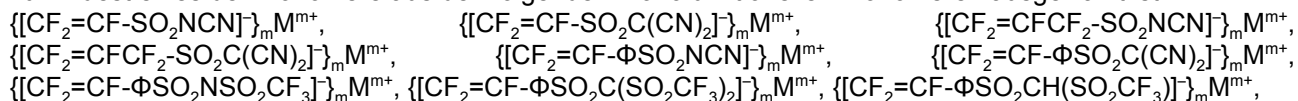
Verbindungen ist nur $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{SO}_2\text{F}$ in der Lage, als Grundlage für Monomere zu dienen, die ohne sterische Spannungen polymerisieren können. Dennoch hat sich dieses Material als zu reaktionsfähig erwiesen, als dass es als Vorläufer für monomere Anionen und Salze dienen könnte, da sich die Addition des Nucleophils an die sowohl aufgrund der Fluoratome als auch der $-\text{SO}_2\text{F}$ -Gruppierung elektronenarme Doppelbindung $\text{C}=\text{C}$ im Allgemeinen schneller vollzieht als die Substitution des Fluors der SO_2F -Gruppierung, wodurch der Zugang zu den ionischen Monomeren oder den Vorläufern der ionischen Verbindung unmöglich gemacht wird ("Studies of the Chemistry of Perfluorovinylsulfonyl Fluoride", Forohar Farhad, Clemson University, Thesis 1990 UMI 9.115.049). Insbesondere Verfahren zur Herstellung von anionischen Verbindungen, die mit Verbindungen $\text{R}_f\text{SO}_2\text{F}$ eingesetzt werden, sind auf die Verbindung $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{SO}_2\text{F}$ nicht anwendbar. Ein Verfahren, das darin besteht, eine Perfluorvinylgruppierung an einen Phenylkern zu binden, der eine SO_2F -Gruppierung trägt, wurde von C. Stone et al., (WO 96/39379) vorgeschlagen; doch auch in diesem Fall ist es aufgrund der Empfindlichkeit der Gruppierung $\text{CF}_2=\text{CF}-$, die gegenüber Basen vom OH^- - oder NH_3 -Typ reaktionsfähiger ist als $-\text{SO}_2\text{F}$, nicht möglich, das Molekül $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$ zu einem anionischen Monomer umzusetzen.

[0006] Ein anderes Verfahren zur Gewinnung von ein Anion enthaltenden Monomeren vom TFE-Typ wurde von D. Desmarteau et al. (US-A-5.463.005) vorgeschlagen. Es besteht darin, eine Verbindung herzustellen, die eine Perfluorvinylgruppe und eine SO_2F -Gruppe umfasst, die Perfluorvinylgruppe durch Addition von beispielsweise Cl_2 zu schützen, die SO_2F -Gruppe zu einer ionischen Gruppe umzusetzen und schließlich die Schutzgruppe von der Perfluorvinylgruppe zu entfernen. Solch ein Verfahren ist dennoch langwierig und kostspielig, und die aus den genannten Monomeren erhaltenen Polymere weisen dieselben Nachteile auf wie die Polymere vom Nafion®-Typ, die vom niedrigen Gehalt an SO_3^- - oder Sulfonimid-Ionen bei fehlender Vernetzung herrühren.

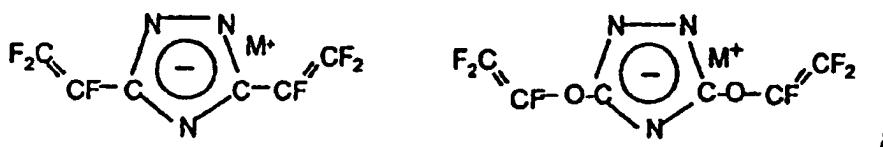
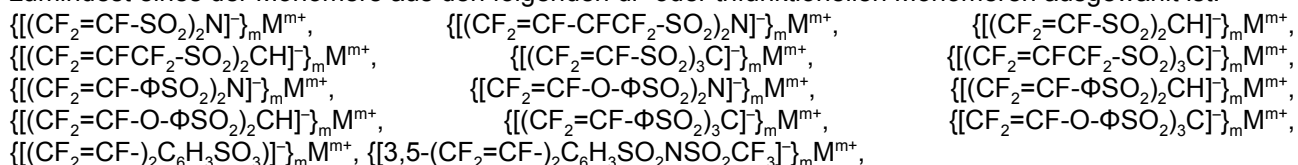
[0007] Ziel der vorliegenden Erfindung ist, Membranen bereitzustellen, die aus ionischen Verbindungen erhalten werden, die weit gehende Delokalisierung der negativen Ladung sowie gute Aktivität bei der Polymerisation oder Copolymerisation aufweisen und den Erhalt von Makromolekülen ermöglichen, die dissoziierte und stabile ionische Funktionalitäten aufweisen.

[0008] Eine erfindungsgemäße Membran besteht aus einem Copolymer aus zumindest zwei Monomeren, die aus ionischen Verbindungen mit stark delokalisierte negativer Ladung ausgewählt sind, und ist dadurch gekennzeichnet, dass:

zumindest eines der Monomere aus den folgenden monofunktionellen Monomeren ausgewählt ist:



zumindest eines der Monomere aus den folgenden di- oder trifunktionellen Monomeren ausgewählt ist:



M^{m+} für ein Proton oder ein Metallkation mit der Wertigkeit m , ausgewählt aus Ionen von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Übergangsmetallen oder Seltenerdmetallen, oder für ein organisches Onium-Kation oder ein Organometallkation steht, wobei gilt: $1 \leq m \leq 3$;

ϕ für eine aromatische, kondensierte oder nichtkondensierte Gruppierung, die keinen, einen oder mehrere Substituenten trägt und gegebenenfalls Heteroatome umfasst, oder eine polyhalogenierte Gruppierung $-\text{C}_6\text{H}_{(4-x-y)}\text{F}_x\text{Cl}_y-$ (mit $1 \leq x + y \leq 4$) steht.

[0009] Der zweiwertige Rest ϕ kann ein entsprechend ortho-, meta- und para-substituiertes Phenyl C_6H_4 sein.

Er kann eine aromatische Gruppierung sein, die ein substituiertes Phenyl ist und/oder kondensierte Kerne aufweist und gegebenenfalls Heteroatome enthält. ϕ ist vorzugsweise eine halogenierte Phenylgruppe oder eine Phenylgruppe mit 1 oder 2 CF_3 -Substituenten oder ein Pyridylkern.

[0010] Ist M^{m+} ein Metallkation, kann es ein Alkalimetall (insbesondere K^+ oder Li^+), ein Erdalkalimetall (insbesondere Mg^{++} , Ca^{++} oder Ba^{++}), ein Übergangsmetall (insbesondere Cu^{++} , Zn^{++} oder Fe^{++}) oder ein Seltenerdmetall (insbesondere Re^{+++}) sein.

[0011] Ist M^{m+} ein Onium-Kation, so kann es aus Ammoniumionen $[\text{N}(\text{Y}^i)_4]^+$, Amidium-Ionen $\text{RC}[\text{N}(\text{Y}^i)_2]_2^+$, Guanidinium-Ionen $\text{C}[\text{N}(\text{Y}^i)_2]_3^+$, Pyridinium-Ionen $[\text{C}_5\text{N}(\text{Y}^i)_6]^+$, Imidazolium-Ionen $\text{C}_3\text{N}_2(\text{Y}^i)_5^+$, Imidazolinium-Ionen $\text{C}_3\text{N}_2(\text{Y}^i)_7^+$, Triazolium-Ionen $\text{C}_2\text{N}_3(\text{Y}^i)_4^+$, Carbonium-Ionen $\text{C}_5(\text{Y}^i)_5\text{C}^+$, NO^+ -Ionen (Nitrosyl) oder NO_2^+ -Ionen, Sulfonium-Ionen $[\text{S}(\text{Y}^i)_3]^+$, Phosphonium-Ionen $[\text{P}(\text{Y}^i)_4]^+$ und Iodonium-Ionen $[\text{I}(\text{Y}^i)_2]^+$ ausgewählt sein. Bei den zuvor genannten verschiedenen Onium-Ionen können die Substituenten Y^i eines Kations gleich oder unterschiedlich sein. Sie stellen einen der zuvor für Y angegebenen Substituenten dar.

[0012] Ist M^{m+} ein Organometallkation, so kann es aus Metallocenen ausgewählt sein. Es kann auch aus Metallkationen ausgewählt sein, die mit Atomen wie etwa O, S, Se, N, P oder As koordiniert sind, die von organischen Molekülen getragen werden, wobei diese Kationen gegebenenfalls Teil eines Polymergerüsts sind. M^{m+} kann auch ein von den zuvor für Y definierten Alkyl-Gruppierungen abgeleitetes Kation sein, die auf jene mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen eingeschränkt sind, beispielsweise ein Trialkylsilyl-, Trialkylgermanyl- oder Trialkylstannyl-Derivat; in diesem Fall ist M über eine sehr labile kovalente Bindung an $[\text{CF}_2=\text{CF}-\text{A}]$ gebunden, und die Verbindung verhält sich wie ein Salz. Das Kation M^{m+} kann auch die Grundeinheit eines konjugierten Polymers in kationisch oxidierte Form sein.

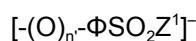
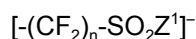
[0013] Unter den zitierten Membranen, die aus zumindest einem eine ϕ -Gruppe enthaltenden Monomer gewonnen werden, sind insbesondere jene bevorzugt, in denen ϕ - C_6H_4 - ist.

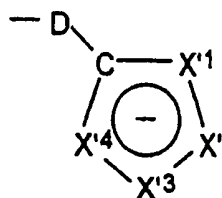
[0014] Die zur Herstellung von Membranen eingesetzten ionischen Monomerverbindungen der vorliegenden Erfindung können auf unterschiedliche Synthesewegen hergestellt werden.

[0015] In einer ersten Ausführungsform wird eine die Perfluorvinylgruppe enthaltende Verbindung mit einer ionischen Verbindung mit einem anionischen Anteil A^1 , dessen Struktur mit jener des anionischen Anteils A der Zielverbindung analog ist und 1 bis 3 Abgangsgruppen aufweist, umgesetzt.

[0016] Das Verfahren zur Herstellung einer ionischen Monomerverbindung $[\text{CF}_2=\text{CF}-\text{A}^-]_m$, M^{m+} , wie oben definiert, worin eine Organometall-Verbindung (OM1) in stöchiometrischen Anteilen mit einer ionischen Verbindung (C11) in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt wird, ist dadurch gekennzeichnet, dass:

- für die Organometall-Verbindung (OM1) die Formel $[\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2)_n]_e-\text{E}$ gilt, worin:
 - E für Li , MgL^1 , ZnL^1 , CdL^1 , Cu , Mg , Zn , Cd , Hg , eine Trialkylsilyl-, Trialkylgermanyl- oder Trialkylstannyl-Gruppierung steht;
 - $n = 0$ oder 1 ist;
 - e die Wertigkeit von E darstellt;
 - L^1 für eine Abgangsgruppe steht, ausgewählt aus Halogenen, Pseudohalogenen, einschließlich Sulfonaten, Resten, die Imidazol-, 1,2,4-Triazol-Ringe und Homologe davon umfassen, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome Substituenten tragen, einschließlich jenen, bei denen die Substituenten einen Ring bilden (beispielsweise Benzotriazol), und aus Perfluoralkylsulfonyloxy-Resten;
- für die ionische Verbindung (C11) die Formel $[(\text{LA}^1)]_m, \text{M}^{m+}$ gilt, worin:
 - M^{m+} für ein Proton oder ein Metallkation, das die Wertigkeit m aufweist und aus Ionen von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Übergangsmetallen und Seltenerdmetallen ausgewählt ist, oder für ein organisches Onium-Kation oder ein Organometall-Kation steht, wobei gilt: $1 \leq m \leq 3$. M' wird so ausgewählt, dass es die Bildungsreaktion nicht beeinträchtigt;
 - L dieselbe Bedeutung wie L^1 hat, das heißt, dass die Gruppen L und L^1 der jeweiligen eingesetzten Reagenzien bei einer Reaktion dieselben oder unterschiedliche sein können;
 - A^1 für eine anionische Gruppierung steht, für die eine der folgenden Formeln gilt:





worin:

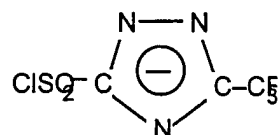
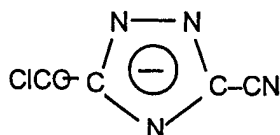
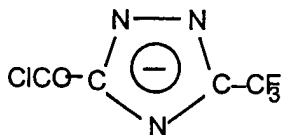
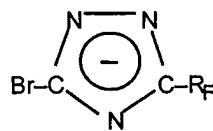
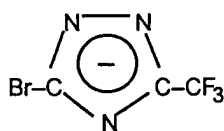
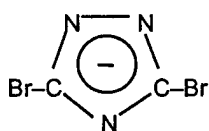
- n und n' = 0 oder 1 sind;
- D für eine Einfachbindung, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine Carbonylgruppe -CO- oder eine Sulfonylgruppe -SO₂- steht;
- Z¹ für Sauerstoff -O (außer wenn n oder n' = 0 sind) oder eine der Gruppierungen =NC≡N, =C(C≡N)₂, =NSO₂R¹, =C[SO₂R¹]₂ steht;
- die Gruppierungen X¹ bis X⁴, nachstehend als Xⁱ bezeichnet, für N, C-C≡N, CR¹, CCOR¹ oder CSO₂R¹ stehen, wobei in einer pentazyklischen Gruppierung die Xⁱ gleich oder unterschiedlich sein können;
- R¹ für Y, YO-, YS-, Y₂N-, F, CF₂=CF-, CF₂=CFCF₂-CF₂=CF-O- oder R_F = C_qF_{2q+1} (mit 0 ≤ q ≤ 12) oder eine Abgangsgruppe, ausgewählt aus Halogenen, Pseudohalogenen, einschließlich Sulfonaten, Resten, die Imidazol-, 1,2,4-Triazol-Ringe und Homologe davon umfassen, Perfluoralkylsulfonyloxy-Resten und Arylsulfonyloxy-Resten, wobei, sofern zwei Substituenten R¹ in derselben Gruppierung vorhanden sind, diese gleich oder unterschiedlich sein können, und wobei außerdem zwei Substituenten R¹ Abgangsgruppen sind;
- Y die zuvor genannte Bedeutung hat.

[0017] Unterscheidet sich das Kation M' des eingesetzten Reagens vom Kation M der gewünschten Endverbindung, so wird die erhaltene Verbindung mittels herkömmlicher Kationenaustauschverfahren modifiziert.

[0018] Die bevorzugten Abgangsgruppen L und L¹ sind F, Cl, Br, I, ein Imidazolrest, ein Trifluormethansulfonyloxy-Rest CF₃SO₃- und Arylsulfonyloxy-Reste.

[0019] Als ionische Verbindungen (C11) sind insbesondere folgende anionische Gruppen bevorzugt:

[(FSO₂)NSO₂R_F]⁻, [(ClSO₂)NSO₂R_F]⁻, [(ImSO₂)NSO₂R_F]⁻, [(FSO₂)₂N]⁻, [(ClSO₂)₂N]⁻, [(ImSO₂)₂N]⁻, [(FSO₂)NCN]⁻, [(ClSO₂)NCN]⁻, [(ImSO₂)NCN]⁻, [(FSO₂)C(R)SO₂R_F]⁻, [(ClSO₂)C(R)SO₂R_F]⁻, [(ImSO₂)C(R)SO₂R_F]⁻, [(FSO₂)₂CR]⁻, [(ClSO₂)₂CR]⁻, [(ImSO₂)₂CR]⁻, [(FSO₂)C(CN)₂]⁻, [(ClSO₂)C(CN)₂]⁻, [(ImSO₂)C(CN)₂]⁻, [(FSO₂)₃C]⁻, [(ClSO₂)₃C]⁻, [(ImSO₂)₃C]⁻, [(ClΦSO₂)NSO₂R_F]⁻, [(BrΦSO₂)NSO₂R_F]⁻, [(IΦSO₂)NSO₂R_F]⁻, [(CF₃SO₃ΦSO₂)NSO₂R_F]⁻, [(CH₃ΦSO₃ΦSO₂)NSO₂R_F]⁻, [3,5-Br₂C₆H₃SO₃]⁻, [3,5-Br₂C₆H₃SO₂N(SO₂R_F)]⁻, [3,5-I₂C₆H₃SO₃]⁻, [3,5-I₂C₆H₃SO₂N(SO₂R_F)]⁻, [(BrΦSO₂)NCN]⁻, [(IΦSO₂)NCN]⁻, [(CF₃SO₃ΦSO₂)NCN]⁻, [(CH₃ΦSO₃ΦSO₂)NCN]⁻, [(ClΦSO₂)C(CN)₂]⁻, [(BrΦSO₂)C(CN)₂]⁻, [(IΦSO₂)C(CN)₂]⁻, [(CF₃SO₃ΦSO₂)C(CN)₂]⁻, [(CH₃ΦSO₃ΦSO₂)C(CN)₂]⁻, [(ClΦSO₂)N(SO₂ΦCl)]⁻, [(BrΦSO₂)N(SO₂ΦBr)]⁻, [(IΦSO₂)N(SO₂ΦI)]⁻, [(CF₃SO₃ΦSO₂)N(SO₂ΦSO₃CF₃)]⁻, [(CH₃ΦSO₃ΦSO₂)N(SO₂ΦSO₃ΦCH₃)]⁻, [(ClΦSO₂)₂C(SO₂R_F)]⁻, [(BrΦSO₂)₂C(SO₂R_F)]⁻, [(IΦSO₂)₂C(SO₂R_F)]⁻, [(CF₃SO₃ΦSO₂)₂C(SO₂R_F)]⁻, [(CH₃ΦSO₃ΦSO₂)₂C(SO₂R_F)]⁻, [(ClΦSO₂)C(SO₂R_F)₂]⁻, [(BrΦSO₂)C(SO₂R_F)₂]⁻, [(IΦSO₂)C(SO₂R_F)₂]⁻, [(CF₃SO₃ΦSO₂)C(SO₂R_F)₂]⁻, [(CH₃ΦSO₃ΦSO₂)C(SO₂R_F)₂]⁻, [BrΦC(SO₂R_F)₂]⁻, [(3,5-Br₂C₆H₃C(SO₂R_F)₂)]⁻,



[0020] In den oben genannten anionischen Gruppen der Verbindungen (C11) haben R und R_F die zuvor genannte Bedeutung und umfassen vorzugsweise 0 bis 10 Kohlenstoffatome.

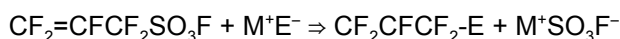
[0021] Eine Verbindung (OM1) wie CF₂=CF-Li wird durch Einwirkung einer starken Base B und eines Lithiierungsmittels R'-Li auf Tetrafluor-1,3,3,3-ethan bei niedriger Temperatur nach dem folgenden Reaktionsschema hergestellt:



[0022] Die Verbindungen $\text{CF}_2=\text{CF-E}$, in denen E sich von Li unterscheidet, können durch Ionenaustausch erhalten werden.

[0023] Es ist von Vorteil, Butyllithium zugleich als starke Base und als Lithierungsmittel einzusetzen.

[0024] Die Verbindung $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{E}$ kann aus Perfluorallylfluorsulfat mittels einfacher nucleophiler Substitution nach dem folgenden Reaktionsschema hergestellt werden:



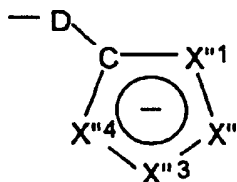
[0025] Eine besonders geeignete Verbindung M^+E^- ist KI.

[0026] Die Organometall-Verbindungen (OM1) werden noch spezifischer aus folgenden Verbindungen ausgewählt: $\text{CF}_2=\text{CFLi}$, $(\text{CF}_2=\text{CF})_{2-x}\text{Mg}(\text{Hal})_x$, $(\text{CF}_2=\text{CF})_{2-x}\text{Zn}(\text{Hal})_x$, $(\text{CF}_2\text{CF})_{2-x}\text{Cd}(\text{Hal})_x$ ($0 \leq x < 2$); (Hal = Cl, Br, I, Pseudohalogen), $(\text{CF}_2=\text{CF})_{3-y}\text{Al}(\text{Hal})_y$, (mit $0 \leq y < 3$) $\text{CF}_2=\text{CFCu}$, $\text{CF}_2=\text{CFSi}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CF}_2=\text{CFSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_2\text{CFSn}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CF}_2\text{CFSn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_2=\text{CFSn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CdBr}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{Cu}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{Zn}(\text{O}_3\text{SF})$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

[0027] Fachleuten ist bekannt, dass die Stabilität und die Bedingungen zur Umsetzung von halogenierten Organometall-Verbindungen je nach Beschaffenheit von E variieren; insbesondere die Organolithium-Verbindungen sind nur bei Temperaturen unter -60°C stabil und werden üblicherweise bei einer Temperatur von Trockeneis hergestellt und eingesetzt, während stärker kovalente Verbindungen wie Silanderivate auch bei Temperaturen über Umgebungstemperatur stabil sind.

[0028] Das Verfahren wird in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt, der aus Derivaten von Nickel oder Palladium, koordiniert mit Basen vom Amin- oder Phosphintyp, ausgewählt ist. Beispielsweise können Nickel-bis(2,2'bipyridyl), Nickel-tetrakis(triphenylphosphin) und sulfonierte Derivate davon, Palladiumacetat, Tris-benzyliden-ke-ton-di-palladium, Palladium-tetrakis(triphenylphosphin) und sulfonierte Derivate davon sowie die durch Ersetzen von zwei Triphenylphosphin-Molekülen durch $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]$ oder $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2]_2\text{CH}_2$ erhaltenen Verbindungen genannt werden. Nickel und Palladium haben katalytische Eigenschaften für die so genannte Susuki-Kupplung, wenn ihr Oxidationsgrad ≥ 0 und ≤ 2 liegt.

[0029] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird eine erfindungsgemäße ionische Monomerverbindung $[\text{CF}_2=\text{CF-A}]_m\text{M}^{m+}$ hergestellt, indem eine Verbindung, die eine geschützte Fluorvinylgruppe $\text{CF}_2\text{L}^3\text{CFL}^4\text{-(CF}_2)_n\text{E}^1$ umfasst, mit einem Reagens $[(\text{L}^5)_a\text{A}^2]_m\text{M}^{m+}$ umgesetzt wird, was die Bildung der anionischen Gruppierung A ermöglicht, und anschließend werden die Schutzgruppen durch chemische oder elektrochemische Reduktion oder durch Dehydrohalogenierung entfernt. M^+ hat die zuvor angegebene Bedeutung. L^3 und L^4 stehen für H oder ein Halogen, wobei ein einziges unter ihnen gegebenenfalls H ist. E^1 hat dieselbe Bedeutung wie zuvor E. L^5 steht für eine Abgangsgruppe, die derselben Definition folgt wie die Abgangsgruppe L. "a" ist die Wertigkeit der anionischen Gruppe A^2 . A^2 steht für eine Gruppierung, für die eine der folgenden Formeln gilt: $[-(\text{CF}_2)_n\text{-SO}_2\text{Z}^2]$, $[-(\text{O})_n\text{-}\phi\text{SO}_2\text{Z}^2]$ oder

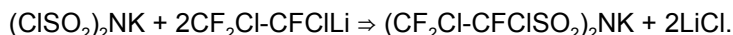


worin:

- n, n', D und ϕ die zuvor angegebene Bedeutung haben;
- Z^2 für Sauerstoff -O (außer wenn n oder n' = 0 sind) oder eine der Gruppierungen $=\text{NC}=\text{N}$, $=\text{C}(\text{C}=\text{N})_2$, $=\text{NSO}_2\text{R}^2$, $=\text{C}[\text{SO}_2\text{R}^2]_2$ steht;
- die Gruppierungen $\text{X}''1$ bis $\text{X}''4$, nachstehend als $\text{X}''i$ bezeichnet, für N, C-C \equiv N, CR^2 , CCOR^2 oder CSO_2R^2 stehen, wobei in einer pentazyklischen Gruppierung die $\text{X}''i$ gleich oder unterschiedlich sein können;
- R^2 für OH-, SH-, Y, YO-, YS-, $\text{Y}_2\text{N-}$, F, $\text{CF}_2=\text{CF-}$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{-CF}_2=\text{CF-O-}$ oder $\text{R}_\text{F} = \text{C}_q\text{F}_{2q+1}$ (mit $0 \leq q \leq 12$) steht, wobei, sofern zwei Substituenten R^2 in derselben Gruppierung vorhanden sind, diese gleich oder un-

terschiedlich sein können, und wobei außerdem zwei Substituenten R² für OH- oder SH- stehen;
– Y die zuvor genannte Bedeutung hat.

[0030] Als Beispiel kann die folgende Reaktion genannt werden:



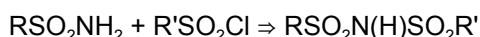
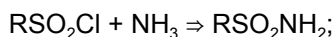
[0031] Unterscheidet sich das Kation M' des eingesetzten Reagens vom Kation M der gewünschten Endverbindung, so wird die erhaltene Verbindung mittels herkömmlicher Kationenaustauschverfahren modifiziert. Die sehr hohe Widerstandsfähigkeit der so geschützten Verbindungen gegenüber Nucleophilen, insbesondere Basen, ermöglicht es, Reaktionen an Molekülen durchzuführen, die als Zwischenprodukte bei der Herstellung von monomeren Anionen dienen, Reaktionen, die unmöglich wären, wenn die Ethylen-Doppelbindung nicht geschützt wäre. So ist es insbesondere möglich, Zwischenprodukte vom Sulfamid- oder Hydrazid-Typ zu bilden, welche die Konstruktion von anionischen Spezies ermöglichen.

[0032] Beispielsweise kann das durch Addition von Chlor an Trifluoracrylsäure abgeleitete Anion über das Zwischenprodukt eines Hydrazids zu einer Triazolgruppierung umgesetzt werden. Das Triazol-Anion, das stärker dissoziiert ist als das Carboxyl-Anion, wird nach dem folgenden, vereinfachten Schema gewonnen:

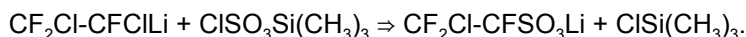


[0033] Die fluorierte Ausgangs-Acrylsäure lässt sich einfach durch Einwirkung von CO₂ auf ein Organometall-Derivat wie CF₂=CFLi herstellen, das selbst einfach durch Einwirkung von Alkylolithium auf die im Handel unter dem Namen KLEA[®] erhältliche Verbindung Trifluor-1,1,1,2-tetrafluorethan erhalten wird.

[0034] Ähnliche Reaktionen sind mit einer Verbindung möglich, die eine auf Schwefel basierende anionische Gruppe, wie z. B. ein Sulfonat, enthält. Sie ermöglichen es, über das Zwischenprodukt eines Sulfamids durch die folgenden Reaktionsschritte eine Verbindung zu erhalten, die eine anionische Sulfonylimid-Gruppierung umfasst, die stärker dissoziiert ist als die Sulfonat-Gruppierung:



[0035] Diese Reaktionen können nicht durchgeführt werden, wenn R = CF₂CF ist. Das gewünschte Resultat wird auch erreicht, wenn R = CF₂Cl-CFCl ist und beispielsweise R' = R oder CF₃ ist. Das Sulfonat wird leicht durch die folgenden Reaktionen erhalten:



[0036] Eine Verbindung [CF₂L²-CFL³-(CF₂)_n]-E⁻¹, insbesondere CF₂ClCFCILi, kann durch Umsetzen der entsprechenden Verbindung [CF₂=CF-(CF₂)_n]-E⁻¹ mit einer Verbindung L²L³ bei einer Temperatur im Bereich zwischen -80°C und 110°C erhalten werden, beispielsweise im Gemisch von Trapp (Zusammensetzung: THF/Ether/Pentan). Als Verbindungen L²L³, die leicht an die Perfluorvinyl-Doppelbindung addieren, können FCl, Cl₂, ClBr, Br₂, ICl, IBr, I₂, (SCN)₂, HCl, HBr und HI genannt werden. Die Lithium-Verbindungen (OM2) können als Grundlage zur Herstellung anderer Organometallverbindungen, wie beispielsweise von Silicium- oder Zink-Derivaten, durch Austauschreaktionen dienen.

[0037] Vorzugsweise sind die Paare (L²)/L³ und L²H aus Cl₂, Br₂, FCl, FBr, BrCl, ICl, HF, HCl und HBr ausgewählt, wobei Cl₂ und HCl besonders bevorzugt sind.

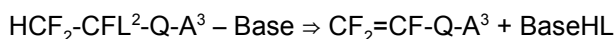
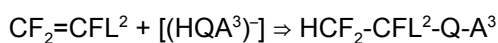
[0038] Die Gruppierungen L²L³ können leicht mittels Reduktion oder Dehydrohalogenierung entfernt werden. Das Reduktionsmittel ist günstigerweise aus Zink, dem Paar Kupfer-Zink, Salzen von Ti³⁺, V²⁺, Cr⁺², Sm²⁺ und Tetrakis dimethylaminoethylen) {[(CH₃)₂N]₂C=}₂ ausgewählt. Eine elektrochemische Reduktion kann auch direkt oder über Zwischenprodukte der zuvor genannten Metalle als Vermittler durchgeführt werden. Die Dehy-

drohalogenierungsmittel werden aus starken Basen ausgewählt und sind Fachleuten bekannt. Insbesondere können NaH [gegebenenfalls in Gegenwart von Phosphorbasen vom Phosphazenen-Typ P1-P4 eingesetzt (Fluka Ag, Basel, Katalog-Nr. 79.408, 79.412, 79.417, 79.422, 79.432)], $(\text{CH}_3)_3\text{CONa}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$, LDA (Lithiumdiisopropylamid), $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NLi}$ und Derivate von Hexaalkyldisilazanen, insbesondere $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLi}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{Na}$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NK}$, genannt werden.

[0039] In einer anderen Ausführungsform wird eine ionische Verbindung mit einem anionischen Anteil A^3 , dessen Struktur analog zu jener des anionischen Anteils A der Zielverbindung ist und 1 bis 3 Hydroxyl- oder Thiolgruppen aufweist, zu einer die Perfluorvinylgruppe enthaltenden Verbindung umgesetzt.

[0040] Ziel der Erfindung ist, ein Verfahren zur Herstellung einer ionischen Monomerverbindung $[\text{CF}_2=\text{CF}-\text{A}]_m, \text{M}^{m+}$, wie oben definiert, bereitzustellen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Verbindung CF_2CFL^2 , worin L^2 für Cl, Br oder F steht, in stöchiometrischen Anteilen mit einer ionischen Verbindung $(\text{Cl}_2)[(\text{HQA}^3)^-]_m, (\text{M}')^{m+}$ umgesetzt wird und dass das erhaltene Additionsprodukt mit einer starken Base B behandelt wird.

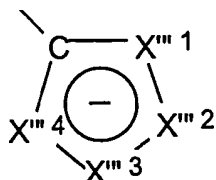
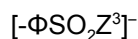
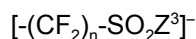
[0041] Das Reaktionsschema ist das Folgende:



[0042] Der kationische Anteil $(\text{M}')^{m+}$ hat die zuvor angegebene Bedeutung, wobei Kationen von Alkalimetallen bevorzugt sind.

[0043] Der anionische Anteil $(\text{HQA}^3)^-$ ist wie folgt beschaffen:

- Q steht für O oder S;
- A^3 steht für eine anionische Gruppierung, für die eine der folgenden Formeln gilt:



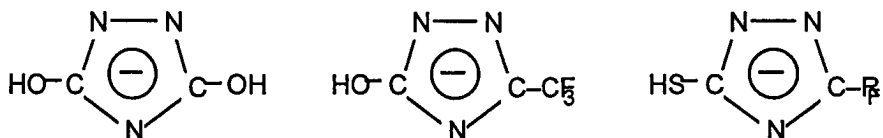
worin:

- n und ϕ die zuvor angegebene Bedeutung haben;
- Z^3 für Sauerstoff =O (außer wenn $n = 0$ ist) oder eine der Gruppierungen $=\text{NC}\equiv\text{N}$, $=\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})_2$, $=\text{NSO}_2\text{R}^3$, $=\text{C}[\text{SO}_2\text{R}^3]_2$ steht;
- die Gruppierungen $\text{X}'''1$ bis $\text{X}'''4$, nachstehend als $\text{X}'''i$ bezeichnet, für N, C-C \equiv N, CR^3 , CCOR^3 oder CSO_2R^3 stehen, wobei in einer pentacyclischen Gruppierung die $\text{X}'''i$ gleich oder unterschiedlich sein können;
- R^3 für HO-, HS-, Y, YO-, YS-, Y_2N -, F, $\text{CF}_2=\text{CF}$ -, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}$ - oder $\text{R}_F = \text{C}_q\text{F}_{2q+1}$ (mit $0 \leq q \leq 12$) steht, wobei, sofern zwei Substituenten R^3 in derselben Gruppierung vorhanden sind, diese gleich oder unterschiedlich sein können und maximal zwei Substituenten R^3 -OH- oder -SH-Gruppen sind;
- Y wie oben definiert ist.

[0044] Die starke Base kann insbesondere NaH [gegebenenfalls in Gegenwart von Phosphorbasen vom Phosphazenen-Typ P1-P4 eingesetzt (Fluka Ag, Basel, Katalog-Nr. 79.408, 79.412, 79.417, 79.421, 79.422, 79.432)], $(\text{CH}_3)_3\text{CONa}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$, LDA (Lithiumdiisopropylamid), $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NLi}$ und die Derivate von Hexaalkyldisilazanen, insbesondere $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLi}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{Na}$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NK}$ sein. Kalium-t-butoxid ist besonders geeignet.

[0045] Umfasst die ionische Verbindung (Cl_2) ein Thiol, so ist es möglich, das Sulfid des Anions $[\text{HCF}_2-\text{CFL}^2\text{SA}]^-$ des erhaltenen Zwischenprodukts zum Sulfon umzusetzen. Die Elektronegativität des Sulfons trägt dazu bei, die Basizität des entsprechenden Anions $[\text{HCF}_2-\text{CFL}^2-\text{SO}_2\text{A}]^-$ zu reduzieren, wodurch also L^2H unter schonenden Bedingungen, z. B. in Gegenwart einer tertiären Stickstoffbase, entfernt werden kann.

[0046] Die bevorzugten Verbindungen (Cl2) sind jene, die eines der folgenden Anionen enthalten:
 $[\{HO-(\Phi)SO_2\}N(SO_2R_F)]^-$, $[\{HS-(\Phi)SO_2\}N(SO_2R_F)]^-$, $[\{HO-(\Phi)SO_2\}NCN]^-$, $[\{HS(\Phi)SO_2\}NCN]^-$,
 $[\{HO(\Phi)SO_2\}C(CN)_2]^-$, $[\{HS(\Phi)SO_2\}C(CN)_2]^-$, $[\{HO(\Phi)SO_2\}N\{SO_2(\Phi)OH\}]^-$, $[\{HS(\Phi)SO_2\}N(\Phi)SH]^-$,
 $[\{HO(\Phi)SO_2\}_2C(R)]^-$, $[\{HO(\Phi)SO_2\}_2C(SO_2R)]^-$, $[\{HO(\Phi)SO_2\}_2C(SO_2R_F)]^-$, $[\{HO(\Phi)SO_2\}C(SO_2R_F)_2]^-$,
 $[\{HS(\Phi)SO_2\}_2C(R)]^-$, $[\{HS(\Phi)SO_2\}_2C(SO_2R)]^-$, $[\{HS(\Phi)SO_2\}_2C(SO_2R_F)]^-$, $[\{HS(\Phi)SO_2\}C(SO_2R_F)_2]^-$,
 $[3,5-(HO)_2-C_6H_3SO_3]^-$, $[3,5-(HO)_2-C_6H_3SO_2N(SO_2R_F)]^-$, $[3,5-(HO)_2-C_6H_3C(SO_2R_F)]^-$, $[\{HO-(\Phi)SO_2\}_2C(SO_2R_F)]^-$,
 $[\{HS-(\Phi)SO_2\}_2C(SO_2R_F)]^-$,

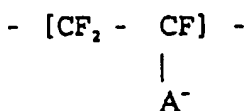


[0047] In einer anderen Ausführungsform werden die Verbindungen $[CF_2=CF-A^-]_m, M^{m+}$ mittels eines dadurch gekennzeichneten Verfahrens hergestellt, dass es darin besteht, eine Verbindung $L^6CF_2CF_2L^6$ in stöchiometrischen Anteilen mit einer ionischen Verbindung $[(HQA^3)]_m, (M')^{m+}$ umzusetzen und die erhaltene Substitutionsverbindung entweder chemisch oder elektrochemisch zu reduzieren. Die Verbindung $[(HQA^3)]_m, (M')^{m+}$ ist wie zuvor definiert. L^6 steht für eine Abgangsgruppe, die aus Halogenen, Pseudohalogenen und Sulfonaten ausgewählt ist. Halogene sind besonders bevorzugt.

[0048] Die erhaltenen Substitutionsverbindungen werden einer chemischen Reduktion oder einer elektrochemischen Reduktion unterzogen, um die Abgangsgruppen L^6 zu entfernen. Die Reduktion kann durch Zink, das Paar Kupfer-Zink, Salze von Ti^{3+} , V^{2+} , Cr^{+2} , Sm^{2+} und Tetrakis (dimethylaminoethylen) $\{[(CH_3)_2N]_2C=\}$ katalysiert werden. Eine elektrochemische Reduktion kann direkt oder mittels Zwischenprodukten der zuvor genannten Metalle als Vermittler erfolgen.

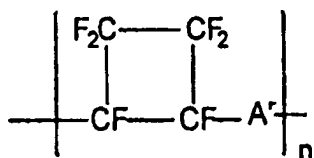
[0049] Die ionischen Verbindungen der vorliegenden Erfindung, die alle zumindest eine Gruppierung $CF_2=CF-$ enthalten, können radikalisch polymerisiert werden. Die Polymerisation kann in Lösung oder Emulsion mit herkömmlichen radikalischen Initiatoren wie Peroxiden, Azoverbindungen, Persulfaten, Photoinitiatoren vom Benzoin-Typ und dergleichen erfolgen. Im Laufe der Herstellung von vernetzten Materialien muss das Molekulargewicht zwischen Vernetzungsstellen nicht unbedingt sehr groß sein, was einen wichtigen Vorteil im Vergleich zu Materialien vom Nafion-Typ darstellt.

[0050] Ein erfindungsgemäßes Polymer besteht aus einem polyanionischen Anteil, an den Kationen in ausreichender Menge gebunden sind, um die Ladungsneutralität des Polymers sicherzustellen, wobei der polyanionische Anteil aus folgenden Grundeinheiten besteht:

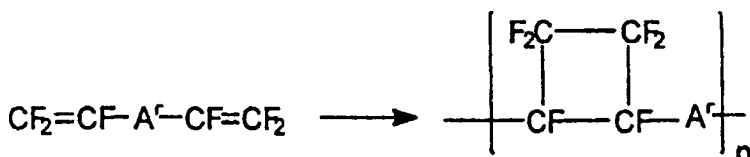


worin A die zuvor in der Definition der monomeren Verbindungen der vorliegenden Erfindung angegebene Bedeutung hat.

[0051] Ein erfindungsgemäßes Polymer kann auch aus folgenden Grundeinheiten bestehen:



[0052] Solch ein Polymer wird durch Polymerisation einer difunktionellen Verbindung gemäß der Erfindung erhalten, in der die anionische Gruppierung A selbst einen Perfluorvinyl-Rest enthält.



[0053] In solch einer Verbindung $(CF_2=CF)_2-A'^-$, M^{m+} hat M die zuvor angegebene Bedeutung, und A' steht

für ein Anion, für das eine der zuvor erwähnten Formeln (I), (II) oder (III) gilt, in denen ein Substituent Z oder X¹ einen Perfluorvinyl-Rest enthält. In diesem Fall bilden zwei Perfluorvinyl-Reste einen Ring mit 4 Kohlenstoffatomen, der über den anionischen Teil A' an einen analogen Ring gebunden ist, um ein lineares Polymer zu bilden.

[0054] Die Polymerisation kann alleine auf der Grundlage der Verbindungen der Erfindung erfolgen, und es wird ein Homopolymer erhalten, in dem jede Grundeinheit eine ionische Gruppierung enthält.

[0055] Erfolgt die Polymerisation in Gegenwart eines Comonomers, ist es möglich, die Menge der ionischen Gruppierungen am Copolymer zu reduzieren.

[0056] Die Polymerisation von monofunktionellen Monomeren ermöglicht die Gewinnung von linearen Polymeren. Die Polymerisation von di- oder trifunktionellen Monomeren, in denen die anionische Gruppe A selbst eine oder zwei zusätzliche Gruppen CF₂=CF- enthält, ermöglicht es, vernetzte makromolekulare Materialien zu erhalten. Auch hierbei ermöglicht eine Copolymerisation mit einem Comonomer, das keine ionischen Gruppierungen enthält, die Anzahl der eingeführten funktionellen Gruppen einzustellen.

[0057] Im Allgemeinen ermöglicht bei der Polymerisation der Verbindungen der vorliegenden Erfindung in Gegenwart eines Comonomers die Auswahl des Monomers, des Comonomers, der Anzahl der polymerisierbaren Gruppen am Monomer und am Comonomer, die Eigenschaften der erhaltenen makromolekularen Materialien je nach vorgesehenem Verwendungszweck einzustellen.

[0058] Ein durch Copolymerisation eines Gemischs aus monofunktionellen Verbindungen und aus difunktionellen Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung erhaltenes Copolymer ist nützlich für die Herstellung von Membranen. Die Homopolymerisation oder die Copolymerisation der erfindungsgemäßen Monomeren, die eine Perfluorvinyl-Funktion besitzen, führt zu linearen Polymeren. Durch Zusatz von Monomeren, die mehr als eine polymerisierbare Funktion besitzen, ist es einfach, vernetzte Netzwerkstrukturen zu erhalten. Diese Materialien können eingesetzt werden, um Membranen mit einer verbesserten mechanischen Festigkeit herzustellen, bei denen man die Quellintensität und Permeation in Flüssigkeiten, in denen sie zum Einsatz kommen, steuern kann. Die Verbesserung der mechanischen Festigkeit ist auch ein wichtiger Faktor für die Herstellung sehr dünner Membranen, bei denen die Festigkeit herabgesetzt ist, und für die Kostensenkung im Bereich der Ausgangsmaterialien. Die Steuerung des Vernetzungsgrades ermöglicht auch, die Konzentration an in der Membran fixierten Ionen zu erhöhen, ohne jedoch der Membran übermäßige Löslichkeit oder Quellung zu verleihen. Bei den Verfahren zur Verwendung der Membranen ist es besonders vorteilhaft, die Membran in ihrer endgültigen Form, in Blattform oder Röhrenform, aus einer konzentrierten Monomerlösung in einem Lösungsmittel, das den Einsatz von Gießverfahren oder Strangpressverfahren ermöglicht, durch Copolymerisation von Monomeren, einschließlich jener, die Vernetzung ermöglichen, herzustellen.

[0059] Zur Herstellung von Membranen ist es besonders vorteilhaft, Monomerverbindungen der vorliegenden Verbindung einzusetzen, die in Lösungsmitteln, in denen die Polymerisation durchgeführt wird, eine hohe Löslichkeit aufweisen und eine Reaktivität, die mit jener von Doppelbindungen, die vom monofunktionellen Monomer getragen werden, und von jenen, die von polyfunktionellen Monomeren getragen werden, vergleichbar sind und so Vernetzung ermöglichen, sodass eine gleichmäßige Verteilung der Vernetzungsstellen erhalten wird.

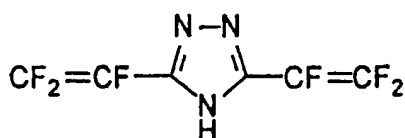
[0060] Die aus den Verbindungen der vorliegenden Erfindung erhaltenen Membranen können vor allem in Dialysesystemen, als Trennelement in einem Zweiphasenreaktor oder in Membranverfahren vom Chlor-Natron-Typ, oder aber zur Abwasserrückgewinnung oder als Elektrolyt in einer Brennstoffzelle eingesetzt werden. Im Falle von Brennstoffzellen kann ein makromolekulares Material, das aus monomeren Verbindungen der Erfindung erhalten wird, auch als Bindemittel im Elektrodenmaterial eingesetzt werden.

[0061] Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele im Detail beschrieben, wobei die Erfindung jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

Beispiel 1

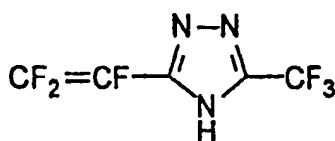
[0062] Mit 200 ml Toluol, 20 mmol der Carbonsäure ClCF₂CFCICOOH und 10 mmol Hydrazin-monohydrat wurde eine azeotrope Destillation durchgeführt. Nach 24 Stunden wurde das Toluol abgedampft, und es wurde die Verbindung ClCF₂CFCICONHNHCOFCICF₂Cl erhalten. Anschließend wurde diese Verbindung in 200 ml PCl₅ gelöst, das 40 mmol Dimethylanilin-hydrochlorid enthielt. Nachdem dieses Gemisch 24 Stunden lang

rückflusserhitzt worden war, wurden nach dem Abkühlen zwei Phasen erhalten, von denen eine dichter war und $\text{ClCF}_2\text{-CFCl-CCl=N-N=CCl-CFCl-CF}_2\text{Cl}$ entsprach. Dieses Produkt wurde mittels eines Scheidetrichters gewonnen, mit Wasser gewaschen und dann in einem Gemisch aus 100 ml Ether und 100 ml einer 4 M Ammoniak-Lösung mit Ammoniak behandelt. Nach 24 Stunden unter Rühren wurden die Lösungsmittel abgedampft, wodurch $\text{ClCF}_2\text{-CFCl-C(NH}_2\text{)=N-N=C(NH}_2\text{)CFClCF}_2\text{Cl}$ erhalten wurde. Dieses letztere Produkt wurde schließlich 48 Stunden lang in 100 ml Butanol rückflusserhitzt und anschließend nach Verdampfung des Butanols in 100 ml wasserfreiem, zinkhaltigem THF aufgenommen. Nach 24 Stunden wurde das Lösungsmittel abgedampft und das verbleibende Produkt aus gesättigter KCl-Lösung umkristallisiert. Nach Filtration wurde die umkristallisierte Verbindung mit Ammoniumsulfat vermahlen und dann im Vakuum sublimiert, wodurch die folgende Verbindung gewonnen wurde:



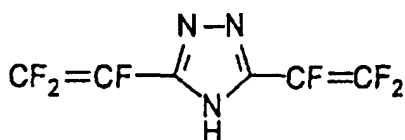
Beispiel 2

[0063] 10 mmol Hydrazin-monohydrat wurden in THF mit 15 mmol $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ behandelt. Nach 8 Stunden wurde das THF abgedampft und das Produkt getrocknet. $\text{CF}_3\text{CONHNH}_2$ wurde quantitativ erhalten. Anschließend wurde eine azeotrope Destillation dieser Verbindung in 200 ml Toluol zusammen mit 10 mmol der Carbonsäure $\text{ClCF}_2\text{CFClCOOH}$ durchgeführt. Nach 24 Stunden wurde das Toluol abgedampft und $\text{ClCF}_2\text{CFClCONHNHCOCF}_3$ erhalten. Anschließend wurde die Verbindung mittels eines ähnlichen Verfahrens, wie dies in Beispiel 1 für die Verbindung $\text{ClCF}_2\text{CFClCONHNHCOCFCICF}_2\text{Cl}$ beschrieben wurde, behandelt und die folgende Verbindung erhalten:



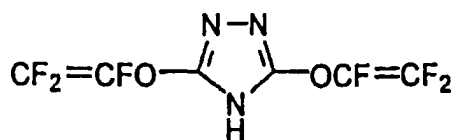
Beispiel 3

[0064] Zu 30 ml wasserfreiem THF, das 20 mmol Zink enthielt, wurden bei 0°C und unter Argon langsam 10 mmol Trifluorvinyljodid $\text{CF}_2=\text{CFI}$ zugesetzt. Nach zwei Stunden Rühren wurde das überschüssige Zink unter Argon abfiltriert. Anschließend wurden der zinkhaltigen Lösung 5 mmol des Lithiumsalzes von 2,5-Dibrom-1,3,4-triazol und 1 mmol $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ als Katalysator zugesetzt. Nach 24 Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit Ammoniumhydrogensulfat vermahlen. Nach Sublimierung dieses Gemischs wurde die folgende Verbindung erhalten:



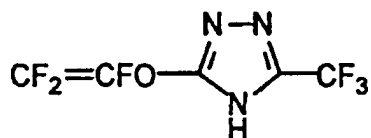
Beispiel 4

[0065] In einen chemischen Reaktor wurden 10 mmol des Lithiumsalzes von Urazol und 500 μmol Bis-dimethylamino-1,8-anthracen in 50 ml THF gefüllt. Nachdem das Reaktionsmedium auf -20°C abgekühlt worden war, wurden in den Reaktor langsam 20 mmol Tetrafluorethylen (PCR) gefüllt. Nach 24 Stunden wurde das Reaktionsmedium mit Argon gespült, wonach das Medium langsam wieder auf Umgebungstemperatur erwärmen gelassen wurde. Anschließend wurden langsam 30 mmol Natrium-tert-butoxid in Lösung in 20 ml wasserfreiem THF zugesetzt. Nach 3 Stunden wurde das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand wurde aus gesättigter KCl-Lösung umkristallisiert und sublimiert, nachdem er mit Ammoniumsulfat vermahlen worden war. Es wurde die folgende Verbindung erhalten:



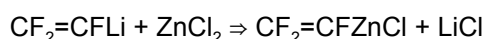
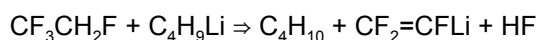
Beispiel 5

[0066] Mittels eines ähnlichen Verfahrens wie in Beispiel 4 wurden 10 mmol 1-Trifluormethyl-3-hydroxy-2,4,5-triazol mit 10 mmol Tetrafluorethylen umgesetzt. Es wurde so die folgende Verbindung erhalten:

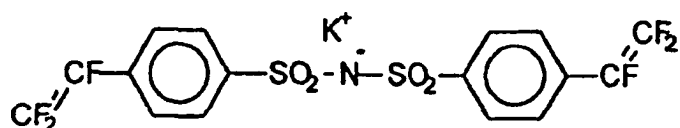


Beispiel 6

[0067] Es wurden 24,5 g 1,1,1,2-Tetrafluorethan in 300 ml wasserfreiem Ether bei -78°C kondensiert. Anschließend wurden unter Rühren 44 ml einer 10 M Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft. Nach einer Stunde wurden dem Reaktionsgemisch 250 ml einer im Handel erhältlichen 1 M Zinkchlorid-Lösung in Ether zugesetzt. Die Reaktion lief nach dem folgenden Reaktionsschema ab:

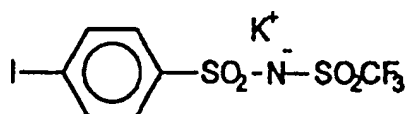


[0068] Die Trifluorvinylzink enthaltende Suspension wurde auf Normaltemperatur zurückgebracht, und 45 g des Natriumsalzes von Bis(bromphenylsulfonimid) (hergestellt nach der Verfahrensweise aus Beispiel 7) in 150 ml wasserfreiem Dimethylformamid wurden zugesetzt, sowie 800 mg Trisbenzyliden-aceton-dipalladium(0) und 1 g Triphenylphosphin. Anschließend wurde der Ether durch Destillation unter Spülung mit trockenem Argon entfernt, und das Gemisch wurde sechs Stunden lang bei 70°C gehalten. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, und DMF wurde mittels eines Rotationsverdampfers unter partiellem Vakuum bei 60°C entfernt. Der feste Rückstand wurde in 100 ml Wasser wieder aufgenommen und filtriert. Das Tetraethylammonium-Salz von Bis(trifluorvinylphenylsulfonimid) wurde durch Zusatz von 20 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ in Lösung in 50 ml Wasser ausgefällt. Das Rohprodukt wurde aus einem Ethanol/Wasser-Gemisch umkristallisiert und entspricht folgender Formel:



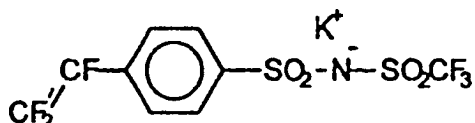
Beispiel 7

[0069] 302 g Iodphenylsulfonylchlorid $\text{IC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ (als "Pipsylchlorid" im Handel erhältlich) wurden in 1 l Acetonitril bei 25°C gelöst, und 105 g Trifluormethansulfonamid und 225 g 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan (DABCO) wurden zugesetzt. Das Gemisch wurde 8 Stunden lang gerührt, im Laufe derer sich ein Niederschlag des Chlorhydrats von DABCO bildete. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Der feste Rückstand wurde in 300 ml gesättigter Kaliumchlorid-Lösung und 100 ml Essigsäure wieder aufgenommen. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert, wobei für den gebildeten Niederschlag die folgende Formel gilt:

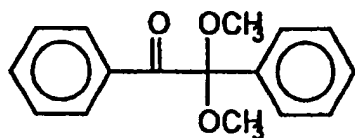


[0070] 362,6 g des so hergestellten Salzes wurden in 700 ml DMF gelöst, und 185 g des zinkhaltigen Derivats in Ether, das durch ein ähnliches Verfahren wie in Beispiel 8 beschrieben hergestellt wurde, sowie 2,5 g Trisbenzylidendipalladium(0) und 4 g Triphenylphosphin wurden zugesetzt. Der Ether wurde anschließend im Argonstrom destilliert, und das Gemisch wurde unter Rühren 5 Stunden lang bei 60°C gehalten. Das Reaktions-

produkt wurde abfiltriert und das DMF mittels eines Rotationsverdampfers unter partiellem Vakuum bei 60°C entfernt. Der feste Rückstand wurde mit an KCl gesättigtem Wasser gewaschen, getrocknet und schließlich mit Dichlormethan erneut gewaschen. Das erhaltene Salz wurde durch Kristallisation in einem Wasser/Ethanol-Gemisch gereinigt. Dieses entspricht folgender Formel:



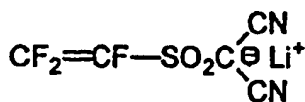
[S. 24 ff. TEXT FEHLT] Teilchengröße von 0,007 µm (Aldrich 38, 126–8)] und 600 mg 1,2-Diphenyl-1-ke-to-2,2-dimethoxyethan zugesetzt.



[0071] Die Suspension wurde homogenisiert und durch Stickstoffspülung entgast, anschließend in einer 60 µm dicken Schicht auf einer Polyethylenterephthalat-(PET)-Folie ausgebreitet und schließlich 50 Sekunden lang UV-Strahlung mit 1 W/cm² einer Lampe vom Typ Hanovia ausgesetzt. Die Folie wurde während der Bestrahlung und dem fünfminütigen Nachhärten durchgehend mit Stickstoff bedeckt gehalten. Die zähflüssige Lösung wurde gehärtet, um einen elastischen Film zu bilden. Das DMF wurde durch Abdampfen für 48 Stunden bei 80°C entfernt, wodurch die Polyelektrolyt-Membran von ihrem PET-Träger abgetrennt werden konnte. Die Membran wurde in wässriger Säure (1 M Salpetersäure-Lösung) gewaschen, die mehrere Male erneuert wurde. Die so erhaltenen Ionen (K + TEA) der Membran wurden gegen Protonen ausgetauscht. Die Membran wurde in destilliertem Wasser gewaschen und anschließend in Vakuum getrocknet, um einen steifen Film mit einer Dicke von etwa 18 µm und sehr guter mechanischer Festigkeit zu ergeben.

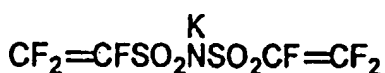
Beispiel 9

[0072] Es wurden 100 g ClCF₂CFCISO₂F nach dem von Forohar Stunden unter Rühren wurde das THF abgedampft und der Rückstand in Acetonitril wieder aufgenommen und anschließend filtriert. Nach Eindampfen der filtrierten Lösung und Trocknen wurde die folgende Verbindung erhalten:



Beispiel 10

[0073] Zu 30 ml wasserfreiem THF, das 20 mmol Zink enthielt, wurden bei 0°C und unter Argon langsam 10 mmol Trifluorvinylidiodid CF₂=CFI zugesetzt. Nach zwei Stunden unter Rühren wurde das überschüssige Zink durch Filtration unter Argon entfernt. Es wurden der zinkhaltigen Lösung anschließend 5 mmol des Kaliumsalzes von Bis(chlorsulfonyl)imid und 1 mmol Pd[P(C₆H₅)₃]₄ als Katalysator zugesetzt. Nach 24 Stunden unter Rühren wurde das Lösungsmittel abgedampft und anschließend der Rückstand aus gesättigter Kaliumchlorid-Lösung umkristallisiert. Nach Filtration und Trocknen wurde die folgende Verbindung erhalten:

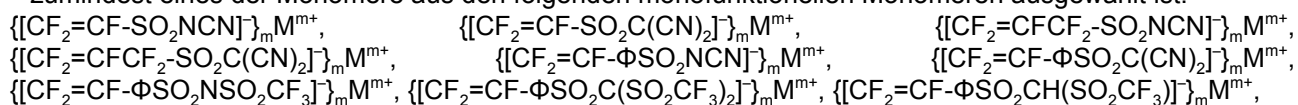


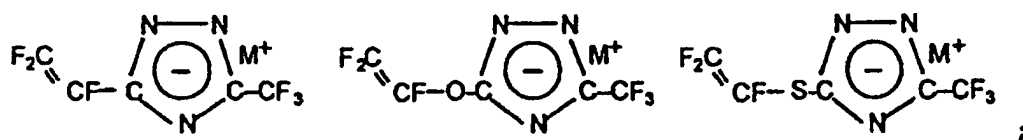
[0074] Durch Ionenaustausch mit Lithiumchlorid in Tetrahydrofuran wurde das Lithiumsalz erhalten.

Patentansprüche

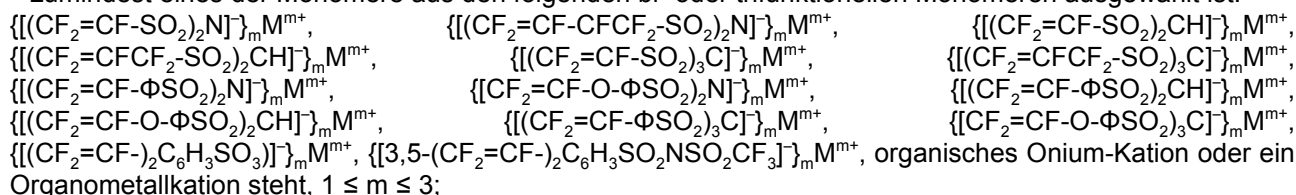
1. Membran, bestehend aus einem Copolymer aus zumindest zwei Monomeren, die aus ionischen Verbindungen mit stark delocalisierter negativer Ladung ausgewählt sind, **dadurch gekennzeichnet**, dass:

– zumindest eines der Monomere aus den folgenden monofunktionellen Monomeren ausgewählt ist:





– zumindest eines der Monomere aus den folgenden bi- oder trifunktionellen Monomeren ausgewählt ist:



– Φ für eine aromatische, kondensierte oder nichtkondensierte Gruppierung, die keinen, einen oder mehrere Substituenten trägt und gegebenenfalls Heteroatome umfasst, oder eine polyhalogenierte Gruppierung $-C_6H(4-x-y)F_xCl_y-$ ($1 \leq x + y \leq 4$) steht.

2. Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M^{m+} ein aus der aus Li^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} , Fe^{++} und Re^{+++} bestehenden Gruppe ausgewähltes Metallkation ist.

3. Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M^{m+} ein Ammonium $[N(Y^i)_4]^+$, ein Amidinium $RC[N(Y^i)_2]_2^+$, ein Guanidinium $C[N(Y^i)_2]_3^+$, ein Pyridinium $[C_5N(Y^i)_6]^+$, ein Imidazolium $C_3N_2(Y^i)_5^+$, ein Imidazolinium $C_3N_2(Y^i)_7^+$, ein Triazolium $C_2N_3(Y^i)_4^+$, ein Carbonium $C_5(Y^i)_5C^+$, ein NO^+ (Nitrosyl), NO_2^+ , ein Sulfonium $(S(Y^i)_3)^+$, ein Phosphonium $[P(Y^i)_4]^+$ oder Iodonium $[I(Y^i)_2]^+$ ist, wobei die Substituenten Y^i eines dieser Kationen, die identisch oder anders sein können, für H oder einen einwertigen organischen Rest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen stehen, der aus Alkyl-, Alkenyl-, Oxaalkyl-, Oxaalkenyl-, Azaalkyl-, Azaalkenyl-, Aryl- oder Alkylarylresten oder aus jenen Resten ausgewählt ist, die ausgehend von den obigen Resten durch Substitution in den Ketten und/oder dem Aromatenanteil mit Heteroatomen, wie getragen werden, wobei diese Kationen gegebenenfalls Teil eines Polymergerüsts sind; oder Trialkylsilyl-, Trialkylgermanyl- und Trialkylstannylgruppierungen ausgewählt ist.

4. Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation M^+ eine Grundeinheit eines konjugierten Polymers in kationisch oxidierte Form ist.

5. Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der zweiwertige Rest Φ ein entsprechend ortho-, meta- oder para-substituiertes Phenyl C_6H_4 oder eine aromatische Gruppierung ist, die ein substituiertes Phenyl ist und/oder kondensierte Kerne aufweist und gegebenenfalls Heteroatome enthält.

6. Verwendung einer Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in einem Dialysesystem.

7. Verwendung einer Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Elektrolyt einer Brennstoffzelle.

8. Verwendung einer Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in Verfahren zur Abwasserbehandlung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen