

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 552 093

②1 N° d'enregistrement national : **83 14940**

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 F 8/34; C 25 C 1/00, 7/02; H 01 M 4/60 //
C 08 F 8/42, 114/24, 114/26.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20 septembre 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 12 du 22 mars 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA RE-
CHERCHE SCIENTIFIQUE. — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Mireille Fouletier, née Blanc et Michel Ar-
mand.

⑦3 Titulaire(s) :

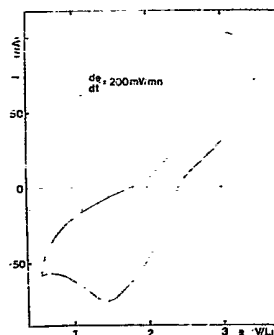
⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Passeraud.

⑤4 Nouveaux dérivés de sulfures de polycarbonate, leur préparation et leurs applications, notamment en électrochimie.

⑤7 Nouveaux dérivés de sulfures de polycarbonate, leur prépa-
ration et leurs applications, notamment en électrochimie.

Dérivés de sulfures de polycarbonate comprenant des motifs
 $R_x(CS_m)_n$ dans lesquels R représente H, un métal alcalin ou de
transition, x le taux d'insertion de R dans la structure carbone-
soufre, m le taux de substitution en soufre et n le nombre de
motifs de la chaîne polymère.

L'insertion de R est réversible, comme le montre la figure
unique.



FR 2 552 093 - A1

D

- 1 -

"Nouveaux dérivés de sulfures de polycarbonate, leur préparation et leurs applications, notamment en électrochimie"

L'invention a pour objet de nouveaux
5 dérivés de sulfures de polycarbonate, leur préparation
et leurs applications, notamment en électrochimie.

On a déjà décrit l'obtention des composés
de type $(C S_y)_n$ sans toutefois définir leur structure.

Etant donné cependant les températures
10 élevées mises en oeuvre pour leur préparation, de
l'ordre de 500 à 800°C, les chaînes de carbone sont
réticulées, ce qui diminue le nombre de sites pouvant
être sulfurés. A cet égard, l'étude de ces produits confirme
que leur teneur en soufre est au maximum de 40%, donc nettement
15 inférieure à la valeur théorique, entraînant une capacité moindre
de ces composés par unité de masse. En outre, la mise en oeuvre
de telles températures élevées conduit à des bilans énergétiques
défavorables.

Ces matériaux renferment par ailleurs une
20 proportion importante de thiolactones dont la réduction
électrochimique est difficilement réversible, ce qui
limite les performances des générateurs comportant
des électrodes élaborées à partir de ces matériaux tels
que les générateurs du type $Li-(CS_y)_n$.

25 L'étude de la sulfuration des chaînes de carbone par
les inventeurs les a conduits à constater qu'il est possible de fixer
du soufre à des températures nettement inférieures à celles utilisées
jusqu'à présent et de développer une famille de sulfures de poly-
carbone présentant une nouvelle structure.

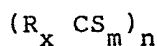
30 L'invention a donc pour but de fournir de
nouveaux dérivés de sulfures de polycarbonate de teneur en soufre élevée.

Elle a également pour but de fournir un procédé
d'obtention de ces dérivés, exploitable industriellement en raison
de son coût modéré et de sa mise en oeuvre aisée, à température
35 plus faible que dans les techniques antérieures.

- 2 -

Elle a également pour but les applications électrochimiques de ces dérivés et, en particulier, leur utilisation pour l'élaboration d'électrodes, notamment pour générateurs électrochimiques primaires ou secondaires.

Les dérivés de l'invention sont caractérisés en ce qu'il s'agit de sulfures de polycarbonate comprenant des motifs de formule :

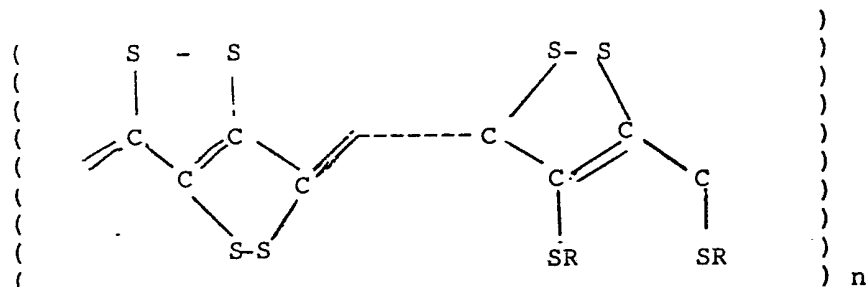


dans laquelle :

- R représente H, un métal alcalin, notamment Li, Na, K, un élément de transition tel que Ag, Zn, Cu, Co ou analogue ;
- x correspond au taux d'insertion de R dans la structure carbone-soufre, et présente une valeur de 0 à m/valence du métal (ces valeurs étant incluses) ;
- m représente le taux de substitution en soufre avec $0 < m \leq 1$, et
- n représente le nombre de motifs présents dans la chaîne polymère carbonée.

L'étude des dérivés ci-dessus montre qu'ils possèdent en analyse IR, un pic d'absorption vers 1630 cm^{-1} , ce qui correspond à une valeur caractéristique des systèmes conjugués.

Cette observation conduit à proposer une structure conjuguée de type :



- 3 -

Lorsque x est différent de 0, les composés de l'invention comprennent l'élément R inséré dans la structure ci-dessus qui joue alors le rôle de structure d'accueil.

5 Des valeurs préférées de x sont supérieures à 0,5 et varient jusqu'à la stoechiométrie du produit.

D'une manière avantageuse, cette insertion est réversible et les éléments R insérés peuvent être libérés sans altération sensible de la structure de la
10 chaîne polymère.

Dans une famille préférée de l'invention, les éléments insérés sont constitués par des métaux alcalins, de préférence Li et Na en raison de leur capacité à diffuser rapidement en phase solide et de leur
15 faible masse équivalente.

Dans une autre famille préférée, R représente un métal de transition tel que Ag, Cu, Zn, Co et analogues. D'une manière avantageuse, ces éléments peuvent être en effet retenus dans la structure hôte carbone-soufre des composés de l'invention ce qui permet, par
20 exemple, d'effectuer des récupérations de métaux de transition à partir de solutions diluées, en particulier dans les effluents industriels.

L'invention vise également les sulfures
25 de polycarbonate ne comportant pas d'éléments insérés et constituant donc, selon un aspect de grand intérêt, des matériaux de départ pour insérer divers éléments.

De plus, l'invention vise un procédé de
30 préparation des dérivés de sulfures de polycarbonate définis ci-dessus.

Selon ce procédé, on fait réagir du soufre, ou un dérivé capable de libérer du soufre, avec un polycarbonate réduit.

- 4 -

Il s'agit d'un polycarbonate tel qu'obtenu après réduction d'un polycarbonate halogéné tel que le polytétrafluoroéthylène ou PTFE sous l'action d'un métal alcalin.

5 On considère que cette réaction de réduction conduit à un polycarbonate réduit formé de chaînes de carbone linéaire. Ces chaînes comprennent des motifs de structure $-CM_z-$ dans laquelle

- M représente un métal alcalin, et
- 10 - z le taux de l'insertion du métal alcalin sur la chaîne carbonée.

Pour obtenir un taux de substitution élevé en soufre et atteindre, si souhaité, la stoechiométrie limite, on utilise une quantité appropriée de soufre et on effectue
15 avantageusement la réaction d'addition à température élevée, dans des conditions permettant toutefois de ne pas altérer les liaisons carbone-soufre formées et de ne pas entraîner de réticulation des chaînes du polymère de départ. Des températures allant jusqu'à environ 350°C, de
20 préférence de l'ordre de 150 à 200°C conviennent pour réaliser la sulfuration souhaitée.

Selon une disposition préférée de l'invention, la réaction de sulfuration est réalisée en présence d'un catalyseur de sulfuration.

25 Un taux de substitution plus faible en soufre des chaînes de polycarbonate est obtenu en opérant à des températures inférieures à environ 120°C, éventuellement en l'absence de catalyseur.

Selon un mode préféré de réalisation de
30 l'invention, on obtient des chaînes de polycarbonate à forte teneur en soufre, pouvant dépasser 70% en poids de soufre, en soumettant le polymère réduit tout d'abord à une étape de réoxydation sous l'action d'une quantité

- 5 -

de soufre inférieure à la stoechiométrie en opérant à une température voisine de l'ambiante, puis en traitant le produit résultant avec une quantité appropriée de soufre, à température élevée comme indiqué ci-dessus.

5 Ainsi, pour préparer un dérivé de sulfures de polycarbonate renfermant du soufre pratiquement en quantité stoechiométrique, on procédera avantageusement comme suit.

10 Comme polycarbonate de départ, on met en oeuvre un polymère réduit comprenant des motifs de structure $-CM_2-$ tels qu'indiqués ci-dessus. Ce polymère est avantageusement obtenu par réaction d'un agent réducteur, plus spécialement d'un métal alcalin M, ou d'un dérivé capable de libérer M dans les conditions de la réaction,
15 sur un carbone polymère halogéné, c'est-à-dire formé de chaînes linéaires de carbone substituées par des halogènes.

Ces halogènes sont de préférence choisis parmi le fluor et le chlore.

20 Des polymères préférés comprennent le polychlorotrifluoroéthylène et plus spécialement le PTFE.

Le métal alcalin est constitué de préférence par du lithium, du potassium ou du sodium.

25 La réaction de réduction est réalisée de préférence à température ambiante ou à une température voisine de l'ambiante et en milieu solvant organique.

30 Des solvants organiques appropriés correspondent à des milieux fortement donneurs et comprennent le tétrahydrofuranne (THF), le diméthylformamide (DMF), le tétraméthyléthylènediamine (TMDA), ses homologues et/ou les mélanges de TMDA, ou de ses homologues, avec des solvants de type aromatique tel que le benzène ou le toluène.

- 6 -

Selon une disposition avantageuse de l'invention, le milieu réactionnel renferme une quantité catalytique de composé polyaromatique.

De nombreux composés polyaromatiques
5 peuvent être réduits réversiblement par les métaux alcalins en milieu fortement donneur.

A titre d'exemples, on citera : le
naphthalène, le triphénylène, le phénanthrène, le benz(a)
pyrène, le pyrène, le benz (a) anthracène, le 9-10-
10 diméthylanthracène, l'anthracène, le benz (e) pyrène,
l'acénaphthylène, le fluoranthène, le pérylène.

L'utilisation d'un composé polyaromatique
comme intermédiaire de réaction permet notamment
d'effectuer la réaction de réduction à potentiel cons-
15 tant et d'en contrôler l'achèvement, la solution réactionnelle renfermant ce composé se décolorant après
consommation du métal alcalin.

Ainsi, la réduction, par exemple, du
naphthalène et solution dans le THF par le lithium donne
20 naissance à un radical anion de couleur verte ; celle de
la benzophénone par des quantités croissantes de
lithium conduit successivement au radical anion (bleu)
puis au di-anion (rouge).

Le taux d'insertion, $\underline{z}$, dans les motifs
25 de structure $-(CM_2)-$ est fonction de la quantité de
métal alcalin introduite et du couple rédox utilisé.

La quantité de métal alcalin doit permettre
au moins d'atteindre la stoechiométrie désirée.

On utilise généralement un excès pour
30 atteindre la stoechiométrie limite.

Le composé polyaromatique est avantageusement mis en oeuvre à raison de 0,1 à 50% molaire de
préférence de l'ordre de 1 à 10% molaire par motif
polymère.

- 7 -

Par exemple, la réduction de PTFE par le naphthalène-lithium en excès conduit à un taux d'insertion limite de l'ordre de 25%.

On considère que la réaction de réduction conduit à une duplication des chaînes de carbone avec arrangement des atomes de carbone sous forme de cycles aromatiques.

Le polymère réduit obtenu est ensuite soumis à l'action du soufre, ou d'un dérivé capable de libérer le soufre, tels les polysulfures organiques ou alcalins ou encore des halogénures de soufre.

Cette étape d'oxydation est également réalisée à température ambiante et conduit à une fixation de l'ordre de 10 à 25% en poids de soufre environ.

Pour obtenir une sulfuration plus poussée, on soumet le polymère oxydé à l'action d'un agent de sulfuration tel qu'indiqué ci-dessus, en opérant à température plus élevée, avantageusement de l'ordre de 150 à 200°C.

La réaction de sulfuration à température élevée est avantageusement réalisée en présence d'un catalyseur, plus spécialement d'un catalyseur de vulcanisation tel que le disulfure de diméthyl (ou diéthyl) thiuram ou le dithiocarbamate de zinc et d'une manière générale tous les composés facilitant la création de liaisons carbone-soufre.

Après la sulfuration, il est avantageux d'éliminer par lavage les sous-produits formés. Ces sous-produits sont essentiellement constitués par des halogénures de métaux alcalins formés lors de la réduction de polymère halogéné.

On peut, en outre, utiliser un agent

- 8 -

permettant de complexer des sous-produits et/ou le métal alcalin en excès.

Les produits sulfurés ainsi purifiés sont séchés sous vide à des températures de l'ordre de 200°C environ.

Selon une variante du procédé de l'invention, on réalise l'insertion de R dans la structure du sulfure de polycarbonate par voie électrochimique. Cette opération est réalisée selon les techniques classiques.

Dans une autre variante, le sulfure de polycarbonate est mis en présence à la fois de l'ion considéré qu'on désire insérer et d'un réducteur approprié permettant de réduire la structure du polycarbonate et ce dans des conditions permettant de réaliser l'insertion désirée dans le composé carbone-soufre.

Parmi les agents réducteurs qui conviennent, on citera l'hydrogène, le borohydrure de potassium, le diphenylsodium.

Les dérivés de l'invention, en raison, notamment de leur conductivité élevée, sont avantageusement utilisables comme matériaux d'électrodes.

D'une manière avantageuse, les dérivés de l'invention présentent, comme déjà indiqué, un taux de substitution élevé en soufre ainsi qu'une masse équivalente extrêmement faible.

En raison, en outre, de leur conductivité élevée, ces dérivés, aussi bien les structures hôtes que les composés d'insertion, sont avantageusement utilisables dans des générateurs électrochimiques primaires et secondaires comportant des anodes contenant des métaux alcalins de type Na ou Li. Compte tenu de leurs qualités, ces matériaux conduisent à des performances plus élevées que celles obtenues avec les produits carbone-soufre connus jusqu'à présent.

- 9 -

En particulier, il est possible, en utilisant des liants de type polymère, de construire des électrodes utilisables en milieu aqueux pour la récupération sélective de métaux de transition, par exemple,
5 dans les effluents industriels.

- 10 -

Les exemples qui suivent illustrent des modes de réalisation du procédé de l'invention.

EXEMPLE 1 - Préparation de sulfures de polycarbonate
 $(R_x C S_m)_n$ dans lesquels $R = H$ et Li et
 $m = 0,10$.

2,010 g (20,10mM) de PTFE sont mis en suspension dans du THF et réduits par du lithium (636mg soit 91mM) en présence de 186 mg de naphthalène. La réaction dure environ une semaine.

On ajoute ensuite 184 mg (5,8mM) de soufre, et après filtration, on effectue un rinçage des produits solides à l'aide de THF, puis d'acétonitrile. Afin de complexer le fluorure de lithium contenu dans le produit soufré, on ajoute 13,5 cm³ d'éthérate de trifluorure de bore $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$.

Les produits solides sont ensuite rincés à l'acétonitrile et séchés sous vide à 200°C.

Composition :

C : 55,48% ; H : 2,26% ; S : 15,44% ; F : 17,15% ;

Li : 1,02% ; B : 2,55% (total : 93,90%).

L'excès d'éthérate de trifluorure de bore peut être éliminé par lavage à l'eau.

EXEMPLE 2 - Préparation de sulfures de polycarbonate
 $(R_x C S_m)_n$ dans lesquels $R = H$, $x = 0,055$ et $m = 0,035$ ou $R=H$, $x = 0,074$ et $m = 0,08$.

2,100 g (21mM) de PTFE sont mis en suspension dans du THF et réduits par 3,656 g (93,7 mM) de potassium en présence de 363 g de naphthalène et d'un complexant sélectif du potassium, le dicyclohexyl-18-crown 6 (626 mg). La réaction dure environ 15 jours. 1,616 g (50,5mM) de soufre sont ajoutés à la

- 11 -

suspension ; les produits solides sont ensuite filtrés, lavés au THF puis à l'acétonitrile et séchés.

Une aliquote du produit précédent (3,15 g) est mélangée à 725 mg de soufre et portée à 170°C

5 dans un récipient hermétique.

Après réaction (15 h), ce produit est rincé à l'eau distillée puis traité sous vide à 200°C

Composition

C : 44,93 ; H : 2,06 ; S : 42,63 ; K : 2,74 ; F : 3,26

10 (total : 95,64%)

IR : 2930 - 2850 - - 1630 - 1450 -

1360 - 1240 - 1140 - 1090 - 1050 - 290 - 620.

Une autre aliquote (3,00 g) est lavée à l'eau distillée, puis à l'acétone et traitée sous vide à

15 200°C.

Composition

C : 60,66% ; H : 3,76% ; S : 13,03% ; F : 6,26% ;

K : 2,95% (total : 86,66%).

EXEMPLE 3 - Préparation de polysulfure de carbone dans

20 _____ lesquelles $\underline{R} = \text{H}$, $\underline{x} = 0,19$ et $\underline{m} = 0,89$.

1,010 g (10,1 mM) de PTFE en suspension dans du THF sont réduits par 1,652 g (42,4mM) de potassium en présence de 200 mg de naphthalène. Après réaction (15 jours), 711 mg (22,2 mM) de soufre et de disulfure
25 de diméthylthiuram sont ajoutés à la solution. Après plusieurs jours de réaction, les produits solides sont séparés, mélangés à 646 mg de soufre (20,2 mM) et portés durant 15 h à 200°C dans un récipient hermétique.

30 Les produits obtenus sont rincés à l'eau distillée puis à l'acétone et traités sous vide à 200°C.

- 12 -

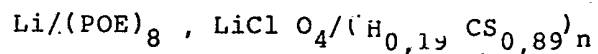
Composition

C : 27,61 ; H : 0,44 ; K : 1,04 ; F : 5,27 ; S : 64,70
total 99,06%

IR : 3400-3100 (?) - 2900 (?) - 2320-1640-1500-1340 cm⁻¹.

- 5 EXEMPLE 4 : Etude du comportement électrochimique
 du polymère de l'exemple 3 -

On utilise la cellule à électrolyte solide suivante



POE représentant un motif poly(oxyde d'éthylène).

- 10 On opère à 85°C
Comme le montre la courbe représentée sur la figure unique
on obtient en voltamétrie cyclique une courbe parfaite-
ment stable au cours de cycles successifs.

- 15 La tension d'abandon du système (2,33V) est très
voisine de la tension $e(i=0)$ observée au balayage
retour (produit réoxydé). Cette tension est légèrement
inférieure à celle du couple $\text{Li}_2\text{S}/\text{S}$:

$$e = 2,48 \text{ V (vs Li/Li}^+) \text{)}$$

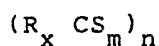
- 13 -

EXEMPLE 5 - Utilisation du matériau de l'exemple 3
pour récupérer Ag -

- 0,5 g du matériau préparé selon l'exemple 3 est mélangé avec 0,2 ml d'une suspension de PTFE pour constituer
- 5 une électrode par pressage sur une grille d'acier inoxydable. Un courant de 10 mA est imposé entre cette électrode et une contre-électrode de graphite immergée dans une solution 10^{-3} M d' Ag^+ . Ce courant est imposé pendant 15 h.
- 10 La concentration résiduelle d' Ag^+ dans la solution est alors inférieure à 10^{-5} moles/litre.

REVENDEICATIONS

1.- Dérivés de sulfures de polycarbonate, caractérisés en ce qu'ils comprennent des motifs de formule :



5 dans laquelle :

- R représente H, un métal alcalin, notamment Li, Na, K, un élément de transition tel que Ag, Zn, Cu, Co ou analogue ;
- x correspond au taux d'insertion de R dans la structure carbone-soufre, et présente une valeur de 0 à m/valence du métal (ces valeurs étant incluses) ;
- m représente le taux de substitution en soufre avec $0 < m \leq 1$, et
- n représente le nombre de motifs présents dans la chaîne polymère carbonée.

15 2.- Dérivés selon la revendication 1, caractérisés en ce que R représente un métal alcalin tel que Li ou Na.

3.- Dérivés selon la revendication 1, caractérisés en ce que R représente un métal de transition tel que Ag, Cu, Zn, Co ou analogue.

4.- Dérivés selon la revendication 1, caractérisés en ce que x = 0.

5.- Procédé de préparation de dérivés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on fait réagir du soufre, ou un dérivé capable de libérer du soufre, avec un polycarbonate réduit formé de chaînes de carbone linéaire comprenant des motifs de structure-(CM)_z-dans laquelle M représente un métal alcalin et z le taux d'insertion du métal alcalin sur la chaîne carbonée.

30 6.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on utilise une quantité appropriée de soufre pour obtenir un taux de substitution élevé en soufre, et atteindre, si souhaité, la

- 15 -

stoechiométrie limite et qu'on effectue la réaction à des températures allant jusqu'à environ 350°C, de préférence de l'ordre de 150 à 200°C, et en présence d'un catalyseur.

- 7.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on opère à des températures inférieures à environ 120°C, éventuellement en l'absence de catalyseur.
- 8.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on soumet tout d'abord le polymère réduit à une étape de réoxydation sous l'action d'une quantité de soufre inférieure à la stoechiométrie, en opérant à une température voisine de l'ambiante, puis qu'on traite le produit résultant avec du soufre à une température plus élevée pouvant aller jusqu'à 350°C, de préférence de 150 à 200°C.
- 9.- Electrodes utilisables dans des générateurs électrochimiques primaires ou secondaires, caractérisées en ce qu'elles comprennent un dérivé de sulfure de polycarbonate selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et un liant, par exemple de type polymère.
- 10.- Application des électrodes, selon la revendication 9 élaborées à partir d'un dérivé de sulfure de polycarbonate dans lequel $x = 0$, pour la récupération sélective de métaux de transition, en particulier, dans les effluents industriels.

FIGURE UNIQUE

