

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 20590

(54) Solutions de copolymères de perfluoroéthylène et d'un monomère vinylique fluorosulfonyle ou carboxyle dans un solvant liquide saturé perhalogène et leurs applications.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 F 214/26; B 01 D 13/00; C 07 C 143/70;
C 08 F 2/06 // B 01 J 35/00.

(22) Date de dépôt..... 25 septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 26 septembre 1979, n° 079.173; 8 août 1980, n° 176.595.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 27-3-1981.

(71) Déposant : Société dite : E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Raimund Heinrich Silva, Paul Raphael Resnick et Roger Alton Smith.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse,
37, av. Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.

L'invention concerne des solutions de copolymères perfluorés. Les solutions selon l'invention sont particulièrement des solutions de copolymères de tétrafluoroéthylène et d'un monomère vinylique perfluoré contenant un groupe fluorure de sulfonyle ou un groupe carboxyle, ayant un poids équivalent supérieur à environ 1000. Ces copolymères ont de nombreux usages, par exemple comme matière de membrane dans des processus à perméation de liquide tels que l'électrolyse, la dialyse et l'osmose inverse. Les solutions de l'invention peuvent servir à fabriquer de telles membranes ou à réparer des membranes déjà fabriquées. On peut aussi utiliser ces solutions pour revêtir des matières de support de manière à former un catalyseur efficace.

On connaît depuis de nombreuses années des copolymères ioniques fluorocarbonés comme les copolymères d'éthylène et de monomère vinylique à groupe fluorure de sulfonyle ou carboxyle, mentionnés plus haut. Par exemple, de tels copolymères sont décrits dans le brevet des E.U.A. N° 3 282 875. Le brevet des E.U.A. N° 3 692 569 décrit des copolymères de ce genre et indique que l'on peut les extruder, les couler ou les mouler. Ce brevet décrit certains solvants halogénés du copolymère comme l'ortho-dichlorobenzène, le trichlorobenzène symétrique et le perfluorokérosène et indique que le copolymère se dissout dans ces solvants au-dessus de 130°C, de préférence au-dessus de 170°C.

Il est apparu que les fluoropolymères à groupes fluorure de sulfonyle ayant un grand poids équivalent sont difficiles à dissoudre dans des conditions modérées, par exemple à des températures inférieures d'environ 20 à 30°C au point de fusion du copolymère. Le brevet des E.U.A. N° 4 038 213 indique que l'on peut dissoudre dans l'éthanol de fines particules de fluoropolymère à groupes acide sulfonique

mais ne parle pas de la dissolution de fluoropolymères à groupes fluorure de sulfonyle.

Le brevet britannique N° 1 286 859 dit explicitement qu'il est difficile de préparer des solutions de ces copolymères ioniques et permet de se rendre compte des moyens compliqués qui étaient nécessaires, avant la présente invention, pour préparer une solution de ces fluoropolymères ioniques. Dans le brevet cité, on convertit en groupe acide sulfonique ou sulfonamide des groupes fluorure de sulfonyle de fluorocarbures ayant des poids équivalents inférieurs à 1000. La forme acide sulfonique ou amide des fluoropolymères à poids équivalent relativement faible est un peu soluble dans les alcools contenant 4 atomes de carbone au maximum.

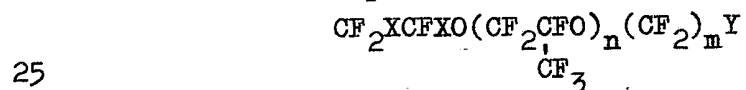
La demande de brevet allemand publiée N° 2 510 071 et le brevet des E.U.A. N° 4 065 366 décrivent des fluoropolymères carboxylés à grand poids équivalent qui, sous forme d'ester de méthyle, peuvent être convertis en solutions selon la présente invention.

L'invention concerne une solution de fluoropolymère dans un solvant halogéné, le fluoropolymère étant présent en quantité supérieure à environ 0,5% du poids de la solution, à 25°C. Le solvant est un hydrocarbure liquide perhalogéné dont le paramètre de solubilité se situe dans une gamme particulière dépendant du fluoropolymère à dissoudre. Des solvants préférés contiennent au moins un segment alkyle, au moins un segment éther alkylique et au moins un groupe polaire terminal, les halogènes du liquide étant F, Cl, Br ou I, les groupes alkyle contenant 1 à 3 atomes de carbone, les groupes polaires étant soit des groupes carboxylate d'alkyle soit des groupes fluorure de sulfonyle. Le fluoropolymère de l'invention est un copolymère de tétrafluoroéthylène et d'un monomère vinylique perfluoré contenant un groupe fluorure de

sulfonyle ou carboxyle et ayant un poids équivalent supérieur à 1000 environ. Pour dissoudre les fluoropolymères carboxylés, on a trouvé que la gamme des paramètres de solubilité va de 6,0 à 7,1, de préférence de 6,2 à 6,8. Pour dissoudre des fluoropolymères à groupes fluorure de sulfonyle, on a trouvé que la gamme des paramètres de solubilité va de 5,5 à 6,7, de préférence de 5,8 à 6,3; la masse volumique du solvant est de 1,6 à 2,1 g/cm³ ou davantage, de préférence de 1,7 à 2,0 g/ml. La masse volumique supérieure de 2,1 g/ml ne semble pas être critique. Il est à prévoir que des solvants de plus grande masse volumique pourront servir. Aux fins de la description, il est entendu que "fluoropolymères" désigne des polymères perfluorés.

L'invention concerne aussi une membrane préparée à partir de la solution de fluoropolymère et utilisée dans des processus à perméation de liquide, et une matière de support revêtue de fluoropolymère provenant de la solution et servant en catalyse.

Plus précisément, les solvants préférés de la solution répondent à la formule :



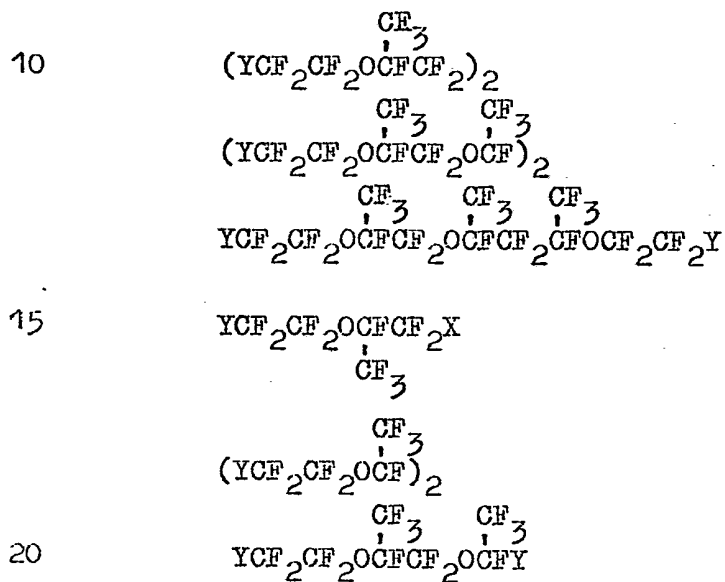
dans laquelle X représente F, Cl, Br ou I, n vaut 0, 1 ou 2, m vaut 1, 2 ou 3 et Y représente COOCH₃ ou SO₂F.

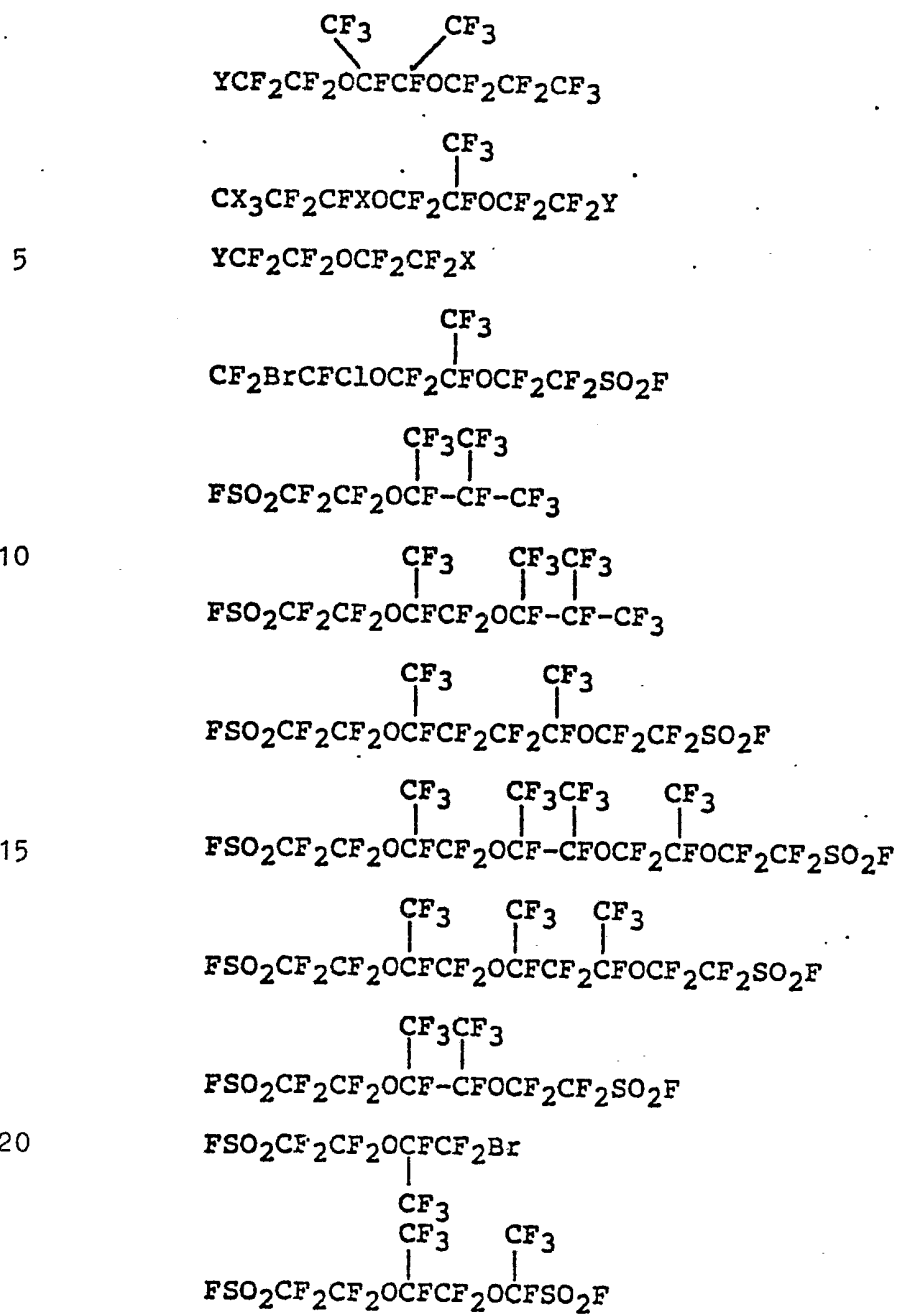
Les solvants servant à dissoudre les fluorocarbures dans l'invention peuvent être généralement définis comme des perhalogénohydrocarbures liquides ayant des paramètres de solubilité de 6,0 à 7,1 pour la dissolution des fluoropolymères carboxylés et des paramètres de solubilité de 5,5 à 6,7 et des masses volumiques de 1,6 à 2,1 g/ml pour la dissolution des fluoropolymères à groupes fluorure de sulfonyle. Des solvants préférés contiennent au moins un segment

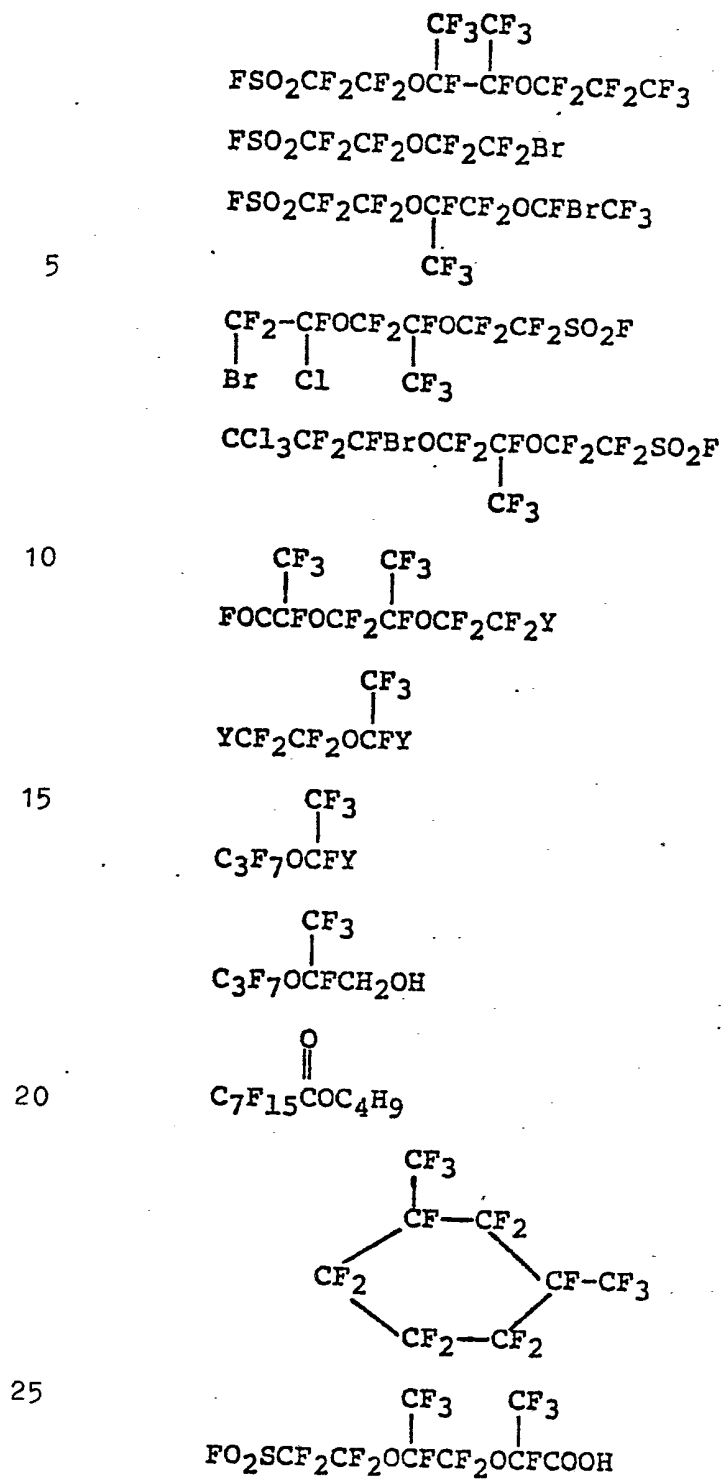
alkyle, au moins un segment éther alkylique et au moins un groupe terminal polaire. Plus précisément, les groupes alkyle contiennent 1 à 3 atomes de carbone et les groupes terminaux polaires sont des groupes

5 carboxylate d'alkyle ou fluorure de sulfonyle.

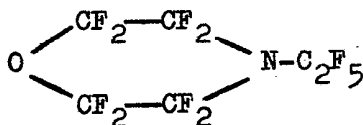
Les solvants préférés utilisés dans l'invention répondent à la formule déjà donnée. D'autres sont :



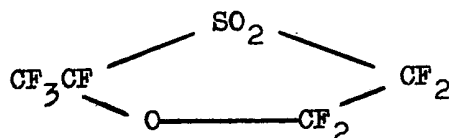




7



5



Comme on l'a déjà dit, on a décrit antérieurement la préparation de solutions de fluoropolymères à groupe sulfonyle au moyen d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques perhalogénés et d'éthers alkyliques perhalogénés. Ces solutions nécessitaient des températures relativement élevées pour leur préparation et aussi pour maintenir les fluoropolymères en solution. Dans les solutions de l'invention, on peut dissoudre les fluoropolymères à des températures inférieures de 60°C ou davantage au point de fusion du fluoropolymère; on peut préparer des solutions contenant jusqu'à 6% en poids du fluoropolymère ou davantage, à environ 25°C; on peut dissoudre des fluoropolymères ayant des poids équivalents atteignant 1500 ou éventuellement un peu plus.

On a dit que les solvants utilisés dans l'invention doivent être perhalogénés mais pourtant il se peut qu'un liquide ayant un paramètre de solubilité et une masse volumique appropriés soit un solvant approprié bien qu'il porte, sur la structure carbonée, un ou deux atomes d'hydrogène à la place d'atomes d'halogènes. Aux fins de l'invention, on calcule le paramètre de solubilité par la formule :

30

$$\sqrt{\frac{\Delta H_{\mu} - RT}{V_m}}$$

dans laquelle ΔH_{μ} est la chaleur molaire de vaporisation, R est la constante des gaz parfaits,

35

T est la température absolue et V_m est le volume molaire. On trouvera des explications complémentaires dans le Journal of Applied Chemistry, volume 3, page 71, 1953. Aux fins de ce calcul, on peut déterminer
5 la chaleur molaire de vaporisation par l'expression empirique suivante dans laquelle T_b est le point d'ébullition du solvant en degrés Kelvin :

$$\Delta H_{\mu} = 23,7 T_b + 0,02 T_b^2 - 2950.$$

On trouvera des explications complémentaires dans
10 Polymer Handbook, J. Brandrup, E.H. Immergent, New-York, 1975.

Les solutions des fluoropolymères sont utiles pour couler des pellicules minces, soit autonomes, soit supportées par un substrat.

15 On peut préparer des catalyseurs à partir de ces copolymères et des acides qui en dérivent, spécialement des catalyseurs dans lesquels de minces couches du copolymère sont déposées, avec les solutions de l'invention, sur des substrats solides et
20 ensuite converties à la forme acide libre. Le substrat peut être poreux ou non, métallique ou non, tissé ou non, inerte ou actif catalytiquement.

On peut fabriquer avec les solutions des membranes d'osmose inverse et les utiliser, par exemple,
25 pour préparer de l'eau relativement exempte de sel en appliquant sous pression de l'eau de mer ou de l'eau saumâtre contre une des faces d'une membrane. Ces membranes peuvent être sous la forme de feuilles, de fibres creuses, de tubes ou autres; elles peuvent
30 être facultativement supportées par une étoffe poreuse et sont habituellement utilisées sous la forme de sel.

On peut fabriquer des membranes d'ultra-filtration sous forme non supportée ou supportée. Ces membranes microporeuses sous forme acide ou saline
35 peuvent servir à filtrer des particules ténues telles que des colloïdes pour les séparer d'un diluant.

On peut fabriquer des membranes pour cellules électrochimiques et elles peuvent avoir un support d'étoffe, de fibrilles, de fibres ou de feuille poreuse, ou être sans support ou être appliquées directement en un revêtement sur une électrode. Elles seront avantageusement sous la forme saline pour les piles à combustible et les cellules d'électrodialyse ou d'électrolyse, spécialement pour l'électrolyse de solutions de sels tels que NaCl. L'existence des solutions permet d'obtenir des membranes relativement minces qui ont l'avantage d'une résistance relativement faible.

De façon similaire, on peut revêtir de ces solutions de copolymère des diaphragmes poreux pour cellules électrochimiques et convertir le copolymère à la forme acide ou saline pour assurer la mouillabilité et l'efficacité. Le substrat poreux peut être formé d'amiante usuel ou bien il peut s'agir d'un substrat moins toxique formé de courtes fibres ou fibrilles d'un polymère organique résistant aux agents chimiques de la cellule. Ces substrats comprennent notamment des feuilles de polytétrafluoroéthylène alvéolaire microporeux que l'on peut préparer selon le brevet des E.U.A. N° 3 953 566. Des matières particulièrement intéressantes sont les homopolymères et copolymères de monomères fluorés comme le tétrafluoroéthylène et le chlorotrifluoroéthylène qui ont une bonne résistance chimique. On peut fabriquer le diaphragme poreux et le revêtir ensuite de la solution selon l'invention et, ensuite, bien entendu, convertir le copolymère à la forme acide ou saline. En variante, on peut délayer les fibres ou fibrilles de support dans la solution selon l'invention, puis les appliquer par filtration à l'électrode poreuse ou autre matière de base, à peu près comme on fabrique du papier à partir d'une bouillie de fibres de cellulose.

Les membranes préparées à partir de ces solutions peuvent être utilisées sous forme hydrolysée pour la dialyse. Facultativement, les membranes de dialyse peuvent être supportées. Un exemple serait
5 l'utilisation de la dialyse de Donnan pour éliminer de déchets industriels un métal lourd tel que le mercure, ou le césium ou le strontium radioactifs. Un autre exemple serait la concentration de solutions diluées de sels d'uranium.

10 On peut fabriquer avec ces solutions des membranes échangeuses d'ions. Elles peuvent être supportées ou non, plates ou tubulaires et elles peuvent servir par exemple à séparer des cations légers de cations lourds. Bien entendu, pour cet usage, on
15 les convertira normalement à la forme saline.

Les membranes préparées à partir de ces solutions peuvent servir au transfert de masse. Les membranes peuvent être non supportées ou supportées, plates, roulées ou tubulaires et sous forme acide ou
20 saline. Ces membranes sont très hydrophiles et peuvent servir à éliminer l'eau contenue dans des liquides ou, spécialement, des gaz. Plus généralement, on peut utiliser ces membranes pour séparer des gaz polaires tels que H_2S , CO_2 ou SO_2 à partir de gaz non polaires
25 tels que H_2 , l'hélium ou le méthane.

Les solutions de l'invention peuvent servir à réparer des piqûres dans des membranes formées des copolymères décrits. On place une ou deux gouttes de solution sur la piqûre et on évapore le solvant.

30 Si nécessaire, on peut répéter le processus.

On peut rendre mouillables de nombreuses surfaces non mouillables en les traitant par les solutions de l'invention puis en évaporant le solvant et en convertissant le copolymère à la forme acide
35 ou, spécialement, à la forme saline. Les surfaces non mouillables peuvent être des polymères de fluorocarbures tels que les homopolymères ou copolymères de

tétrafluoroéthylène sous forme d'étoffe, de fibrilles, de feuille, de pellicule, de poudre, d'éléments moulés ou sous d'autres formes. La surface mouillable est avantageuse pour l'impression, la teinture et l'adhé-
5 rence.

On peut revêtir d'une solution de l'invention une électrode sélective pour des ions et ensuite évaporer le solvant et convertir le copolymère à la forme acide ou saline. Cela augmente la sé-
10 lectivité ionique de l'électrode.

On pourrait rendre plus sensible un détecteur de vapeur d'eau ou d'autres gaz polaires en le revêtant d'une solution de l'invention, puis en éliminant le solvant et en convertissant le copolymère
15 à la forme acide ou saline.

On peut diluer les solutions de l'invention avec des non-solvants du polymère pour former des dispersions et des poudres. De même, on peut utiliser des non-solvants pour récupérer les solvants
20 de l'invention.

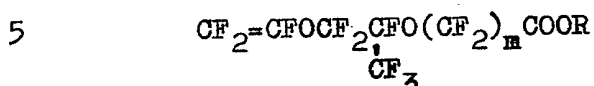
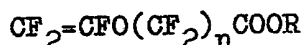
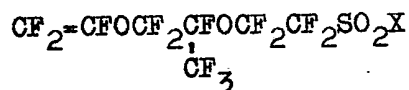
On peut mélanger des solutions de deux ou plusieurs des polymères décrits pour former des solutions de mélanges de polymères. On peut utiliser celles-ci pour toutes les applications ci-dessus.

25 On peut utiliser les solutions de l'invention pour coller une surface de l'un des polymères décrits à une autre surface du même polymère ou d'un autre polymère soluble, par exemple pour la réparation de membranes.

30 On peut utiliser en petites quantités les solvants décrits comme plastifiants des copolymères décrits. Par exemple, on pourrait mouler des flocons de polymère plastifié et, ensuite, facultativement, éliminer le solvant.

35 Le perfluoropolymère spécialement préféré pour l'utilisation dans l'invention contient d'une part du tétrafluoroéthylène et d'autre part au moins

un des monomères vinyliques suivants :



dans lesquels X représente F ou Cl, n vaut de 2 à 5, m vaut de 1 à 3, et R est un groupe alkyle de 1 à 5 atomes de carbone.

10 On a trouvé que les constituants monomères des fluoropolymères ne conviennent pas comme solvants des fluoropolymères parce que les monomères sont sujets à une altération rapide par oxydation, donnant des composés qui ne dissolvent pas le fluoro-
15 polymère. Les liquides qui s'altèrent spontanément ou réagissent avec le fluoropolymère ne sont pas utilisables dans l'invention.

En outre, on a trouvé que les solvants indiqués pour la préparation des solutions de l'inven-
20 tion ne conviennent pas pour dissoudre des fluoropolymères contenant les groupes polaires sous la forme acide, par exemple sous forme d'acide sulfonique ou carboxylique. Les fluoropolymères des solutions de l'invention ne comprennent pas les polymères à
25 groupes acide carboxylique libres ni ceux à groupes acide sulfonique libres, ni leurs sels alcalins, ni les polymères à groupes sulfonamide.

Le fluoropolymère peut avoir un poids équivalent de 600 à 1800; et, pour obtenir le maximum
30 d'avantages des solvants de l'invention, il doit avoir un poids équivalent supérieur à 1000 environ. Le poids équivalent d'un fluoropolymère est le poids moléculaire d'une seule unité récurrente contenant un groupe polaire.

35 Le fluoropolymère peut avoir un point de fusion d'environ 180 à 300°C, de préférence supérieur à environ 200°C. On appelle point de fusion des fluoro-

polymères la température du minimum d'endothermie dans un analyseur thermique différentiel chauffé à raison de 20°C/mn. La température nécessaire pour dissoudre un fluoropolymère en utilisant les solvants de l'invention est généralement inférieure de plus de 60°C au point de fusion du fluoropolymère et pratiquement toujours inférieure de plus de 30°C au point de fusion.

La pression du système servant à préparer les solutions de l'invention peut être supérieure, inférieure ou égale à la pression atmosphérique. Etant donné que les solvants de l'invention donnent des solutions à une température inférieure au point d'ébullition du solvant, la pression atmosphérique ambiante est préférable et on l'utilise habituellement.

Le procédé préféré de préparation des solvants fluoro-sulfonylés utilisés dans l'invention consiste à faire réagir du fluorure de fluorosulfonyldifluoroacétyle avec au moins une mole d'oxyde d'hexafluoropropylène pour obtenir du fluorure d'alpha-sulfonyl- ω -carbonyle. Cette réaction est décrite dans le brevet des E.U.A. N° 3 301 893. On convertit alors le fluorure de carbonyle en éther trifluorovinyle et on halogène la double liaison pour obtenir un solvant de l'invention.

Le procédé préféré de préparation des solvants carboxylés utilisés dans l'invention consiste à faire réagir un bêta-alcoxytétrafluoropropionate d'alkyle inférieur avec de l'anhydride sulfurique pour obtenir le fluorure de carbalcoxydifluoracétyle correspondant. On fait alors réagir ce fluorure d'acétyle avec une ou plusieurs moles d'oxyde d'hexafluoropropylène pour obtenir du fluorure d'alpha-carboxyl- ω -carbonyle. On convertit alors ce fluorure de carbonyle en éther trifluorovinyle et on halogène la double liaison pour obtenir un solvant propre à servir dans l'invention. Le bêta-alcoxytétrafluoro-

propionate initial est décrit dans le brevet des E.U.A. N° 2 988 537. Les conditions et les matières nécessaires aux réactions ci-dessus pour la préparation d'autres solvants carboxylés utilisables dans l'in-
5 vention sont décrites dans les brevets des E.U.A. N° 4 131 740 et 4 138 426.

On conduit généralement l'halogénéation par simple mise en contact avec du fluor, du chlore ou du brome. Aux fins de la description, il est
10 entendu que les halogènes dont il est question sont seulement le fluor, le chlore, le brome et l'iode car il ne semble pas que l'astate puisse donner des composés stables; bien entendu, dans tout solvant, la signification de X dans la formule structurale s'étend
15 aux cas où le même composé contient différents halogènes.

Pour préparer des solutions de fluore-polymères, on agite le fluoropolymère avec le solvant à des températures modérément élevées. Comme on l'a
20 dit, on peut habituellement préparer des solutions en chauffant le système à une température inférieure de 60°C ou davantage au point de fusion du fluore-polymère. Bien entendu, il est connu que dans une certaine mesure la vitesse de dissolution est fonction
25 de la température et qu'une température plus élevée entraîne une plus grande vitesse de dissolution d'un polymère dans un solvant approprié. Une fois en solution, un abaissement de température de la solution n'a pas nécessairement pour effet de donner une
30 phase séparée de fluoropolymères ni de précipiter ceux-ci.

Aux fins de l'invention, les solutions sont des dispersions moléculaires dans le solvant, donnant un système limpide, ne diffusant pas appréciablement la lumière transmise à travers la solution
35 et ne présentant pas un gradient de concentration de polymère après centrifugation. Les solutions

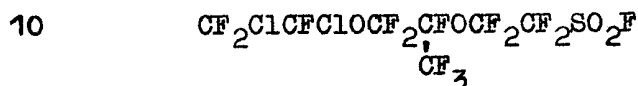
contiennent plus de 0,5%, de préférence plus de 1,0% et, avantageusement, plus de 3,0% en poids du fluoro-polymère.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

Préparation de solvants

Exemple A

Préparation du perfluoro- $\left[2-(2\text{-fluorosulfonyléthoxy})\text{-propyl-(1,2-dichloroéthyléther)}\right]$:



On prend un ballon à trois tubulures de 2 litres muni d'un agitateur, d'un tube d'entrée de gaz et d'un condenseur à glace carbonique. On introduit dans l'appareil, sous atmosphère d'azote, 3276,1 g de perfluoro- $\left[2-(2\text{-fluorosulfonyléthoxy})\text{-propyl-vinyl-éther}\right]$ et on fait barboter du chlore dans le ballon tout en l'irradiant avec une lampe solaire jusqu'à ce que l'absorption de chlore cesse. La distillation donne 2533,8 g (66,7%) de perfluoro- $\left[2-(2\text{-fluoro-sulfonyléthoxy})\text{-propyl-(1,2-dichloroéthyléther)}\right]$, point d'ébullition 165°C.

La structure est confirmée par spectroscopie infrarouge, par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire et par analyse élémentaire.

L'éther vinylique initial est préparé par le procédé décrit dans le brevet des E.U.A. N° 3 301 893.

Bien entendu, on peut fluorer ou bromer la matière première au moyen de fluor ou de brome gazeux par le même procédé.

Selon une variante de procédé de préparation du composé indiqué au titre, mais sous forme perfluorée, on agite entre 27 et 32°C un mélange de 12,1 g de pentafluorure d'antimoine et 93 g de $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\overset{\text{CF}_3}{\underset{\text{CF}_3}{\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COF}}}$ jusqu'à ce que le dégagement

de gaz s'arrête, puis pendant 20 heures de plus à environ 25°C. On sépare la couche organique, on la lave au bicarbonate de sodium aqueux, on la sèche sur du chlorure de calcium et on la distille pour obtenir
 5 56,0 g (63,7%) de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$,

point d'ébullition 113°C, dont la structure est confirmée par la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire et
 10 l'analyse élémentaire.

Exemple B

Préparation du perfluoro-8,9-dichloro-5-méthyl-4,7-dioxaoctanoate de méthyle :

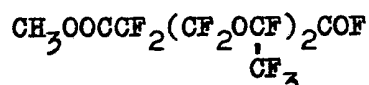
15 $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$.

On met 40 cm³ d'anhydride sulfurique dans un ballon à trois tubulures relié à une colonne à distiller et muni d'un entonnoir à robinet et d'un thermomètre. On ajoute goutte à goutte par l'entonnoir
 20 à robinet, tout en agitant, 100 g de bêta-méthoxy-tétrafluoropropionate de méthyle ($\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$) tout en agitant, au débit voulu pour maintenir un reflux doux par suite de la réaction exothermique. Lorsque l'addition est terminée, on distille le mélange
 25 à la pression atmosphérique. L'analyse par chromatographie gazeuse montre que le produit qui distille entre 82 et 86°C contient environ 69,5 g de $\text{H}_3\text{COOCCF}_2\text{COF}$ (82%), le reste étant principalement du $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$. On fait passer ce mélange sur des pastilles
 30 de fluorure de sodium à environ 400°C et 5,3 mbar, ce qui fait que $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ se convertit en CH_3F et NaOSO_2F . On isole alors par distillation le $\text{H}_3\text{COOCCF}_2\text{COF}$ pur.

On sèche complètement 15 g de fluorure de césium sous l'action de la chaleur et d'un vide,
 35 dans un ballon de 500 ml. On ajoute sous azote 20 cm³ d'éther diméthylque du tétraéthylèneglycol et 63 g (0,4 mole) de $\text{H}_3\text{COOCCF}_2\text{COF}$ et on abaisse la température

à -10°C . On fait le vide dans le ballon et on ajoute de l'oxyde d'hexafluoropropylène jusqu'à une pression de 789 mbar. On commence à agiter et on maintient la pression d'oxyde d'hexafluoropropylène à 789 mbar au
 5 moyen d'un régulateur. L'oxyde d'hexafluoropropylène est absorbé au cours d'une réaction exothermique et on maintient la température entre 0 et -10°C . On arrête la réaction lorsque 140 g (0,84 mole) d'oxyde d'hexafluoropropylène ont été absorbés.

10 En distillant la couche lourde tirée du ballon, on obtient environ 15 g d'un produit de la formule :



15 dans la fraction qui passe à 106°C sous une pression de 131,6 mbar.

On met 6,4 g de ce produit dans le haut d'un tube de quartz vertical d'environ 2,5 cm de diamètre et 30 cm de longueur, contenant 90 ml de
 20 phosphate de sodium séché et finement divisé. On chauffe le contenu du tube entre 235 et 240°C et on fait passer à travers le tube de l'azote qui traverse ensuite un piège refroidi à la glace carbonique où le produit de réaction se condense. La distillation donne
 25 3,7 g (67%) de 3-[2-(trifluoroéthényloxy)-1(trifluorométhyl)-trifluoréthoxy]-7-tétrafluoropropionate de méthyle.

Pour obtenir le composé indiqué au titre, on irradie avec une lampe solaire un mélange de 77,9 g
 30 de ce tétrafluoropropionate et 100 ml de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane et on ajoute du chlore jusqu'à ce qu'il ne soit plus absorbé. On refroidit le mélange, on ajoute lentement 75 ml de méthanol anhydre et on ajoute la matière obtenue à 1,6 litre
 35 d'eau froide. On distille la couche organique pour obtenir 91,0 g (90%) de $\text{CClF}_2\text{CClFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$,
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CF}_3 \end{array}$

point d'ébullition 77-78°C à 13,2 mbar, dont la structure est confirmée par les spectroscopies infrarouges et de résonance magnétique nucléaire.

- Pour obtenir la forme bromée du composé
- 5 indiqué au titre, on irradie avec une lampe solaire un mélange comprenant 117,5 g de ce tétrafluoropropionate et un excès de brome, jusqu'à ce que l'absorption de brome cesse. On détruit l'excès de brome par réaction avec du bisulfite de sodium aqueux. On
- 10 distille le produit organique pour obtenir 147,3 g (91%) de $\text{CF}_2\text{BrCFBrOCF}_2\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$, point d'ébullition 86 à 88°C à 11,8 mbar, dont la structure est confirmée par les spectroscopies infrarouge et
- 15 de résonance magnétique nucléaire.

Exemple C

Préparation de $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$

- On chauffe à 80°C pendant une heure un mélange de 5,8 g de fluorure de potassium, de 60 cm³
- 20 d'acétonitrile et de 12 cm³ de fluorure de fluorosulfonyl-difluoroacétylène. On met le mélange obtenu dans un autoclave en acier inoxydable et on le chauffe à 50°C pendant 1 heure et à 80°C pendant 1 heure avec 16 g de brome et 30 g de tétrafluoroéthylène. On verse
- 25 le mélange dans une solution de bisulfite de sodium, on ajoute 50 cm³ de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane et on distille le mélange pour obtenir un distillat qui bout à 100°C au maximum et comporte deux couches. On sépare la couche organique et on la
- 30 distille pour obtenir du $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$, point d'ébullition 106°C, dont la structure est confirmée par les spectroscopies infrarouge, de résonance magnétique nucléaire et de masse.

Exemple D

- 35 Préparation de $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}}\text{CF}_2\text{Br}$

En chauffant à 325°C pendant 4 heures
 50 g de $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCFBrCF}_2\text{Br}$ qui est le
 solvant bromé de l'exemple A, on obtient 40 g d'un
 5 liquide incolore et transparent. La distillation donne
 17,1 g de $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{Br}$, point d'ébullition
 124°C, dont la structure est confirmée par les spec-
 troscopies infrarouge et de résonance magnétique
 10 nucléaire.

Exemple E

Préparation de $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{SO}_2\text{F}$.

On chauffe à 65°C pendant 8 heures un
 15 mélange de 12 g de fluorure de césium, de 45 cm³
 d'éther diméthylque du diéthylèneglycol, 66,9 g
 de perfluoro- $\left[2-(2\text{-fluorosulfonyléthoxy})\text{-propyl-}\right.$
 $\left.\text{vinyléther}\right]$ et 32 g de fluorure de sulfonyle. On
 sépare la couche inférieure et on la distille pour
 20 obtenir le composé indiqué au titre, point d'ébul-
 lition 159°C, dont la structure est confirmée par
 les spectroscopies de résonance magnétique nucléaire
 et de masse, ainsi que par l'analyse élémentaire.

Préparation de solutions

25

Exemple 1

Dans cet exemple, on prépare des solutions
 en utilisant des solvants de l'invention et un
 copolymère de $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ et de $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$.

30 Le fluoropolymère a un point de fusion de 200°C, une
 viscosité à l'état fondu de 300 N.s/m² à 250°C et un
 poids équivalent de 1050.

(I) On agite 2 g de cubes du fluoro-
 polymère à 120°C pendant 4 heures dans 30 g du solvant
 35 de l'exemple A. On agite le système à environ 25°C
 pendant 12 à 15 heures de plus, puis on le centrifuge.
 On évapore à 110°C dans un four à vide un échantillon

du liquide surnageant (6,11 g) et il reste 0,3246 g de polymère. La solution contenait 5,3% en poids de polymère.

(II) On agite 0,5 g du fluoropolymère à 100°C pendant 3 heures dans 10 g du solvant bromé de l'exemple B. On centrifuge le système à environ 25°C. On évapore à 150°C et à 263,2 mbar un échantillon de 8,597 g du liquide surnageant et il reste 0,316 g de polymère. La solution contenait 3,7% en poids de polymère.

(III) On agite à 100°C pendant 4 heures 2 g du fluoropolymère dans 14,1 g du solvant de l'exemple B. On refroidit le système à environ 25°C et on centrifuge. On évapore à 110°C dans un four à vide un échantillon de 6,1566 g du liquide surnageant et il reste 0,1863 g de polymère. La solution contenait 3,03 % en poids de polymère.

(IV) A des températures inférieures à environ 125°C, ce même fluoropolymère n'est ni altéré ni dissous par d'autres solvants perfluorés tels que la décafluorobenzophénone, l'octafluoronaphtalène ou le perfluorokérosène.

Exemple 2

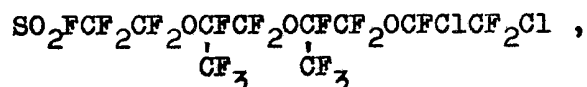
Dans cet exemple, on prépare des solutions en utilisant des solvants de l'invention et divers copolymères de $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ et de $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$.

(I) On mélange une certaine quantité du fluoropolymère ayant un poids équivalent de 971, un point de fusion de 220°C et une viscosité à l'état fondu de 180 N.s/m² à 250°C et une certaine quantité du solvant de l'exemple A pour obtenir un système contenant 6,3% en poids de polymère. On agite le système entre 150 et 160°C environ pendant 7 heures, on le refroidit à 25°C et on le centrifuge. Tout l'échantillon de polymère reste dissous. La solution contenait

6,3% en poids de polymère.

(II) On agite à environ 159°C pendant 2 heures 1 g du fluoropolymère ayant un poids équivalent de 1050 avec 10 g du solvant de l'exemple E, on refroidit à 25°C et on centrifuge. On évapore à 150°C et 263,2 mbar un échantillon de 7,0 g du liquide surnageant et il reste 0,19 g de polymère. La solution contenait 2,7% en poids de polymère.

Dans un autre essai avec ce fluoropolymère, on agite 1 g de celui-ci pendant 3 heures à environ 180°C avec 10 g de



on refroidit à 25°C et on centrifuge. On évapore à 150°C et 263,2 mbar un échantillon de 4,624 g du liquide surnageant et on obtient 0,149 g de polymère. La solution contenait 3,2% en poids de polymère.

(III) On mélange une certaine quantité du fluoropolymère ayant un poids équivalent de 1075, un point de fusion de 213°C et une viscosité à l'état fondu de 690 N.s/m² à 250°C avec une certaine quantité du solvant de l'exemple A pour obtenir un système contenant 6,3% en poids de polymère. On agite le système entre 150 et 160°C environ pendant 7 heures, on le refroidit à 25°C et on le centrifuge. On évapore un échantillon du liquide surnageant à 110°C dans un four à vide. Le polymère qui reste indique que la solution contenait 3,03% en poids de polymère.

(IV) On répète la partie (III) du présent exemple en utilisant un fluoropolymère ayant un poids équivalent de 1200, un point de fusion de 240°C et une viscosité à l'état fondu de 1350 N.s/m² à 250°C, en utilisant le même solvant. La solution contenait 2,7% en poids de polymère.

(V) On répète la partie (III) du présent exemple en utilisant un fluoropolymère ayant un poids équivalent de 1500, un point de fusion de 264°C et

une viscosité à l'état fondu de 450 N.s/m^2 à 290°C , en utilisant le même solvant. La solution contenait 0,76% en poids de polymère.

On répète l'opération en utilisant la forme fluorée du solvant de l'exemple A et une partie du fluoropolymère se dissout.

EXEMPLE 3

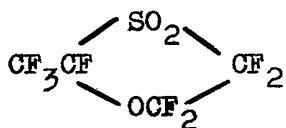
Dans cet exemple, on utilise divers solvants pour dissoudre aussi bien des fluoropolymères à groupes fluorure de sulfonyle qu'à groupes carboxylés. Comme fluoropolymère à groupes fluorure de sulfonyle, on utilise celui qui est utilisé dans l'exemple 2 (III) ci-dessus, et, comme fluoropolymère à groupes carboxylés, celui qui est utilisé dans l'exemple 1 ci-dessus.

Dans chaque essai, on agite 0,4 à 0,8 g du fluoropolymère avec environ 8 g du solvant pendant environ 4 heures, à environ 120°C ou au point d'ébullition du solvant. On refroidit alors le système, on le centrifuge et on détermine la concentration de fluoropolymère dans la solution.

Le tableau suivant indique la masse volumique et les paramètres de solubilité de chaque solvant ainsi que les concentrations de chaque fluoropolymère dans chaque solvant, lorsque ce renseignement est connu. Les solvants sont groupés, d'après la masse volumique et le paramètre de solubilité susdits, en solvant des fluoropolymères à groupes fluorure de sulfonyle (S.F.), solvants des fluoropolymères à groupes carboxylés (C.) et solvants de ces deux sortes à la fois.

5	Solvant	23	Para- mètres de so- lubilité	Concentration	
		Masse volu- mique, g/cm ³ à		de fluoropoly- mère dans la solution, % en	
		23°C		poids	
				S.F.	C.
<u>Solvants des fluoropolymères S.F.</u>					
	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ CF_3	1,68	5,7	1,0	-
10	$\text{CF}_3\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ SO_2F CF_3	1,75	5,9	2,7	-
	$\text{FO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{Cl}$ CF_3 CF_3 CF_2Cl	1,792	5,8	3,2	0,04
15	Perfluorotributylamine	1,88	5,6	1,9	0
	Perfluoro-2-butyl-tétrahydrofurane	1,77	5,9	1,6	0
20	Perfluoro-N-éthyl-morpholine	1,744	5,9	2,1	-
<u>Solvants des fluoropolymères C</u>					
	$\text{FOCCFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ CF_3 CF_3	1,643	6,0	0	3,0
25	$\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CF}_2)_2\text{OCFCOOCH}_3$ CF_3	1,59	6,3	0,1	1,1
	$\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFCOOCH}_3$ CF_3	1,566	6,1	0,4	0,8
30	$\text{CF}_2\text{BrCFBrOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ CF_3	2,321	6,8	0,03	3,7
35	$\text{C}_3\text{F}_7\text{OCFCH}_2\text{OH}$ CF_3	1,668	6,8	0	1,2
	perfluorooctanoate de n-butyle	1,53	6,2	0	4

24

5	Solvant	Masse volu- mique, g/cm ³ à 23°C	Para- mètres de so- lubilité	Concentration de fluoropoly- mère dans la solution, % en poids	
				S.F.	C.
	<u>Solvants de S.F. et C.</u>				
10	$\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ CF_3	1,771	6,2	3,0	5,3
	$\text{CF}_2\text{BrCFBrOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ CF_3	2,010	6,3	4,0	1,6
15		1,720	6,5	1,6	-
20	$\text{FO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ CF_3	1,908	6,3	1,8	1,1
	Perfluoro-1,3-diméthylcyclohexane	1,843	6,1	8,9	6
25	$\text{FO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ CF_3 CF_3	1,779	6,6	1,6	4,5

Préparation d'articlesEXEMPLE I

Dans cet exemple, on fabrique à partir de solutions de fluoropolymère des pellicules minces destinées à être utilisées dans des cellules d'osmose inverse.

(a) On dissout 2 g du fluoropolymère de l'exemple 2(I) dans 45 g du solvant de l'exemple A et on coule 5 cm³ de cette solution pour former une pellicule ou feuille mince circulaire de 10 cm de diamètre. On évapore le solvant de la pellicule à 80°C et 394,7 mbar et on hydrolyse la pellicule séchée dans

une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 28% en poids à 80°C.

Dans une cellule d'ultrafiltration utilisant une solution d'essai de chlorure de sodium à 5 0,3% en poids, la densité de flux de H_2O à 5,7 MPa est de $1,872 \times 10^{-6}$ m/s et le rejet de sel à 5,7 MPa est de 82,6%.

(b) On coule une feuille mince à partir d'une solution à 3% en poids du fluoropolymère de 10 l'exemple 6 dans le solvant de l'exemple A. On sèche la feuille dans les mêmes conditions qu'en (a) ci-dessus et elle a une épaisseur d'environ 50 μ m. On hydrolyse la feuille dans de l'hydroxyde de sodium 1N.

La densité de flux d'eau à 5,7 MPa est 15 de $7,5 \times 10^{-8}$ m/s et le rejet de sel à 5,7 MPa est de 98,8%.

On peut aussi fabriquer à partir des solutions de fluoropolymère des membranes asymétriques ou anisotrope pour des processus à perméation de 20 liquide. Le diluant ou non solvant servant à fabriquer la membrane anisotrope doit être choisi parmi les non- solvants qui ne réagissent pas avec le solvant utilisé de façon que le solvant puisse être récupéré et réutilisé. Des membranes anisotropes et 25 un procédé pour leur fabrication sont décrits dans le brevet des E.U.A. N° 3 615 024.

EXEMPLE II

On fabrique une feuille comme dans l'exemple I(a) et on la monte dans une cellule de 30 dialyse contenant 1 g de $NiSO_4 \cdot 8H_2O$ dans 100 g d'eau d'un côté et du H_2SO_4 2N de l'autre côté de la feuille. Au bout de 5 heures de fonctionnement, la concentration de nickel est diminuée de 92% du côté du $NiSO_4$.

EXEMPLE III

On fabrique une feuille mince comme dans l'exemple I(b), on la monte dans une cellule chlore-

alcali de laboratoire et on l'essaie à 60°C avec une densité de courant de 155 mA/cm² à une concentration de caustique de 6,5% en poids. La cellule fonctionne pendant plus de 4 jours à 3,4 V, le rendement en
5 courant est de 96%, la consommation est de 2350 kWh par tonne de caustique et 2,11 moles d'eau sont transportées à travers la membrane par mole de sodium transportée.

EXEMPLE IV

10 On prend un support de catalyseur cylindrique formé d'alumine inerte, d'environ 2,5 cm de longueur et 2,5 cm de diamètre, ayant une grosseur de pores de 1 mm et on le plonge dans une solution à 3% en poids d'un fluoropolymère similaire à celui
15 de l'exemple 2 (III) mais ayant un poids équivalent, de 1100 dans le solvant de l'exemple A. On évapore le solvant du support immergé à 130°C et 263,2 mbar. Le support est revêtu d'environ 600 mg du fluoropolymère.

20 On hydrolyse le fluoropolymère en 1 heure à 100°C dans un mélange de 1 partie de diméthylsulfoxyde et 2 parties d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 12% en poids. On met le fluorocarbure hydrolysé sous la forme acide avec de l'acide
25 chlorhydrique à 10% en poids, puis on le sèche.

On place dans un ballon le catalyseur supporté ainsi obtenu, avec 100 ml de phtalate de diéthyle et on le chauffe à 250°C. Grâce au catalyseur, il se forme de l'anhydride phtalique et il se
30 libère de l'éthanol que l'on chasse par distillation.

EXEMPLE V

Pour réparer une membrane de perfluoropolymère sous la forme carboxylate de sodium, présentant une déchirure de 2 cm, on commence par acidifier le fluoropolymère avec de l'acide chlorhydrique
35 aqueux à 10% puis on forme l'ester de méthyle en mettant en contact le fluoropolymère acidifié avec

du méthanol chaud. On sèche alors la membrane et on applique le solvant de l'exemple B aussi bien à la membrane déchirée qu'à une pièce de membrane sous la forme carboxylate de méthyle, de 3 cm de diamètre.

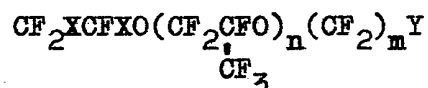
- 5 On presse la pièce sur la déchirure à 100°C et à une pression inférieure à environ 1400 kPa et on chauffe la membrane rapiécée pour évaporer le solvant. La membrane ainsi réparée est exempte de fuites à l'essai sous vide et peut être utilisée comme si elle
- 10 n'avait jamais été déchirée.

REVENDICATIONS

1. Solution de fluoropolymère dans un solvant halogéné caractérisée en ce que le fluoropolymère représente plus de 0,5% du poids de la solution à 25°C; en ce que le solvant est un liquide saturé perhalogéné contenant au moins un segment alkyle, au moins un segment éther alkylique et au moins un groupe polaire terminal, les halogènes du liquide étant choisis parmi F, Cl, Br et I, les groupes alkyle contenant 1 à 3 atomes de carbone, et les groupes polaires étant des groupes carboxylate d'alkyle ou fluorure de sulfonyle, et en ce que le fluoropolymère est un copolymère de perfluoroéthylène et d'un monomère vinylique à groupe fluorure de sulfonyle ou carboxyle.

2. Solution selon la revendication 1, caractérisée en ce que le fluoropolymère a un poids équivalent supérieur à 1000.

3. Solution selon la revendication 1, caractérisée en ce que le solvant est



dans lequel X représente F, Cl, Br ou I, n vaut 0, 1 ou 2, m vaut 1, 2 ou 3, et Y représente COOCH_3 ou SO_2F .

4. Solution selon la revendication 3, caractérisée en ce que, dans le solvant, Y représente SO_2F .

5. Solution selon la revendication 4, caractérisée en ce que, dans le solvant, X représente F et Br, $n = 0$ et $m = 2$, de sorte que le solvant est représenté par la formule structurale $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$.

6. Solution selon la revendication 3, caractérisée en ce que, dans le solvant, Y représente COOCH_3 .

7. Solution selon la revendication 4 ou 6, caractérisée en ce que, dans le solvant, X représente Br, $n = 1$ et $m = 2$.

8. Solution selon la revendication 4 ou 5 6, caractérisée en ce que, dans le solvant, X représente Cl, $n = 1$ et $m = 2$.

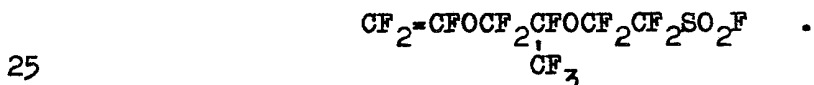
9. Solution selon la revendication 3, caractérisée en ce que le copolymère est formé de perfluoroéthylène et d'un monomère vinylique à groupe fluorure de sulfonyle.

10. Solution selon la revendication 3, caractérisée en ce que le copolymère est formé de perfluoroéthylène et d'un monomère vinylique à groupe carboxyle.

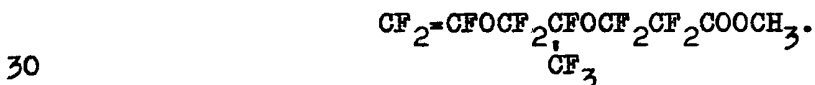
11. Solution selon la revendication 1, caractérisée en ce que le solvant contient deux groupes polaires fluorure de sulfonyle.

12. Solution selon la revendication 1, caractérisée en ce que le fluoropolymère est présent en une quantité supérieure à 3% en poids.

13. Solution selon la revendication 9, caractérisée en ce que le monomère vinylique à groupe fluorure de sulfonyle est



14. Solution selon la revendication 10, caractérisée en ce que le monomère vinylique à groupe carboxyle est



15. Membrane pour processus à perméation de liquide, caractérisée en ce qu'elle est préparée à partir de la solution selon la revendication 3.

16. Membrane selon la revendication 15, caractérisée en ce que le processus à perméation de liquide est une osmose inverse.

17. Membrane selon la revendication 15, caractérisée en ce que le monomère vinylique à groupe fluorure de sulfonyle ou carboxyle contenu dans le fluoropolymère a été hydrolysé.

5 18. Membrane selon la revendication 17, caractérisée en ce que le processus à perméation de liquide est une électrolyse.

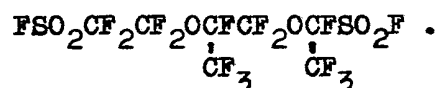
19. Membrane selon la revendication 18, caractérisée en ce qu'il s'agit de l'électrolyse de
10 chlorure de sodium aqueux.

20. Membrane selon la revendication 17, caractérisée en ce que le processus à perméation de liquide est une ultrafiltration.

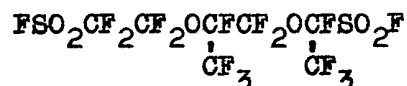
21. Matière de support inerte revêtue
15 d'un fluoropolymère obtenu à partir de la solution selon la revendication 3.

22. Matière selon la revendication 21, caractérisé en ce que le monomère vinylique à groupe fluorure de sulfonyle ou carboxyle contenu dans le
20 fluoropolymère a été hydrolysé à la forme acide libre.

23. Composé répondant à la formule structurale :



25 24. Solution selon la revendication 1, caractérisée en ce que le solvant est



et le copolymère a un poids équivalent supérieur à
30 1000.

25. Procédé de réparation de membranes formées de fluoropolymère carboxylé, caractérisé par les étapes suivantes :

(a) acidifier le fluoropolymère dans la
35 région à réparer de la membrane,

(b) former dans cette région l'ester méthylique sur les groupes carboxyle du fluoropolymère;

(c) appliquer un solvant tel que défini à l'une des revendications 3 et 25 à la région à réparer, ainsi qu'à une pièce de matière de membrane similaire à celle de la membrane à réparer,

5 (d) recouvrir de la pièce la région à réparer,

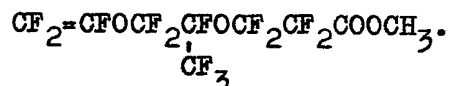
(e) presser la pièce contre la membrane à une température inférieure au point de fusion du fluorocarbure, et

10 (f) chauffer la pièce et la membrane pour évaporer le solvant.

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que le solvant est présent sous forme d'une solution d'un fluoropolymère dans le solvant.

15 27. Solution de fluoropolymère dans un solvant halogéné caractérisée en ce que le fluoropolymère est présent à raison de plus de 0,5% du poids de la solution à 25°C, que le solvant est un perhalogénohydrocarbure liquide ayant un paramètre de solubilité
20 de 6,0 à 7,1, et en ce que le fluoropolymère est un copolymère de perfluoroéthylène et d'un monomère vinylique à groupe carboxyle.

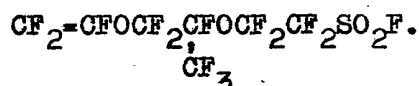
28. Solution selon la revendication 27, caractérisée en ce que le fluoropolymère est un copolymère de perfluoroéthylène et d'un monomère vinylique
25 carboxylé ayant la structure :



29. Solution selon la revendication 28,
30 caractérisée en ce que le solvant contient, en outre, au moins un segment alkyle, au moins un segment éther alkylique, et au moins un groupe polaire terminal, les halogènes étant choisis parmi F, Cl, Br et I, les groupes alkyle contenant 1 à 3 atomes de carbone
35 et les groupes polaires étant des groupes carboxylate d'alkyle.

30. Solution de fluoropolymère dans un solvant halogéné caractérisée en ce que le fluoropolymère est présent à raison de plus de 0,5% du poids de la solution à 25°C, en ce que le solvant est un perhalogénohydrocarbure liquide ayant un paramètre de solubilité de 5,5 à 6,7 et une masse volumique de 1,6 à 2,1 g/cm³, et en ce que le fluoropolymère est un copolymère de perfluoroéthylène et d'un monomère vinylique à groupe fluorure de sulfonyle.

31. Solution selon la revendication 30, caractérisée en ce que le fluoropolymère est un copolymère de perfluoroéthylène et d'un monomère vinylique à groupe fluorure de sulfonyle ayant la structure :



32. Solution selon la revendication 31, caractérisée en ce que le solvant contient en plus au moins un segment alkyle, au moins un segment éther alkylique et au moins un groupe polaire terminal, les halogènes du liquide étant choisis parmi F, Cl, Br et I, les groupes alkyle contenant 1 à 3 atomes de carbone et les groupes polaires étant des groupes fluorure de sulfonyle.

33. Solution selon la revendication 28 ou 30, caractérisée en ce que le solvant est le perfluoro-1,3-diméthylcyclohexane.

34. Solution selon la revendication 28 ou 30, caractérisée en ce que le solvant est

