

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
20 janvier 2011 (20.01.2011)

PCT

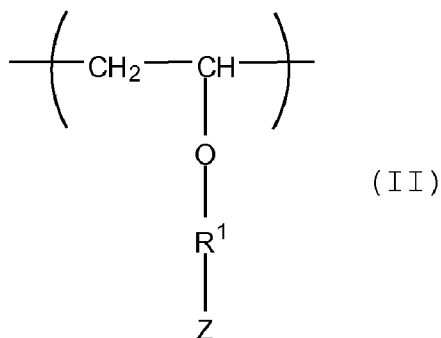
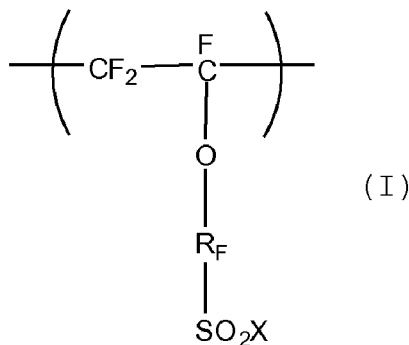
(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2011/006894 A1**

- (51) Classification internationale des brevets :  
*C08F 216/14* (2006.01) *C08J 5/22* (2006.01)  
*C08F 228/02* (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2010/060065
- (22) Date de dépôt international :  
13 juillet 2010 (13.07.2010)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
09 54889 15 juillet 2009 (15.07.2009) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25 rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).  
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **SOULES, Aurélien** [FR/FR]; 31 route de Maureilhan, F-34310 Capestang (FR). **AMEDURI, Bruno** [FR/FR]; 26 rue Louis Roumieux, F-34000 Montpellier (FR). **BOUTEVIN, Bernard** [FR/FR]; Les Terres Blanches, 1 rue Anselme Mathieu, F-34090 Montpellier (FR). **GALIANO, Hervé** [FR/FR]; 13 Avenue de Bordeaux, F-37300 Joue Les Tours (FR).
- (74) Mandataires : **ILGART, Jean-Christophe** et al.; Brevalax, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : FLUORINATED COPOLYMERS, MEMBRANES PREPARED USING THE LATTER AND FUEL CELL DEVICE INCLUDING SAID MEMBRANES

(54) Titre : COPOLYMERES FLUORES, MEMBRANES PREPAREES A PARTIR DE CEUX-CI ET DISPOSITIF DE PILE A COMBUSTIBLE COMPRENANT CES MEMBRANES



(57) Abstract : The invention relates to a fluorinated copolymer including at least one repeat unit with the following formula (I): and at least one repeat unit with the following formula (II): in which: - R<sub>F</sub> is a perfluorocarbon chain optionally including one or more oxygen atoms; - X is a halogen atom, OR in which R is a hydrogen atom or a cation; R<sub>1</sub> is a hydrocarbon chain or a perfluorocarbon chain; Z is a perfluorocarbon chain.

(57) Abrégé : L' invention a trait à un copolymère fluoré comprenant au moins un motif répétitif de formule (I) suivante : et au moins un motif répétitif de formule (II) suivante : dans lesquelles : - R<sub>F</sub> représente une chaîne perfluorocarbonée comprenant éventuellement un ou plusieurs atomes d' oxygène; - X représente un atome d'halogène, OR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un cation; - R<sup>1</sup> représente une chaîne hydrocarbonée ou une chaîne perfluorocarbonée; Z représente une chaîne perfluorocarbonée.

WO 2011/006894 A1



NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

**COPOLYMERES FLUORES, MEMBRANES PREPAREES A PARTIR DE  
CEUX-CI ET DISPOSITIF DE PILE A COMBUSTIBLE COMPRENANT  
CES MEMBRANES**

**DESCRIPTION**

**DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention a trait à des  
5 copolymères fluorés originaux comprenant, entre autres,  
des motifs perfluorés et leur procédé de préparation.

Ces copolymères, présentant d'excellentes  
capacités physico-chimiques, en particulier, des  
capacités d'échange ionique élevées, trouvent, en  
10 particulier, leur application dans la préparation de  
membranes échangeuses d'ions, destinées aux piles à  
combustible.

Ainsi, les copolymères de l'invention  
peuvent trouver leur application dans la conception de  
15 membranes échangeuses d'ions destinées aux piles à  
combustible, en particulier de piles à combustible  
ayant une membrane comme électrolyte telles que les  
piles PEMFC (signifiant « Proton Exchange Membrane Fuel  
Cell » pour « Pile à combustible à membrane échangeuse  
20 de protons ») et DMFC (signifiant « Direct Methanol  
Fuel Cell » pour « Pile à combustible directe au  
méthanol »).

**ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE**

25 Une pile à combustible comporte,  
classiquement, un empilement de cellules élémentaires,  
au sein desquelles a lieu une réaction électrochimique

entre deux réactifs qui sont introduits de manière continue. Le combustible, tel que l'hydrogène, pour les piles fonctionnant avec des mélanges hydrogène/oxygène (PEMFC) ou le méthanol pour des piles fonctionnant avec des mélanges méthanol/oxygène (DMFC), est amené au contact de l'anode, alors que le comburant, généralement l'oxygène, est amené au contact de la cathode. L'anode et la cathode sont séparées par un électrolyte, de type membrane échangeuse d'ions. La réaction électrochimique, dont l'énergie est convertie en énergie électrique, se scinde en deux demi-réactions :

- une oxydation du combustible, se déroulant à l'interface anode/électrolyte produisant, dans le cas des piles à hydrogène des protons  $H^+$ , qui vont traverser l'électrolyte en direction de la cathode, et des électrons, qui rejoignent le circuit extérieur, afin de concourir à la production d'énergie électrique ;

- une réduction du comburant, se déroulant à l'interface électrolyte/cathode, avec production d'eau, dans le cas des piles à hydrogène.

La réaction électrochimique a lieu au niveau d'un assemblage électrode-membrane-électrode.

L'assemblage électrode-membrane-électrode est un assemblage très mince d'une épaisseur de l'ordre du millimètre et chaque électrode est alimentée par les gaz combustible et comburant par exemple à l'aide d'une plaque cannelée, dite plaque bipolaire.

La membrane conductrice ionique est généralement une membrane organique comprenant des

groupes ioniques qui, en présence d'eau, permettent la conduction des protons produits à l'anode par oxydation de l'hydrogène.

5 Les membranes commerciales les plus utilisées à l'heure actuelle sont les membranes commercialisées sous les marques Nafion®, Flemion®, 3M®, Fumion® et Hyflon Ion® produites à l'échelle industrielle.

10 En dépit des hautes valeurs de conductivité atteintes (par exemple, jusqu'à 100 mS/cm), les membranes susmentionnées présentent les inconvénients majeurs suivants :

- elles sont perméables aux alcools, en particulier au méthanol, ce qui les rend incompatibles  
15 avec une utilisation dans des piles DMFC ;

- elles ne peuvent être utilisées dans des conditions sèches, ce qui empêche leur utilisation à des températures supérieures à 85°C ;

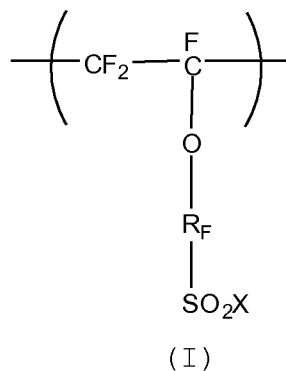
- elles présentent un coût élevé.

20 Les inventeurs se sont proposés de développer de nouveaux copolymères susceptibles d'être utilisés pour constituer des membranes de pile à combustible, lesquels sont susceptibles de présenter une bonne conductivité protonique compatible avec  
25 l'utilisation susmentionnée, qui présentent un caractère hydrophobe empêchant, lorsqu'ils sont mis sous forme de membrane, une diffusion d'eau ou des solvants alcooliques à travers ceux-ci et qui présentent une stabilité thermique et une inertie  
30 chimique.

**EXPOSÉ DE L'INVENTION**

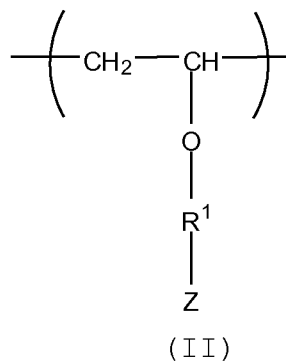
Ainsi, l'invention a trait à des copolymères fluorés comprenant au moins un motif répétitif de formule (I) suivante :

5



et au moins un motif répétitif de formule (II) suivante :

10



dans lesquelles :

15

-  $\text{R}_F$  représente une chaîne perfluorocarbonée comprenant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène ;

20

- X représente un atome d'halogène ou un groupe OR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un cation (tel que Na, K) ;

- R<sup>1</sup> représente une chaîne hydrocarbonée ou une chaîne perfluorocarbonée ;

- Z représente une chaîne perfluorocarbonée.

5 Avant d'entrer plus en détail dans la description, nous proposons les définitions suivantes.

Par chaîne hydrocarbonée, on entend, classiquement, dans ce qui précède et ce qui suit, un groupe comprenant à la fois des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène. Par exemple, il peut s'agir d'un groupe alkylène comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, tel qu'un groupe éthylène -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, notamment pour le groupe R<sup>1</sup>.

Par chaîne perfluorocarbonée, on entend, classiquement, dans ce qui précède et ce qui suit, un groupe comprenant à la fois des atomes de carbone et des atomes de fluor. Par exemple, il peut s'agir d'un groupe perfluoroalkyle (notamment pour le groupe Z) comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, tel qu'un groupe perfluorooctyle. Il peut s'agir, lorsque la chaîne est divalente, c'est-à-dire placée entre deux autres groupes (ce qui est le cas de R<sup>1</sup> et R<sub>F</sub>), d'un groupe perfluoroalkylène, dans lequel peut venir s'intercaler un ou plusieurs atomes d'oxygène, ce qui peut être le cas notamment pour le groupe R<sub>F</sub>.

Grâce à la présence simultanée au sein des copolymères d'au moins un motif répétitif de formule (I) et au moins un motif répétitif de formule (II), les copolymères de l'invention vont adopter une microstructure originale en ce sens que les groupes latéraux perfluorés hydrophobes vont générer une

séparation de phases entre les « clusters » ioniques induits par les groupes sulfonates ou acide sulfonique et eux-mêmes.

Les copolymères de l'invention, grâce à la présence de fluor, sont également stables chimiquement et ne se dégradent pas, notamment lorsqu'ils sont placés dans des conditions acides. Ainsi, en milieu acide, du fait de la présence des groupements  $-SO_2X$ , tels que définis précédemment, ces copolymères vont pouvoir assurer la circulation de protons entre les différents groupes  $-SO_2X$  du copolymère, sans qu'il y ait de dégradation du squelette du copolymère.

Qui plus est, la présence de groupes fluorés confère aux copolymères résultants un caractère hydrophobe rendant ces copolymères peu perméables à l'eau et aux solvants polaires tels que les solvants alcooliques, lorsque ces copolymères sont mis sous forme de membranes.

Selon l'invention,  $R_F$  peut être un groupe perfluorocarboné comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et comprenant de 1 à 5 atomes d'oxygène.

Z peut être un groupe perfluorocarboné comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

$R^1$  peut être un groupe alkylène comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, tel qu'un groupe  $-CH_2-CH_2-$ .

X peut être un atome de fluor ou un groupe  $-OH$ .

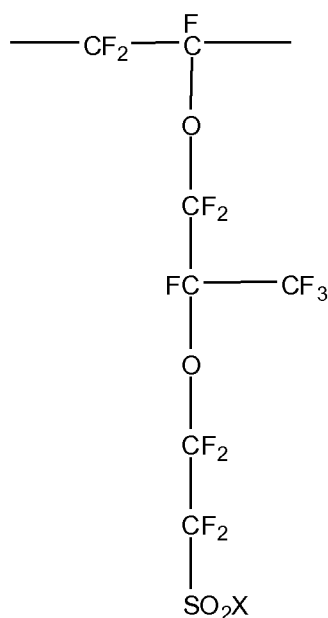
Les copolymères de l'invention peuvent comprendre de 25 à 75 % molaire de motif répétitif de formule (I) et de 75 à 25% molaire de motif répétitif de formule (II).

La masse molaire des copolymères de l'invention peut aller de 2000 à 100000 g.mol<sup>-1</sup>.

Les copolymères de l'invention peuvent être des copolymères statistiques ou alternés.

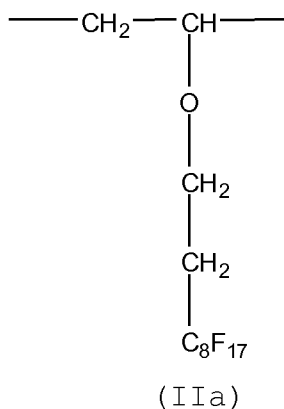
5 Parmi les copolymères conformes à la présente invention, on peut citer avantageusement les copolymères particuliers suivants :

- le copolymère comprenant comme motif répétitif conforme à la formule (I) un motif répétitif  
10 de formule (Ia) suivante :



(Ia)

avec X ayant la même définition que celle  
15 donnée précédemment et comme motif répétitif conforme à la formule (II) un motif répétitif de formule (IIa) suivante :



Les copolymères de l'invention peuvent être obtenus par un procédé de préparation, en particulier par un procédé de polymérisation radicalaire comprenant une étape de polymérisation en présence d'un amorceur de radicaux libres d'au moins un monomère de formule (III) suivante :



et d'au moins un monomère de formule (IV) suivante :



les  $\text{R}_\text{F}$ , X, Z et  $\text{R}^1$  étant tels que définis ci-dessus.

Un amorceur de radicaux libres efficace dans le cadre de ce procédé peut être choisi parmi les dérivés peroxy-pivalates, tels que le peroxy-pivalate de *tert*-butyle (intitulé TBPPi), des dérivés peroxydes tels que le peroxyde de ditertbutyle, des dérivés sulfates tels que le persulfate de sodium ou d'ammonium.

L'étape de polymérisation s'effectue, de préférence, dans un solvant polaire aprotique, lequel peut être choisi parmi les solvants suivants :

- le diméthylformamide (DMF) ;
- l'acétonitrile ;
- un solvant halogéné tel que le 1,1,2-trifluoro-1,2,2-trichloroéthane, le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane ;
- le tétrahydrofurane ;
- l'eau, et
- les mélanges de ceux-ci.

Lorsque X représente un atome d'halogène, le procédé de l'invention peut comporter en outre après l'étape de polymérisation une étape d'hydrolyse acide permettant de transformer les groupes X en fonction OR, R étant tel que défini ci-dessus.

Après l'étape de polymérisation, le procédé de l'invention peut comprendre une étape d'isolement du copolymère du milieu réactionnel, cette étape d'isolement pouvant consister à ajouter au milieu réactionnel un solvant de précipitation, tel que du pentane froid suivi d'une filtration du précipité obtenu.

Les copolymères selon l'invention, comme mentionnés précédemment, ont pour particularité de présenter une bonne stabilité chimique et mécanique notamment à des températures supérieures à 100°C.

5 De ce fait, la présente invention a également pour objet une membrane comprenant au moins un copolymère tel que décrit ci-dessus.

Les membranes peuvent être préparées de manière classique, par exemple, par coulée, c'est-à-dire que le copolymère est mis en solution dans un solvant adéquat, tel que de l'acétone, puis appliqué sur une surface plane, par exemple une plaque de verre, à l'aide d'un dispositif, tel qu'un applicateur à main.

10 Le copolymère formant un film humide est ensuite séché pour former un film d'épaisseur adéquate, par exemple de 15 à 150  $\mu\text{m}$ , puis décollé du substrat.

De telles membranes, notamment lorsque X représente -OH, présentent une capacité d'échange ionique très élevée, supérieure à 1,5  $\text{m\acute{e}q.g}^{-1}$ . De ce fait, ces membranes peuvent être utilisées notamment pour isoler les compartiments anodiques et cathodiques d'une pile à combustible pouvant fonctionner avec les systèmes suivants :

- hydrogène, alcools, tel que méthanol à l'anode ;
- 25 - oxygène, air à la cathode.

De ce fait, la présente invention a également pour objet un dispositif de pile à combustible comprenant au moins une membrane telle que définie ci-dessus.

30 Pour préparer un tel dispositif, la membrane est placée entre deux électrodes, par exemple,

en tissu de carbone, éventuellement platiné, et imprégnées par exemple par du copolymère, selon l'invention. L'ensemble est pressé par chauffage.

Cet ensemble est ensuite inséré entre deux  
5 plaques (par exemple, en graphite, appelées plaques bipolaires, qui assurent la distribution des gaz et la conductivité électrique).

L'invention va maintenant être décrite, en référence aux exemples suivants, donnés à titre  
10 indicatif et non limitatif.

#### **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**

Dans les exemples suivants, les réactifs ci-dessous sont utilisés :

15 - le peroxyvalate de *tert*-butyle (nommé ci-dessous TBPPi) utilisé comme amorceur de radicaux libre a été fourni par Akzo Nobel ;

- l'acétonitrile, le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane ont été distillés avant utilisation ;

20 - le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle (PFVES) et l'éther vinylique de 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodécyle (FAVE-8) ont été distillés avant utilisation ;

- le carbonate de lithium  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  a été  
25 utilisé tel quel.

Les analyses par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{19}\text{F}$  ont été réalisées avec un spectromètre 400 MHz Bruker avec de l'acétone deutérée comme solvant. Les déplacements chimiques sont définis en ppm par rapport  
30 au triméthylsilane (TMS) pour la RMN  $^1\text{H}$  et  $\text{CFCl}_3$  pour la

RMN  $^{19}\text{F}$ . Les conditions expérimentales pour la RMN  $^1\text{H}$  (ou la RMN  $^{19}\text{F}$ ) sont les suivantes :

- angle de pulse :  $90^\circ$  (ou  $30^\circ$ ) ;
- temps d'acquisition : 4,5 s (ou 0,7s) ;
- 5 - retard à l'impulsions : 2s (ou 5s) ;
- nombre de scans : 16 (ou 64) ;
- durée d'impulsions pour la RMN  $^{19}\text{F}$  : 5  $\mu\text{s}$ .

Les spectres IR par transformée de Fourier ont été réalisés avec un spectromètre de Fourier  
10 Nicolet 510P avec une précision de  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  en utilisant un logiciel OMNIC®.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été réalisée sur un appareil Perkins Elmer Pyris 1 connecté à un microordinateur. L'appareil a été  
15 étalonné avec de l'indium et du n-octane. Après son insertion dans l'appareil, l'échantillon a été initialement refroidi à  $-105^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes. Ensuite, le premier balayage est effectué à une vitesse de chauffage de  $40^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $80^\circ\text{C}$ , cette  
20 température étant maintenue pendant 2 minutes. L'ensemble est ensuite refroidi à  $-105^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $320^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et laissé 10 minutes à cette température avant le second balayage pratiqué à une vitesse de chauffage de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Enfin, un autre cycle de  
25 chauffage est mis en œuvre et un troisième balayage est réalisé à une température de chauffage de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , pour accéder aux valeurs de températures de transition vitreuse ( $T_g$ ).

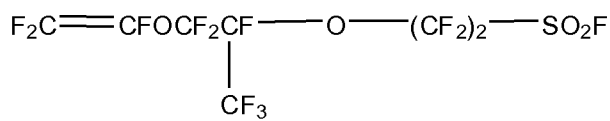
Les analyses thermogravimétriques sont  
30 réalisées sur un appareil Texas Instrument TGA 51-133

sous air à vitesse de chauffage de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de la température ambiante jusqu'à  $600^{\circ}\text{C}$ .

#### EXEMPLE 1

5 Cet exemple illustre la préparation de membranes perfluorosulfoniques à partir de la copolymérisation des monomères perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle (PFVES) avec l'éther vinylique de 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodécyle  
10 (FAVE-8).

Lesdits monomères répondent respectivement aux formules suivantes :



15



Les monomères susmentionnés sont mis en contact dans un tube de Carius en borosilicate  
20 (longueur 130 mm, diamètre interne 10 mm, épaisseur 2,5 mm et volume total de  $8\text{ cm}^3$ ). Il est introduit ensuite l'amorceur peroxyvalate de *tert*-butyle (à une teneur de 1% par rapport à la quantité de monomères) et de l'acétonitrile. Le tube est refroidi avec de l'azote  
25 liquide connecté à une ligne de vide et purgé plusieurs fois par évacuation de l'azote. Ensuite, le tube est scellé et immergé dans de l'azote liquide puis est placé dans un agitateur et chauffé à  $75^{\circ}\text{C}$  pendant 12 heures. Après réaction, le tube est refroidi à l'azote

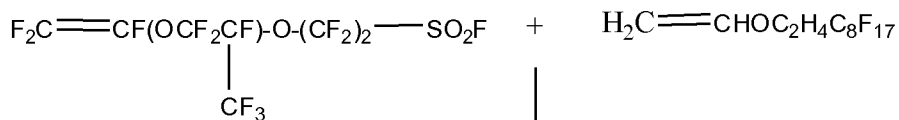
liquide, est ouvert et le produit obtenu est précipité dans de l'acétone à froid puis séché.

Les conditions opératoires des essais mis en œuvre sont répertoriées dans le tableau ci-dessous :

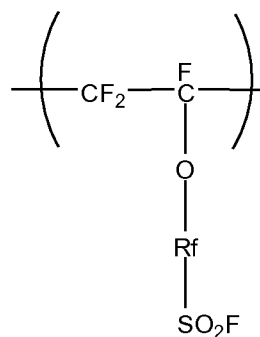
5

N° Essai	TBPPI (mg)	FAVE-8 (g)	PFVES (g)	% mol PFVES (dans le réacteur)	Acétonitrile (mL)
1	17,2	2,0	0,2	10	5
2	19,3	2,0	0,5	20	4
3	22,1	2,0	0,8	30	5
4	25,8	2,0	1,2	40	3
5	28,1	2,0	1,5	45	5
6	34	2,2	2,0	50	6
7	30,9	1,8	2,0	55	5
8	28,4	1,5	2,0	60	7
9	26,1	1,2	2,0	65	5
10	24,3	0,9	2,0	70	4
11	21,2	0,5	2,0	80	5
12	18,9	0,2	2,0	90	6

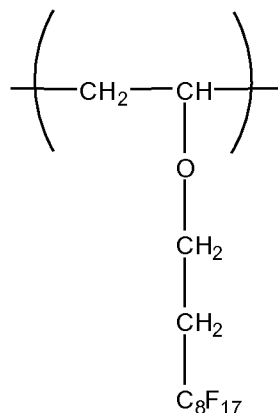
Le schéma réactionnel peut être le suivant :



Copolymère comprenant un motif répétitif de formule suivante:



et un motif répétitif de formule suivante:



Les copolymères obtenus sont analysés par spectroscopie RMN du fluor ( $^{19}\text{F}$  RMN), les résultats de cette analyse étant regroupés dans le tableau ci-dessous.

Déplacement chimique (en ppm)	Partie chimique associée	Intégrale associée au pic de déplacement chimique
45	-SO <sub>2</sub> F	I <sub>+45</sub>
-77 to -80	-OCF <sub>2</sub> CF(CF <sub>3</sub> )OCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> F	I <sub>-77</sub>
-82	-(CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CF <sub>3</sub>	I <sub>-82</sub>
-112	-OCF <sub>2</sub> CF(CF <sub>3</sub> )OCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> F	I <sub>-112</sub>
-114	-CF <sub>2</sub> -(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CF <sub>3</sub>	I <sub>-114</sub>
-122	-CF <sub>2</sub> CF(OR <sub>F</sub> SO <sub>2</sub> F)	I <sub>-122</sub>
-122 à -127	-CF <sub>2</sub> -(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CF <sub>3</sub>	I <sub>-127</sub>
-125	-CF <sub>2</sub> CF(OR <sub>F</sub> SO <sub>2</sub> F)	I <sub>-125</sub>
-144	-OCF <sub>2</sub> CF(CF <sub>3</sub> )OCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> F	I <sub>-144</sub>

Les atomes de fluor soulignés sont ceux correspondant aux déplacements chimiques.

Ainsi, il ressort de ce tableau les pics caractéristiques centrés sur la valeur +45 ppm attribuables à la fonction fluorure de sulfonyle de l'unité PFVES. D'autres signaux attestent de la présence d'une unité PFVES, en l'occurrence les signaux allant de -77 à -80 ppm, -112 ppm et -144 ppm attribuables respectivement aux atomes de fluor présents respectivement dans les groupes suivants :

-OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F, -OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F et -OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F. En outre, les signaux centrés sur -82 et -114 ppm et situés dans la zone s'échelonnant de -122 à -127 ppm correspondent aux différents atomes de fluor des unités FAVE-8, respectivement -(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CF<sub>3</sub>.

La quantité d'unités monomères introduites dans les copolymères a été évaluée en utilisant les formules suivantes, sur la base des spectres RMN du fluor :

5

% mol d'unités issues du PFVES=  
 $(I_A/I_A+I_B)*100$  (formule 1a)

% mol d'unités issues du FAVE-  
 $8=(I_B/I_B+I_A)*100$  (formule 1b)

10

avec  $I_A = (I_{+45} + I_{-77} + I_{-112} + I_{-144})/11$

$I_B = (I_{-82}+I_{-114}+I_{-127})/17$

15

Pour des compositions molaires de PFSVE dans le réacteur de respectivement 10, 20, 30, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80 et 90% molaire, on obtient des copolymères comportant un % molaire d'unités issues de PFVES de respectivement 25, 30, 40, 50, 50, 50, 50, 50, 60, 70 et 75.

20

Il a été observé que pour des teneurs initiales de PFVES dans le réacteur allant de 40 à 65% molaire, les copolymères résultants présentent une alternance de motifs issus de PFVES et de FAVE-8.

25

Pour les essais susmentionnés, il a été procédé à la mesure de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et à la mesure de la température de dégradation ( $Td_{10}$ ) (sous oxygène) (à savoir la température à partir de laquelle 10% en masse du copolymère se dégrade) obtenus respectivement par

30

calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermogravimétrique (TGA).

Les résultats figurent dans le tableau ci-dessous.

5

% d'unités PFVES dans le copolymère (%mol)	Tg (°C)	Td <sub>10</sub> (°C) (sous oxygène)
25	-26	267
30	-20	320
40	-20	375
50	-20	420
50	-20	420
50	-20	420
50	-20	420
50	-20	420
60	-22	280
70	-24	255
75	-28	243

Il découle que les copolymères obtenus présentent des températures de transition très basses, notamment lorsque la teneur en unités PFVES est très élevée (notamment Tg=-28°C pour une teneur de 75%).

10

Ceci pourrait être attribué à la présence de groupes pendants comprenant 2 atomes d'oxygène dans les unités PFVES et seulement un dans les unités FAVE-8.

15 Il découle des valeurs de Td<sub>10</sub> très élevées, ce qui rend ces copolymères intéressants en vue d'être utilisés dans des piles à combustibles, en particulier

pour des valeurs de % d'unités PFVES allant de 40 à 50% où  $Td_{10}$  est égal à 420°C.

### **EXEMPLE 2**

5 Cet exemple illustre la préparation d'un copolymère dont la fonction chlorure de sulfonyle est hydrolysée en fonction sulfonate à partir d'un copolymère préparé selon l'exemple 1 (Essai pour lequel le copolymère obtenu comprend 25% en mole d'unités  
10 issues du PFVES).

2 g de copolymère sont placés dans un bécher de 50 mL et agités avec 30 mL de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. A cette solution, on ajoute 20 mL d'une solution comprenant du  $Li_2CO_3$  (2,5 éq.) dans du  
15 méthanol ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) au goutte à goutte.

Après addition, la solution est agitée à température ambiante pendant 12 heures.

Ensuite, la solution est filtrée et les solvants sont éliminés. Le résidu est séché à  
20 température ambiante sous 20 mm de Hg pendant 48 heures.

Le copolymère obtenu est analysé par spectroscopie RMN  $^{19}F$ . Les déplacements chimiques observés attestent de la transformation du chlorure de  
25 sulfonyle en groupe sulfonique, lesquels sont les suivants :

- un déplacement du multiplet de -112 ppm à -118,5 ppm affecté au groupe difluorométhylène adjacent au groupe sulfonate ( $SO_3Li$ ), les autres déplacements  
30 demeurant inchangés ;

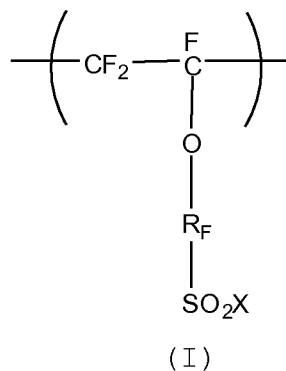
- l'absence de pic à +45,3 ppm, caractéristique d'un groupe fluorure de sulfonyle attestant ainsi de la réaction quantitative d'hydrolyse.

5 Le copolymère a également été analysé par spectroscopie IR, laquelle démontre la présence de pics à 3500 et 1050  $\text{cm}^{-1}$  attribuables aux vibrations d'élongation de la fonction acide sulfonique. Les fréquences d'absorption centrées sur 1460-1470  $\text{cm}^{-1}$  et  
10 810-820  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations du groupe chlorure de sulfonyle ont disparu.

## REVENDICATIONS

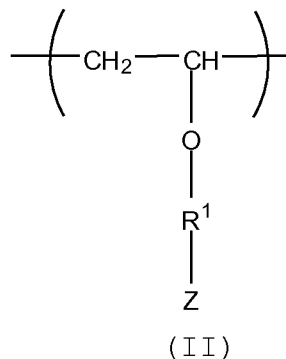
1. Copolymère fluoré comprenant au moins un motif répétitif de formule (I) suivante :

5



et au moins un motif répétitif de formule (II) suivante :

10



dans lesquelles :

15

-  $\text{R}_F$  représente une chaîne perfluorocarbonée comprenant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène ;

20

- X représente un atome d'halogène ou un groupe OR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un cation ;

- R<sup>1</sup> représente une chaîne hydrocarbonée ou une chaîne perfluorocarbonée ;

- Z représente une chaîne perfluorocarbonée.

5

2. Copolymère selon la revendication 1, dans lequel R<sub>F</sub> est un groupe perfluorocarboné comprenant de 1 à 12 atomes de carbone et comprenant de 1 à 5 atomes d'oxygène.

10

3. Copolymère selon la revendication 1 ou 2, dans lequel Z est un groupe perfluorocarboné comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

15

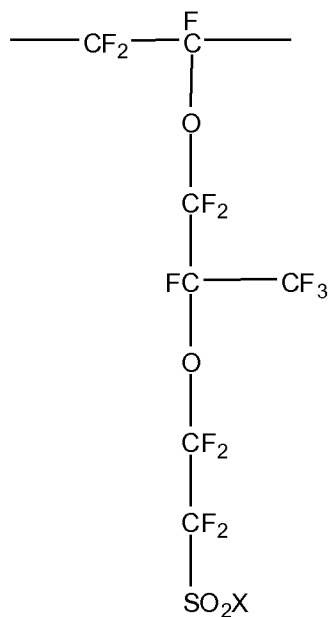
4. Copolymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel R<sup>1</sup> est un groupe alkylène comprenant de 1 à 5 atomes de carbone.

20

5. Copolymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel X est un atome de fluor ou un groupe -OH.

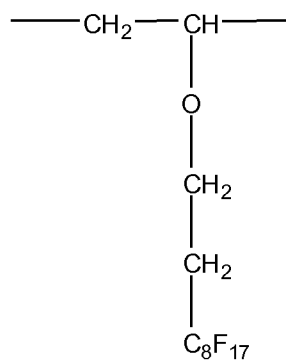
25

6. Copolymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant comme motif répétitif conforme à la formule (I) un motif répétitif de formule (Ia) suivante :



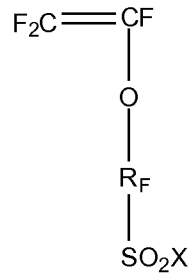
(Ia)

avec X ayant la même définition que celle donnée à la revendication 1 et comme motif répétitif conforme à la formule (II) un motif répétitif de formule (IIa) suivante :



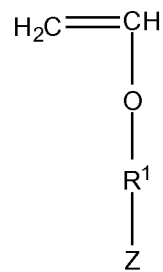
(IIa)

7. Procédé de préparation d'un copolymère tel que défini selon la revendication 1 comprenant une étape de polymérisation en présence d'un amorceur de radicaux libres d'au moins un monomère de formule (III) suivante :



(III)

et d'au moins un monomère de formule (IV) suivante :



(IV)

les  $\text{R}_F$ , X, Z et  $\text{R}^1$  étant tels que définis à la revendication 1.

10 8. Membrane comprenant au moins un copolymère tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

15 9. Dispositif de pile à combustible comprenant au moins une membrane telle que définie selon la revendication 8.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2010/060065

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C08F216/14 C08F228/02 C08J5/22 H01M8/10  
ADD.

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08F C08J H01M

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BE 793 078 A1 (HOOKER CHEMICAL CORP) 20 June 1973 (1973-06-20) the whole document -----	1-9
A	US 4 189 540 A (ASAMI SHUNICHI [JP] ET AL) 19 February 1980 (1980-02-19) the whole document -----	1-9
A	US 5 798 417 A (HOWARD JR EDWARD G [US]) 25 August 1998 (1998-08-25) the whole document -----	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 August 2010

Date of mailing of the international search report

20/08/2010

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Yannick

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/060065

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
BE 793078	A1	20-06-1973	AR 196895 A1 28-02-1974
			CS 190446 B2 31-05-1979
			CS 190447 B2 31-05-1979
			CS 190401 B2 31-05-1979
			DD 101821 A5 20-11-1973
			ES 410045 A1 01-06-1976
			ES 438085 A1 01-02-1977
			IL 41038 A 31-08-1976
			IL 48546 A 30-11-1976
			IT 972820 B 31-05-1974
			JP 48078097 A 19-10-1973
			MX 3133 E 28-04-1980
			NO 139610 B 02-01-1979
			RO 66346 A1 15-07-1979
			SE 383477 B 15-03-1976
			SE 412608 B 10-03-1980
			SE 7508694 A 31-07-1975
			SE 7508695 A 31-07-1975
			SU 659078 A3 25-04-1979
			ZA 7208589 A 30-01-1974
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
US 4189540	A	19-02-1980	CA 1114114 A1 15-12-1981
			JP 1287303 C 31-10-1985
			JP 54106086 A 20-08-1979
			JP 60009529 B 11-03-1985
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
US 5798417	A	25-08-1998	US 6080820 A 27-06-2000

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2010/060065

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**

 INV. C08F216/14 C08F228/02 C08J5/22 H01M8/10  
 ADD.

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

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C08F C08J H01M

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	BE 793 078 A1 (HOOKER CHEMICAL CORP) 20 juin 1973 (1973-06-20) le document en entier -----	1-9
A	US 4 189 540 A (ASAMI SHUNICHI [JP] ET AL) 19 février 1980 (1980-02-19) le document en entier -----	1-9
A	US 5 798 417 A (HOWARD JR EDWARD G [US]) 25 août 1998 (1998-08-25) le document en entier -----	1-9

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

 Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

\*&amp;\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 août 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/08/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rouault, Yannick

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2010/060065

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
BE 793078	A1	20-06-1973	AR	196895 A1	28-02-1974
			CS	190446 B2	31-05-1979
			CS	190447 B2	31-05-1979
			CS	190401 B2	31-05-1979
			DD	101821 A5	20-11-1973
			ES	410045 A1	01-06-1976
			ES	438085 A1	01-02-1977
			IL	41038 A	31-08-1976
			IL	48546 A	30-11-1976
			IT	972820 B	31-05-1974
			JP	48078097 A	19-10-1973
			MX	3133 E	28-04-1980
			NO	139610 B	02-01-1979
			RO	66346 A1	15-07-1979
			SE	383477 B	15-03-1976
			SE	412608 B	10-03-1980
			SE	7508694 A	31-07-1975
			SE	7508695 A	31-07-1975
			SU	659078 A3	25-04-1979
			ZA	7208589 A	30-01-1974
<hr/>					
US 4189540	A	19-02-1980	CA	1114114 A1	15-12-1981
			JP	1287303 C	31-10-1985
			JP	54106086 A	20-08-1979
			JP	60009529 B	11-03-1985
<hr/>					
US 5798417	A	25-08-1998	US	6080820 A	27-06-2000