



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2006/02/09
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2006/08/24
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2014/04/08
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2007/08/06
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2006/000295
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2006/087449
(30) Priorité/Priority: 2005/02/16 (FR0501582)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08G 65/22* (2006.01),
C08G 65/24 (2006.01), *C08G 65/321* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
SANCHEZ, JEAN-YVES, FR;
DESCHAMPS, MARC, FR;
ALLOIN, FANNIE, FR;
CHAUVIN, CHRISTOPHE, FR;
IOJOIU, CHRISTINA, FR

(73) Propriétaire/Owner:
BLUE SOLUTIONS, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COPOLYMERE D'OXYDE D'ETHYLENE OU DE PROPYLENE ET D'UN OXIRANE PORTANT UN GROUPEMENT IONIQUE

(54) Title: COPOLYMER OF PROPYLENE OR ETHYLENE OXIDE AND OF AN OXIRANE BEARING AN IONIC GROUP

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un copolymère d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène et d'au moins un oxirane substitué portant un groupement ionique. Le copolymère est caractérisé en ce que sa chaîne comprend des unités récurrentes $-O-CH_2-CH(-CH_2-O-SO_3^-Li^+)-$, des unités récurrentes $-O-CH_2-CHR-$ dans lesquelles R est H ou CH_3 , éventuellement des unités récurrentes $-O-CH_2-CH(-CH_2R')-$ dans lesquelles R' est un groupe fonctionnel. Utilisations : électrolyte dans les dispositifs électrochimiques, membrane sélective, membrane de référence.



(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
24 août 2006 (24.08.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/087449 A1(51) Classification internationale des brevets :
C08G 65/22 (2006.01) **C08G 65/24** (2006.01)
C08G 65/321 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/000295

(22) Date de dépôt international : 9 février 2006 (09.02.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0501582 16 février 2005 (16.02.2005) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
BATSCAP [FR/FR]; Odet, F-29500 Ergue-Gaberic (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
SANCHEZ, Jean-Yves [FR/FR]; 781, chemin de Char-
treuse, F-38330 Saint Ismier (FR). DESCHAMPS, Marc
[FR/FR]; 14, allée Louis Feunten, F-29000 Quimper (FR).
ALLOIN, Fannie [FR/FR]; Chemin de la Millaudière,
F-38220 Vezille (FR). CHAUVIN, Christophe [FR/FR];
11, impasse du Pic Vert, F-38090 Vaulx Milieu (FR).
IOJOIU, Christina [RO/FR]; 21, quai de la Graille,
F-38000 Grenoble (FR).(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur &
L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris
(FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abrégiactions" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: COPOLYMER OF PROPYLENE OR ETHYLENE OXIDE AND OF AN OXIRANE BEARING AN IONIC GROUP

(54) Titre : COPOLYMER D'OXYDE D'ETHYLENE OU DE PROPYLENE ET D'UN OXIRANE PORTANT UN GROUPE-
MENT IONIQUE(57) Abstract: The invention relates to a copolymer of ethylene oxide or propylene oxide and of at least one substituted oxirane bearing an ionic group. The copolymer is characterised in that the chain thereof comprises repeating units $-O-CH_2-CH(-CH_2-O-SO_3^-Li^+)-$, repeating units $-O-CH_2-CHR-$, in which R is H or CH_3 , and, optionally, repeating units $-O-CH_2-CH(-CH_2R')-$, in which R' is a functional group. The invention can be used to produce an electrolyte in electrochemical devices, selective membranes, reference membranes.(57) Abrégé : L'invention concerne un copolymère d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène et d'au moins un oxirane substitué portant un groupement ionique. Le copolymère est caractérisé en ce que sa chaîne comprend des unités récurrentes $-O-CH_2-CH(-CH_2-O-SO_3^-Li^+)-$, des unités récurrentes $-O-CH_2-CHR-$ dans lesquelles R est H ou CH_3 , éventuellement des unités récurrentes $-O-CH_2-CH(-CH_2R')-$ dans lesquelles R' est un groupe fonctionnel. Utilisations : électrolyte dans les dispositifs électrochimiques, membrane sélective, membrane de référence.

WO 2006/087449 A1

**Copolymère d'oxyde d'éthylène ou de propylène et d'un
oxirane portant un groupement ionique**

La présente invention concerne un copolymère d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène et d'au moins un oxirane substitué portant un groupement ionique, un procédé pour sa préparation, ainsi que diverses utilisations.

5 Il est connu d'utiliser des polymères solvatants pour l'élaboration de matériaux à conduction ionique. Les polymères d'oxyde d'éthylène ou de dioxolane sont des polymères solvatants vis à vis des cations, en particulier des cations alcalins tels que par exemple l'ion Li^+ présent dans les
10 générateurs électrochimiques rechargeables du type batterie au lithium à électrolyte polymère. Le caractère semi-cristallin des polymères a pour conséquence de diminuer la conductivité des matériaux qui les contiennent. La cristallinité des polymères semi-cristallins a été diminuée par
15 introduction d'irrégularités dans la chaîne macromoléculaire, sans affecter les propriétés solvatantes et la stabilité électrochimique du copolymère ainsi obtenu. Cependant, on a constaté que l'introduction d'irrégularités dans la chaîne polyéther s'accompagnait fréquemment d'une diminution des
20 masses molaires par rapport à l'homopolymère d'oxyde d'éthylène et des propriétés mécaniques, notamment à haute température. On a cherché à remédier à cet inconvénient en introduisant dans le polymère des motifs qui permettent la formation de réseaux tridimensionnels par une réticulation
25 du copolymère, après sa mise en forme. L'introduction de tels motifs dans un copolymère a permis en outre de fixer divers groupements, et notamment des groupements ioniques, sur la chaîne macromoléculaire. Par exemple, EP 0 603 370 décrit des copolymères comprenant des unités récurrentes
30 provenant d'un oxirane et d'un dioxolane et portant éventuellement des groupements permettant une réticulation avec un troisième monomère, l'exemple de troisième monomère cité comprenant un segment fluoré entre un groupe polymérisable et un groupement ionique ; le matériau réticulé comprend
35 alors des groupements ioniques reliés à une chaîne principa-

le par des segments fluorés. EP 0 657 484 décrit un copolymère comprenant un substituant latéral du type alkyl(perfluoroalkyl)sulfonate éther, par exemple $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CF}_2)_p-\text{SO}_3\text{Li}$. EP 0 671 386 décrit des monomères disulfonates perfluorés et
5 des polymères obtenus à partir de ces monomères, dans lesquels les groupements en bout de chaîne sont des sulfonates. Dans les deux cas, les électrolytes contenant lesdits polymères présentent un nombre de transport cationique t^+ sensiblement égal à 1. Cependant, l'incorporation du motif fluoré
10 implique la synthèse d'un monomère très coûteux qui n'est pas entièrement consommé au cours de la polymérisation. En effet, la fonction ionique de type perfluorosulfonate est attachée à la chaîne principale de polyéther. De tels polymères peuvent être obtenus :

- 15 - par préparation d'un oxirane portant un anion perfluorosulfonate, et copolymérisation dudit oxirane avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène ;
- par préparation d'un composé comportant au moins une double liaison $\text{C}=\text{C}$ dans laquelle l'un des atomes de carbone
20 porte un groupe anionique perfluorosulfonate, et incorporation dudit composé par réticulation à un polyéther portant des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$.

Le but de la présente invention est de proposer un nouveau copolymère ayant une bonne tenue mécanique qui comprend
25 des unités récurrentes du type oxyalkylène parmi lesquelles certaines portent des groupements ioniques et éventuellement certaines portent des groupements fonctionnels variés, ledit copolymère présentant des performances au moins analogues aux copolymères de l'art antérieur, mais pouvant être prépa-
30 ré à partir de monomères moins coûteux et moins toxiques que ceux de l'art antérieur, du fait de l'absence de monomères perfluorés.

Un objet de la présente invention est par conséquent un copolymère. Un autre objet de l'invention est un procédé de
35 préparation dudit copolymère. D'autres objets sont constitués par un matériau réticulé obtenu à partir du copolymère, et un matériau à conduction ionique contenant ledit copolymère, ainsi que divers dispositifs électrochimiques dans

lesquels l'électrolyte et/ou une électrode contiennent ledit copolymère. Une réalisation préférée de l'invention concerne aussi un dispositif électrochimique comprenant un électrolyte entre deux électrodes, caractérisé en ce que l'électrolyte est un matériau à conduction ionique tel que défini ci-dessus.

Brève description des dessins

La figure 1 représente un schéma réactionnel pour une condensation à l'aide de 1,6- diisocyanatohexane (HMDI).

La figure 2 représente l'évolution du taux d'insolubles Tx en fonction du pourcentage de fonctions OH réticulées (%OH).

La figure 3 représente l'évolution du module d'élasticité à 100°C (Me en Mpa) en fonction du pourcentage de fonctions OH réticulées (%OH).

Les figures 4 à 7 représentent l'évolution de la conductivité en fonction de la température, pour des matériaux testés.

La figure 8 représente l'évolution de la conductivité pour le copolymère III et un mélange copolymère III+ PEG500.

La figure 9 représente l'évolution de la conductivité pour le copolymère III et un mélange copolymère III+ spartéine.

La figure 10 représente l'évolution de la conductivité pour le copolymère III et un mélange copolymère III+ TMTAC.

La figure 11 représente l'évolution de la conductivité pour le copolymère III et le copolymère VII.

Un copolymère selon la présente invention est caractérisé en ce que sa chaîne comprend:

- des unités récurrentes $-O-CH_2-CHR-$ dans lesquelles R est H ou CH_3 ;

- des unités récurrentes $-O-CH_2-CH(-CH_2-O-SO_3^-Li^+)-$;
- éventuellement des unités récurrentes $-O-CH_2-CH(-CH_2R')-$ dans lesquelles R' est un groupe fonctionnel. Dans la suite du texte, les unités récurrentes $-O-CH_2-CHR-$, $-O-CH_2-CH(-CH_2-O-SO_3^-Li^+)-$ et $-O-CH_2-CH(-CH_2R')-$ seront désignées respectivement par $U(R)$, $U(Li)$ et $U(R')$. Leur proportion molaire dans un copolymère donné est désignée respectivement par $N(R)$, $N(Li)$ et $N(R')$. De préférence, $70 \leq N(R) \leq 95$, $2,5 \leq N(Li) \leq 15$, et $0 \leq N(R') \leq 20$.

Un copolymère selon l'invention peut être un copolymère dans lequel les différentes unités récurrentes sont réparties de manière statistique. Un copolymère selon l'invention peut en outre être un copolymère à blocs qui comprend un ou plusieurs segments constitués d'unités $U(R)$, un ou plusieurs segments constitués d'unités $U(Li)$ et éventuellement un ou plusieurs segments constitués d'unités $U(R')$.

Dans un mode de réalisation, tous les substituants R' d'un copolymère donné représentent le même groupe fonctionnel. Dans un autre mode de réalisation, les substituants R' représentent des groupes fonctionnels différents.

Les groupes fonctionnels R' peuvent être choisis parmi les groupes permettant une réticulation du copolymère, ou parmi les groupements polaires. Comme exemple de groupe fonctionnel permettant la réticulation du copolymère, on peut citer OH, le groupe époxy, le groupe allyléther $CH_2=CH-CH_2-O-$, le groupe méthallyléther $CH_2=C(CH_3)-CH_2-O-$, les groupes du type vinyléther R^1CHCR^2-O- ou $R^1CH=CR^2-O-CH_2-CH_2-O-$ dans lesquels R^1 et R^2 représentent indépendamment l'un de l'autre H, un groupe alkyle, un groupe alkényle ou un groupe aryle, le groupe acrylate $CH_2=CH-C(O)-O-$, le groupe méthacrylate $CH_2=C(CH_3)-C(O)-O-$, le groupe styrényle $CH_2=CH(Ph)-CH_2-$, le groupe vinyl benzoate $CH_2=CH(Ph)C(O)-O-$, le groupe cinnamate $(Ph)-CH=CH-C(O)-O-$, ou un groupe $-O-CO-NH-R^3-Si(OR^4)_3$ dans lequel R^4 est un radical alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone et R^3 est un groupe alkylène, par exemple $-(CH_2)_3-$. Comme

exemple de groupe polaire, on peut citer $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, les groupes carbonate cyclique, sulfolane, sulfoxyde, sulfone, et sulfonamide.

Dans le présente texte, et sauf indication expresse contraire, "groupe alkyle" signifie un groupe alkyle linéaire ou ramifié, ayant de préférence de 1 à 10 atomes de carbone ; "groupe alkényle" signifie un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié ayant au moins une double liaison $>\text{C}=\text{C}<$, et ayant de préférence de 2 à 10 atomes de carbone ; "groupe aryle" signifie un groupe comprenant au moins un noyau aromatique hydrocarboné, portant éventuellement un ou plusieurs substituants; Ph représente un groupe phényle.

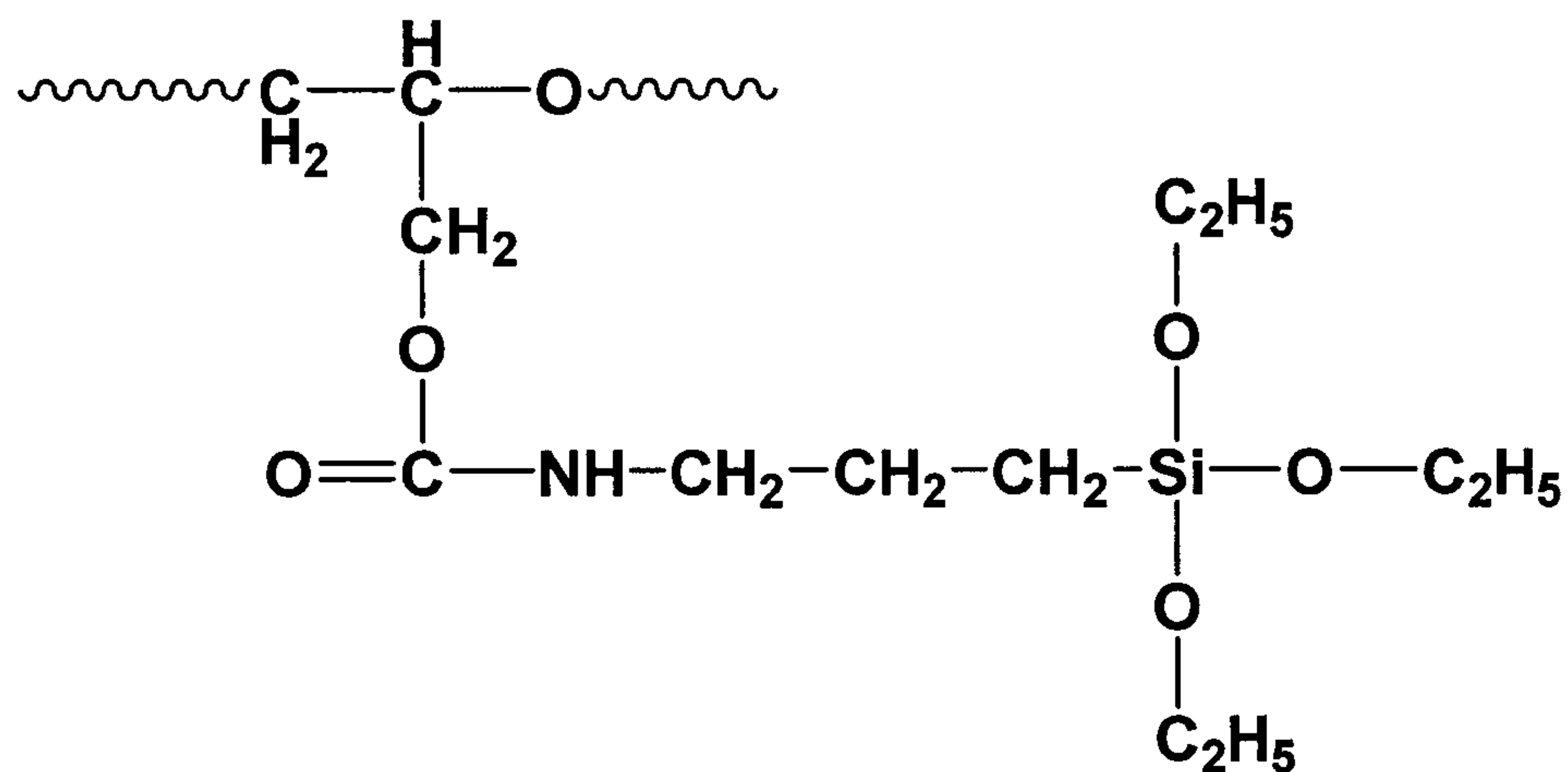
Un copolymère selon l'invention comprenant des unités récurrentes $\text{U}(\text{R}')$ dans lesquelles R' est un groupe R'^1 permettant une réticulation, peut être soumis à une réticulation pour l'obtention d'un matériau réticulé présentant une conduction ionique. Un autre objet de l'invention est par conséquent un matériau réticulé constitué par des chaînes principales constituées par des unités récurrentes $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ dans lesquelles R est H ou CH_3 , des unités récurrentes $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3^-\text{M}^+)-$ dans lesquelles M représente un métal alcalin, éventuellement des unités récurrentes $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{CH}_2-\text{R}')$ dans lesquelles R' est un groupe R'^2 polaire, et des unités récurrentes $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{X}-)-$ dans lesquelles $-\text{X}-$ est un chaînon ou groupe de liaison entre les chaînes principales. Une chaîne principale telle que définie ci-dessus est désignée ci-après par chaîne CP. Le chaînon ou groupe de liaison dépend de la nature du groupe R'^1 et du mode de réticulation.

Un copolymère selon l'invention peut être réticulé par condensation lorsque R'^1 est OH . Par exemple, deux groupes OH de deux unités récurrentes forment un pont uréthane $-\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{---}-\text{N}=\text{C}=\text{O}-$ par réaction avec un diisocyanate $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{---}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, le diisocyanate pouvant être un alkylène diisocyanate, un toluène 2, 4-diisocyanate, un toluène 2, 6-diisocyanate, un oligooxyalkylène α , ω -

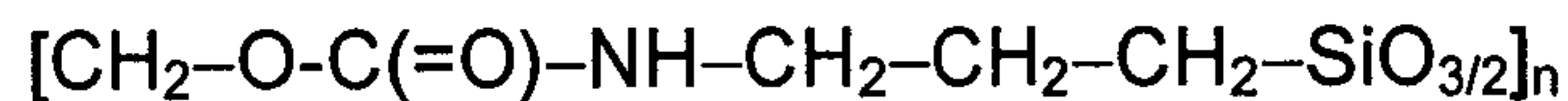
5a

diisocyanate (par exemple un PEG diisocyanate) , ou un PTHF diisocyanate. La figure 1 représente un schéma réactionnel pour une condensation à l'aide de 1,6-diisocyanatohexane (HMDI). Il est possible de limiter la densité de réticulation du matériau obtenu à partir du copolymère, en ajoutant au copolymère lors de la réticulation, un monomère portant une seule fonction isocyanate. Il est en outre possible de limiter la densité de réticulation en ajoutant à HMDI et au copolymère lors de l'étape de réticulation, un polyalkylène α,ω -diol. Ce polyalkylène diol joue alors le rôle d'un espaceur.

Un copolymère selon l'invention portant des groupes OH peut aussi être réticulé en traitant les groupes OH par le 3-isocyanatopropyl triéthoxysilane (commercialisé par exemple par la société ABCR sous la référence SII6455) . Une unité récurrente U(OH) ainsi traitée donne l'unité récurrente représentée par la formule U(I) suivante :



Une telle unité récurrente U(1) permet une réticulation par hydrolyse acido-catalysée des fonctions $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$. Le matériau réticulé qui en résulte comprend des chaînes CP reliées par des segments X répondant à la formule

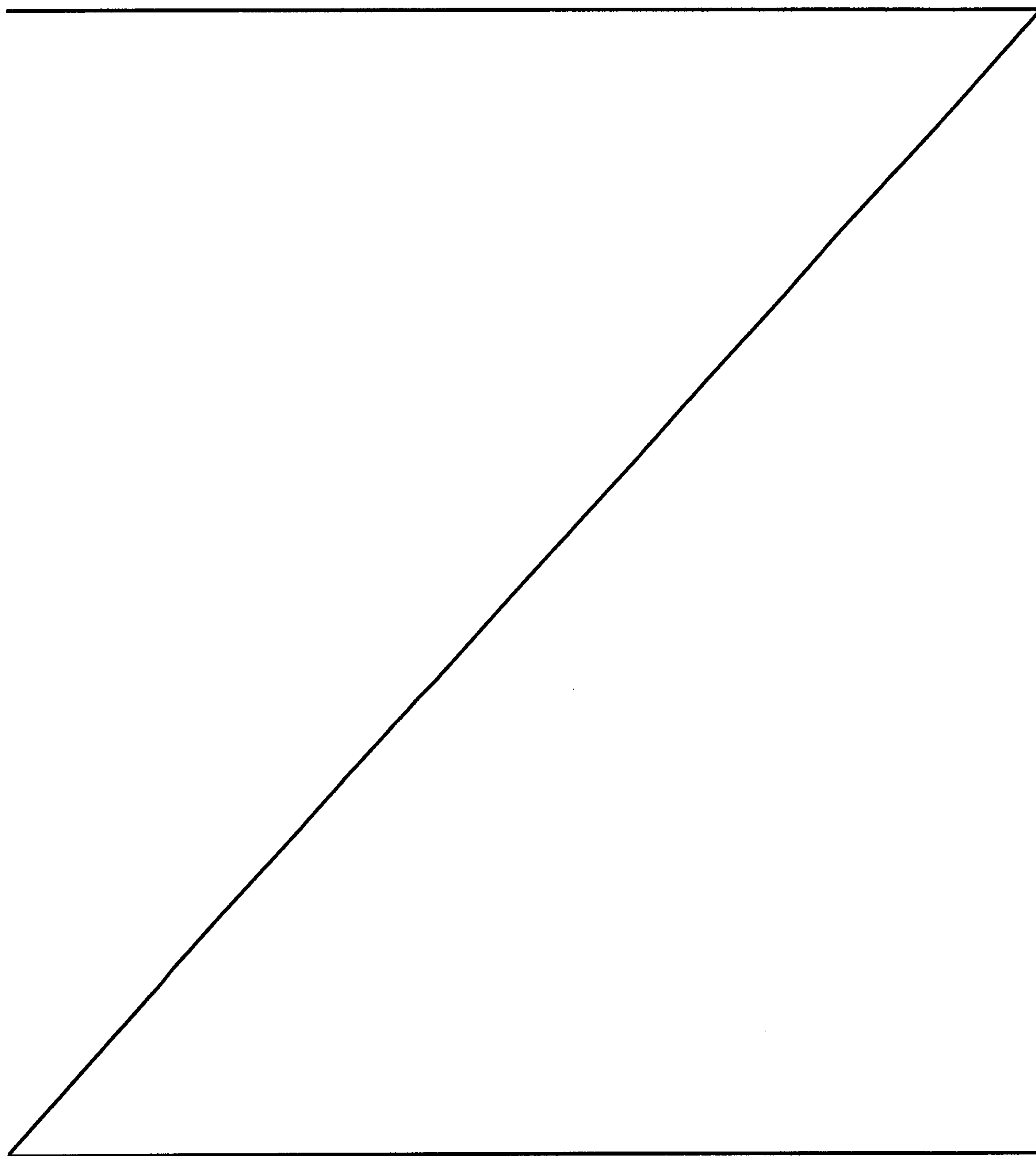


dans laquelle n est un nombre entier représentant le nombre de motifs de la liaison X.

5b

Dans une variante, on peut ajouter du tétraéthoxysilane à un polymère comprenant des unités récurrentes U(I) et réaliser ensuite l'hydrolyse-condensation des fonctions $-O-C_2H_5$. On crée ainsi un réseau de silice interconnecté avec les chaînes polyéther.

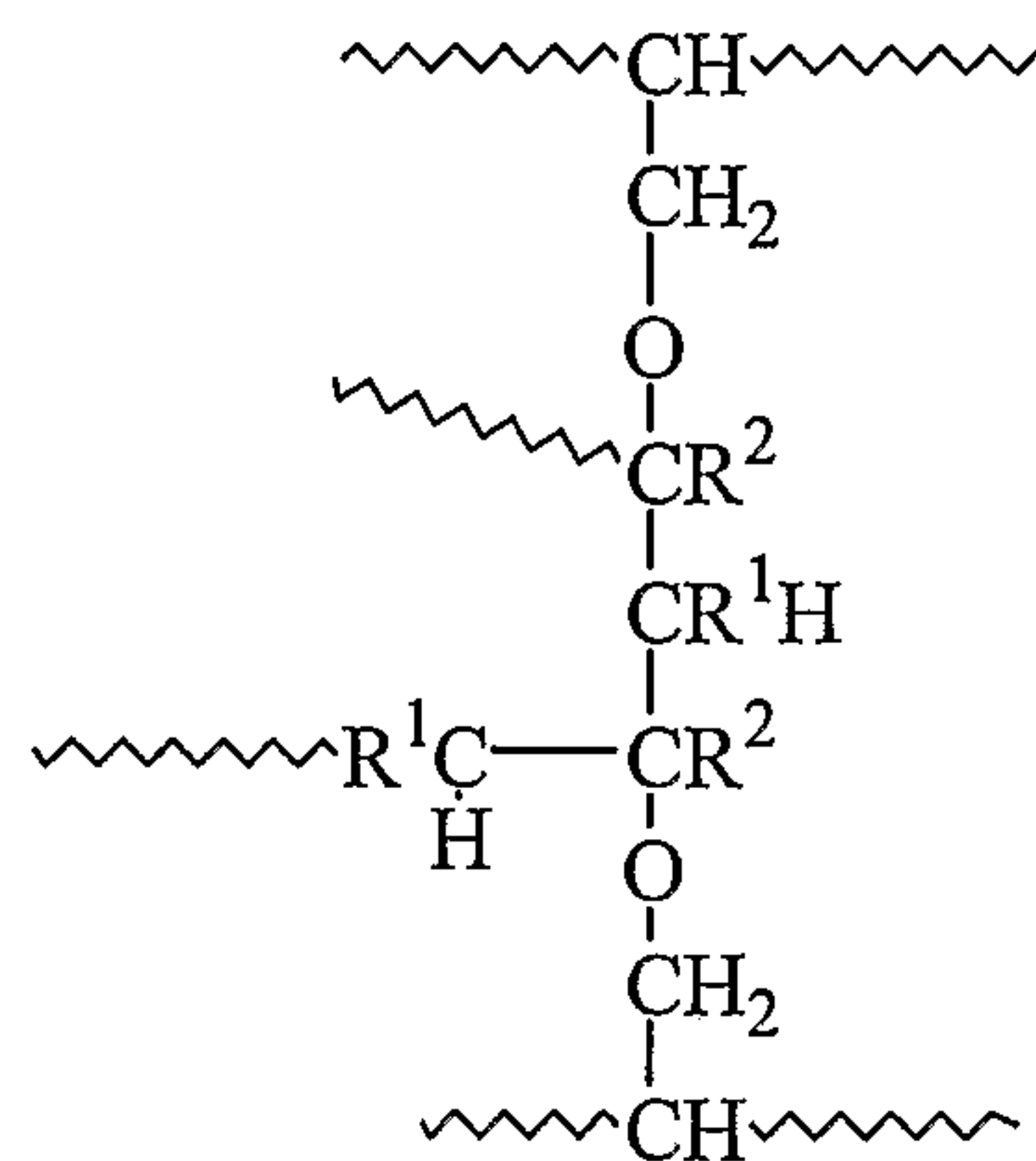
Un copolymère selon l'invention peut être réticulé par voie cationique sous irradiation UV lorsque R' est un groupe



époxy ou un groupe vinyléther capable de polymériser par voie cationique sous UV en présence d'un photo-amorceur.

Lorsque R' est un groupe vinyléther $\text{CHR}^1=\text{CR}^2-\text{O}-$, le groupement latéral de l'unité récurrente est $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CR}^2=\text{CHR}^1$.

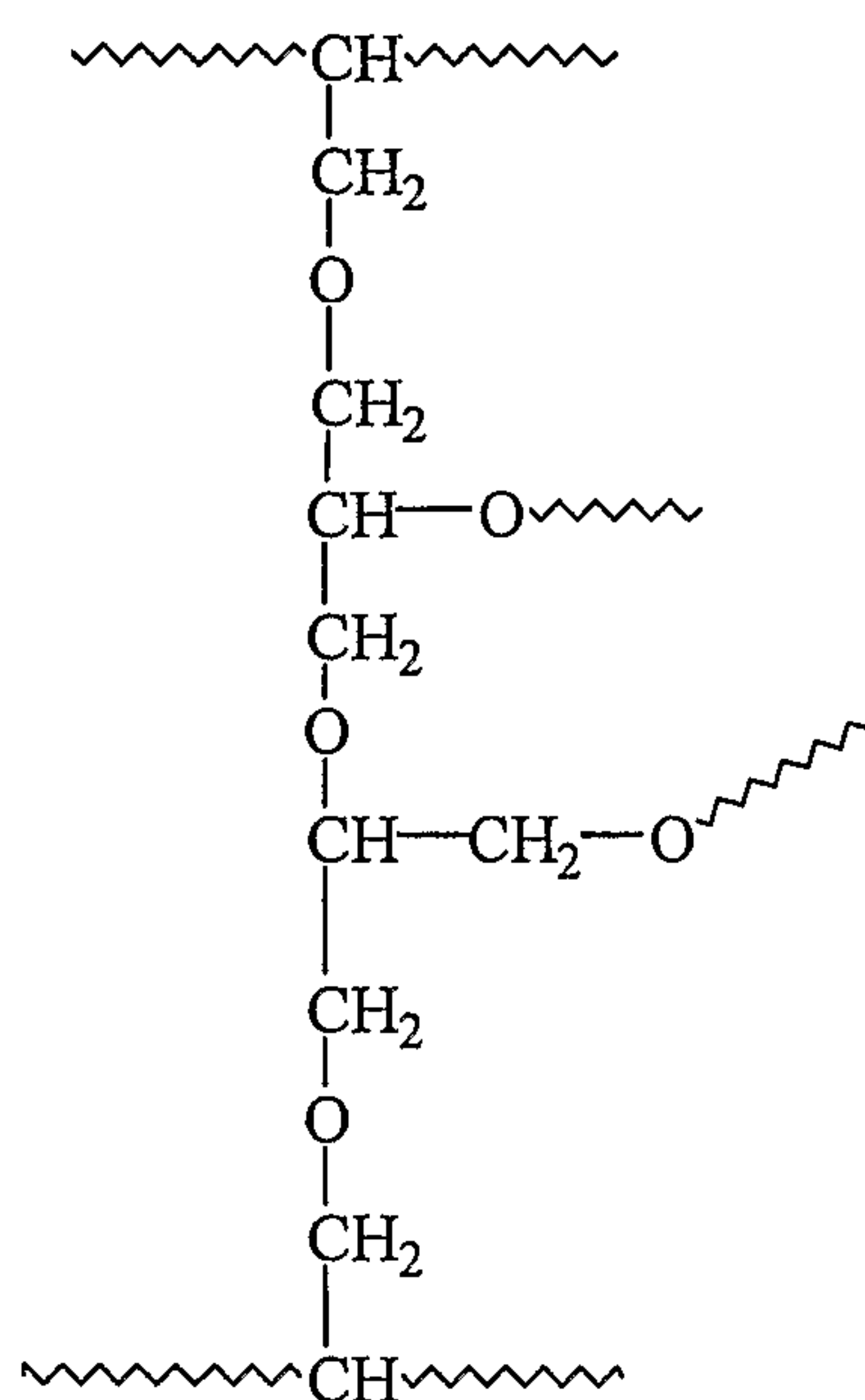
5 Le groupe de liaison formé par la réaction entre deux tels groupes peut être représenté par



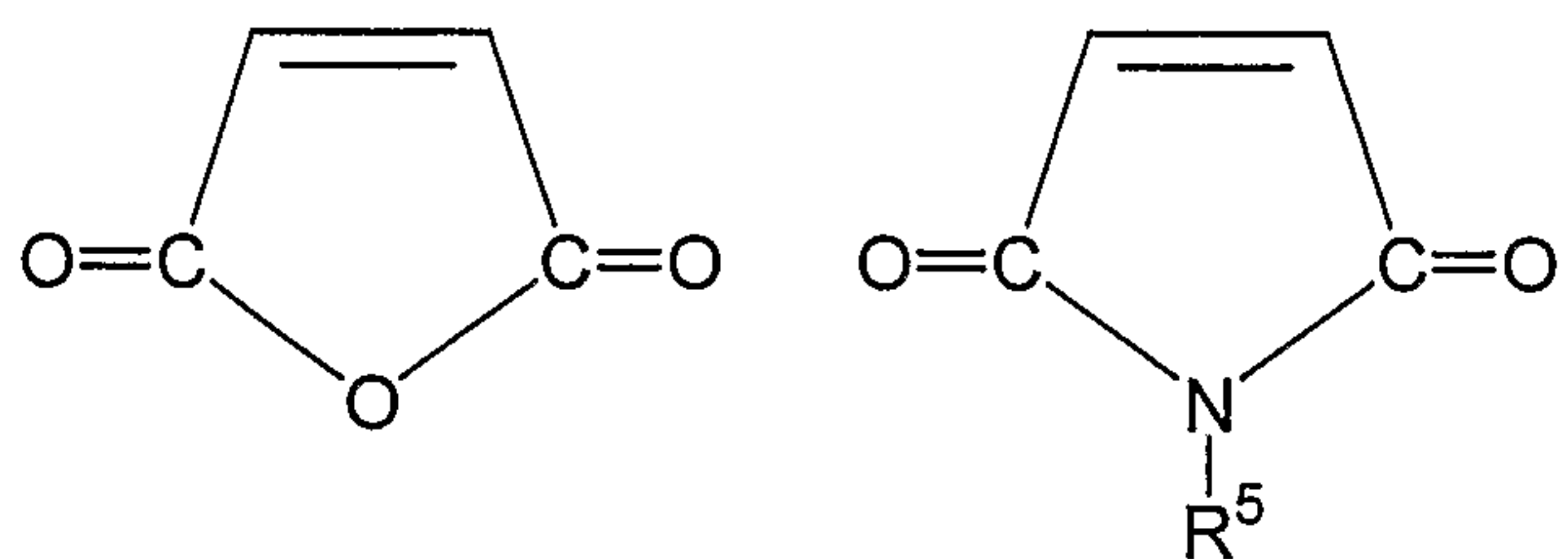
Il est possible de limiter la densité de réticulation du matériau en ajoutant au copolymère lors de l'étape de réticulation, un monomère porteur d'un seul groupe fonctionnel polymérisable de même nature que le groupe R' ou un oligomère portant deux groupes fonctionnels terminaux de même nature que le groupe R' [par exemple le poly(1,4-butanediol)divinyléther commercialisé par exemple sous la référence 41,017-9 par la société Aldrich, lorsque R' est du type vinyléther].

Lorsque R' est un groupe époxyéther, le groupe latéral de l'unité récurrente est $\text{—O—C}^{\text{H}_2}\text{—CH—CH}_2$. Le groupe de liaison formé par la réaction entre deux tels groupes peut être représenté par

7

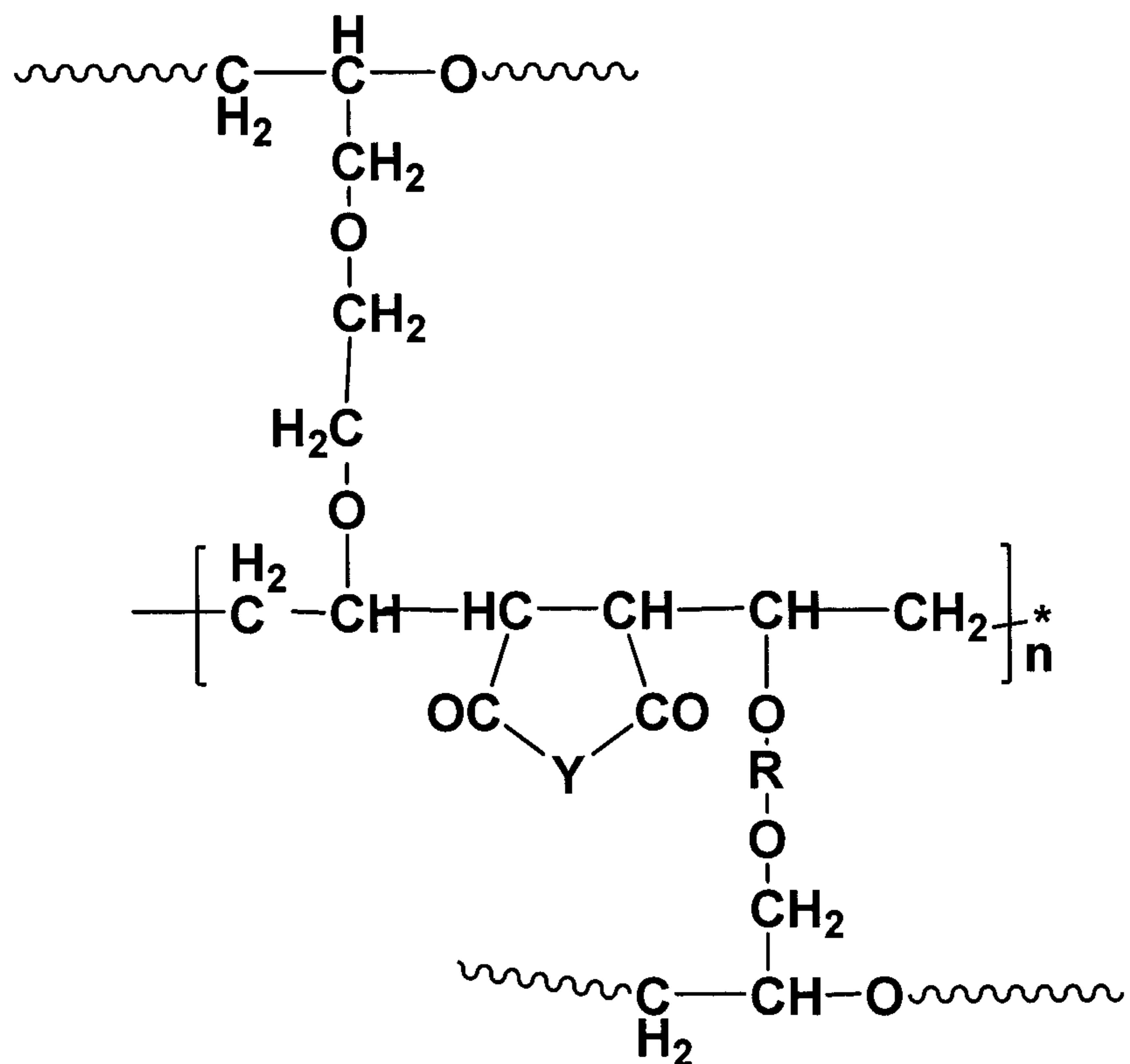


Lorsque R' est une fonction vinyléther, une réticulation du copolymère peut être effectuée par une réaction donneur-accepteur, en ajoutant au milieu réactionnel lors de
 5 la réticulation un maléimide, un anhydride maléique, un bismaléimide qui répond à l'une des formules



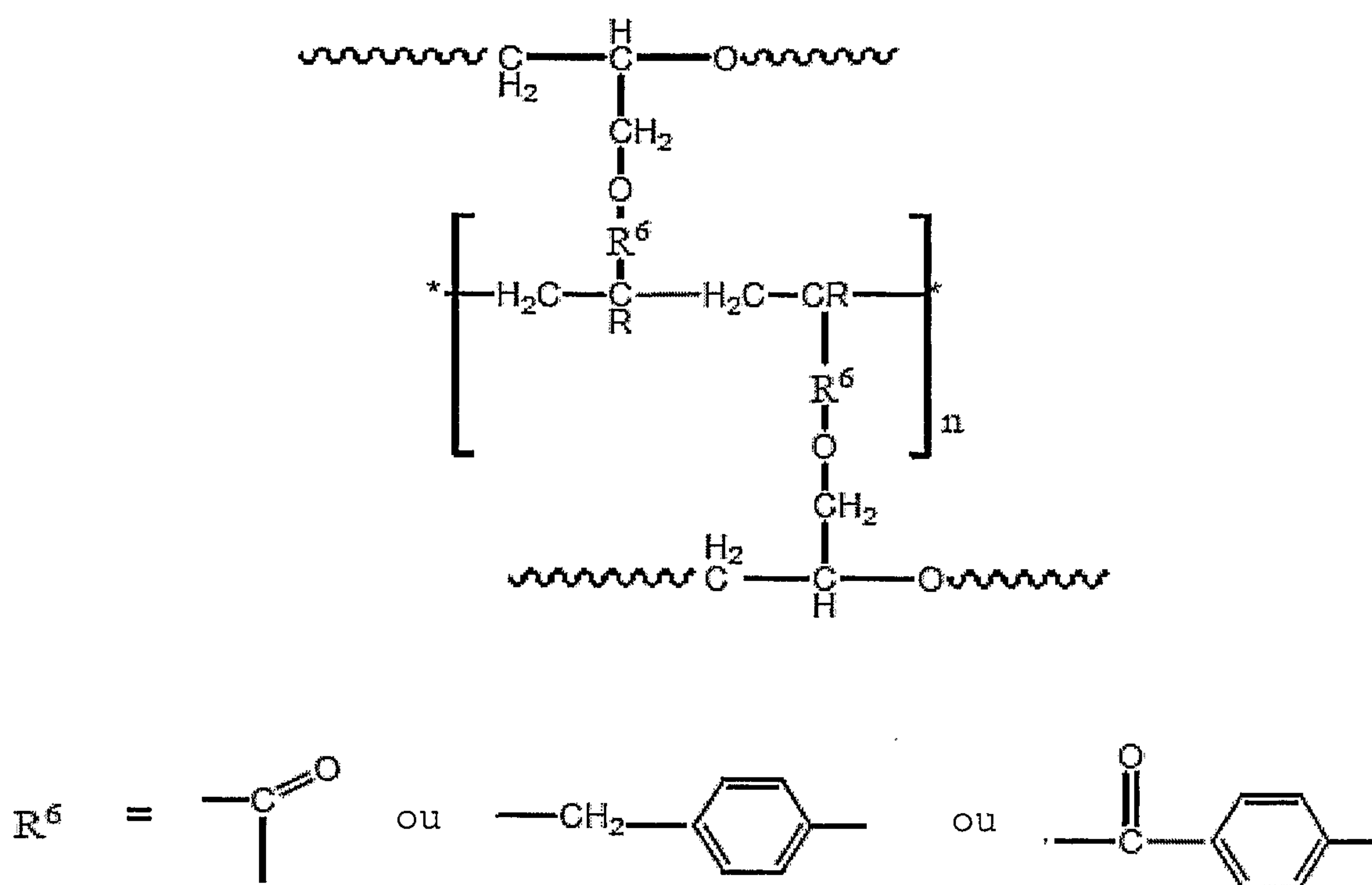
ou un mélange de maléimide et bismaléimide, R⁵ représentant H, un alkyle, un aryle, un oligosiloxane, un N-alkyl-
 10 maléimide, N-arylmaléimide, N-oligosilylmaléimide. On peut utiliser avantageusement comme photo-amorceur, l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoylphényléthylphosphore (TEPO) avec une lampe UV à vapeur de mercure opérant entre 250 et 440 nm.

Le polymère réticulé résultant peut être représenté
 15 schématiquement par la formule suivante, lorsque R est H :



dans laquelle Y représente O ou NR, et n représente le nombre d'unités récurrentes du copolymère alterné qui relie deux chaînes du copolymère non réticulé objet de la présente invention, (n étant de 1 à 50, de préférence de 1 à 10). Pour diminuer la rigidité du copolymère, il est avantageux d'utiliser un oligomère flexible du type polydiméthoxysilane terminé par des fonctions bis-maléimide.

Un copolymère selon l'invention peut être réticulé par voie radicalaire thermique ou sous irradiation UV lorsque R' représente un groupe acrylate, méthacrylate, cinnamate ou styrényle. Deux groupes forment alors ensemble un chaînon de liaison qui peut être représenté par la formule ci-dessous.



Ici également, la densité de réticulation du matériau réticulé obtenu par réticulation du copolymère à conduction ionique selon l'invention peut être limitée en ajoutant
 5 audit copolymère lors de l'étape de réticulation, un monomère portant un seul groupe polymérisable de même nature que le groupe R' du copolymère.

Enfin, plusieurs copolymères selon l'invention peuvent être mélangés puis co-réticulés ou associés pour former des
 10 réseaux semi-interpénétrés ou interpénétrés.

Un matériau co-réticulé peut être obtenu en mélangeant un premier copolymère selon l'invention ayant des unités U(R') et un second copolymère selon l'invention ayant des unités U(R'), les groupes R' des deux copolymères étant
 15 capables de réagir entre eux, puis en faisant réticuler le mélange.

Un réseau semi-interpénétré est obtenu en réticulant une membrane constituée d'un premier copolymère ayant des unités U(R') qui permettent une polymérisation en présence
 20 d'un catalyseur approprié, puis en faisant gonfler ladite membrane par une solution d'un second copolymère ayant des unités U(R') qui ne permettent pas la réticulation.

Un réseau interpénétré est obtenu en préparant une membrane réticulée à partir d'un premier copolymère ayant des unités U(R') qui permettent la réticulation, en présence d'un catalyseur approprié, et en faisant gonfler ladite

5 membrane réticulée par une solution d'un second copolymère ayant des unités U(R') qui permettent la réticulation, en présence d'un catalyseur approprié, puis en réticulant le second copolymère. Dans ce cas, les deux réseaux sont inter-

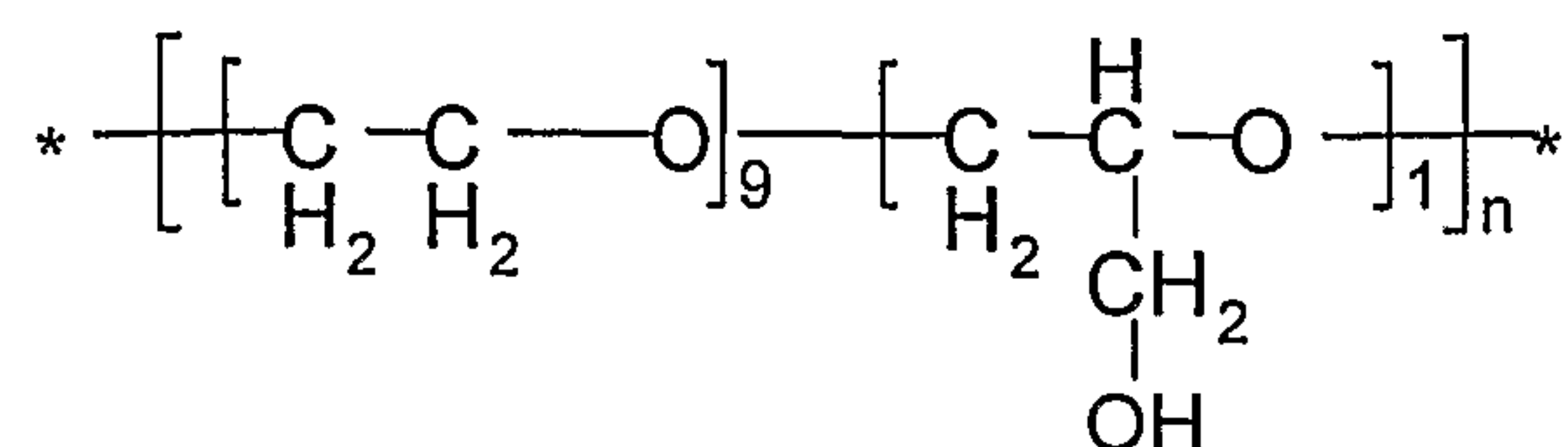
10 pénétrés mais ne sont pas liés l'un à l'autre par des liaisons covalentes. La réticulation a lieu de manière séquentielle, l'un des polymères étant réticulé avant l'autre. Dans un autre mode de préparation d'un réseau interpénétré, la réticulation des deux copolymères est effectuée simultanément. Ce mode de préparation consiste par exemple, à mé-

15 langer un copolymère dans lequel les groupes R' permettent une photoréticulation par voie radicalaire (par exemple R' est un groupe méthacrylate) à un copolymère dans lequel les groupes R' permettent une photoréticulation par voie cationique (par exemple R' porte un groupe OH). L'utilisation

20 d'un photo-amorceur actif dans les deux types de réticulation, d'une longueur d'onde d'irradiation spécifique à la photoréticulation par voie cationique et d'une longueur d'onde spécifique à la voie radicalaire permet de créer en une seule étape un réseau interpénétré dans lequel les deux

25 copolymères utilisés comme produits de départ ne sont pas reliés par liaison covalente, du fait qu'un groupe réticulable R' de l'un des copolymères ne copolymérise pas avec le groupe réticulable R' de l'autre copolymère dans les conditions opératoires.

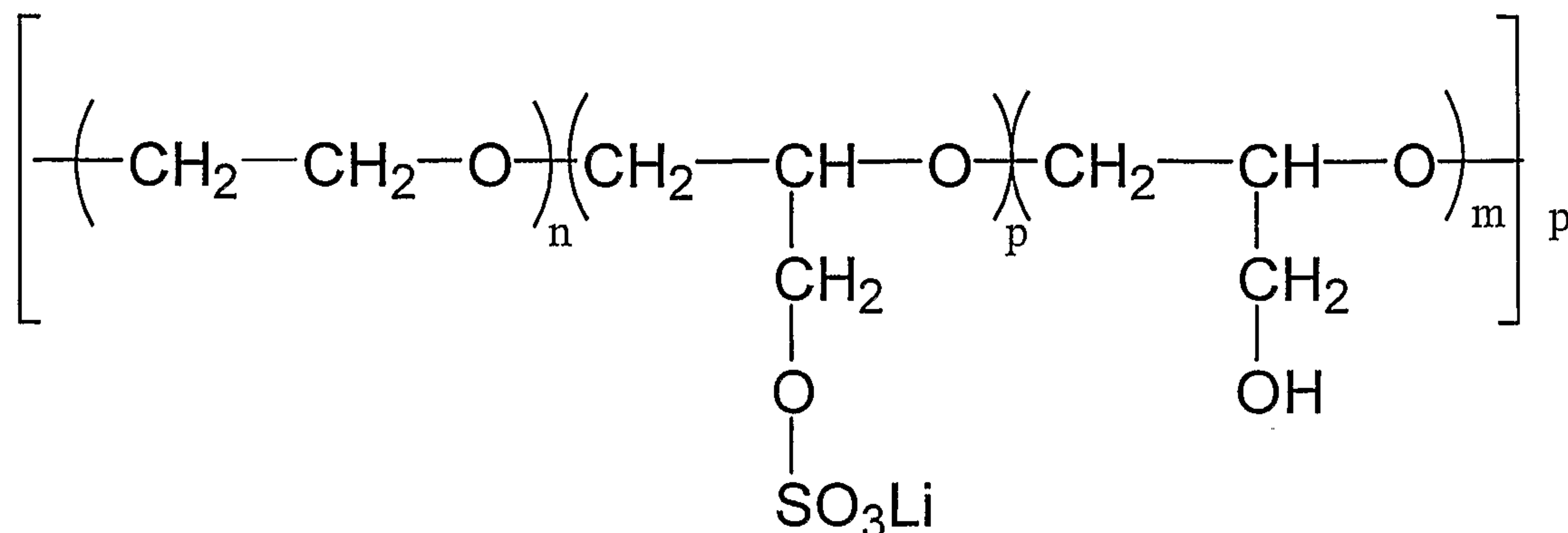
30 Des exemples sont donnés ci-après, à partir d'un copolymère statistique P1 de formule



P1

On prépare un terpolymère A répondant à la formule suivante, en estérifiant 80% des groupes OH du polymère P1 sous forme de sulfate ester de lithium $-O-SO_3Li$:

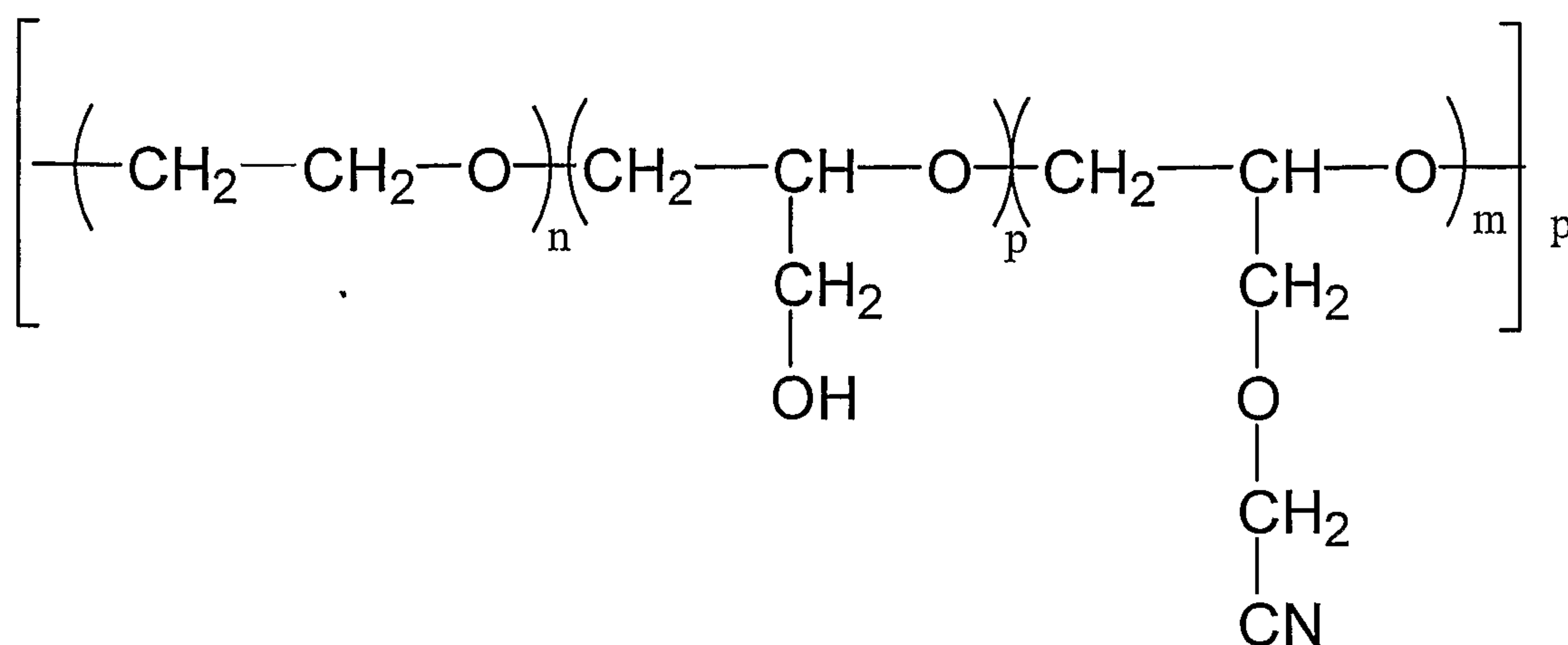
Terpolymère A



5

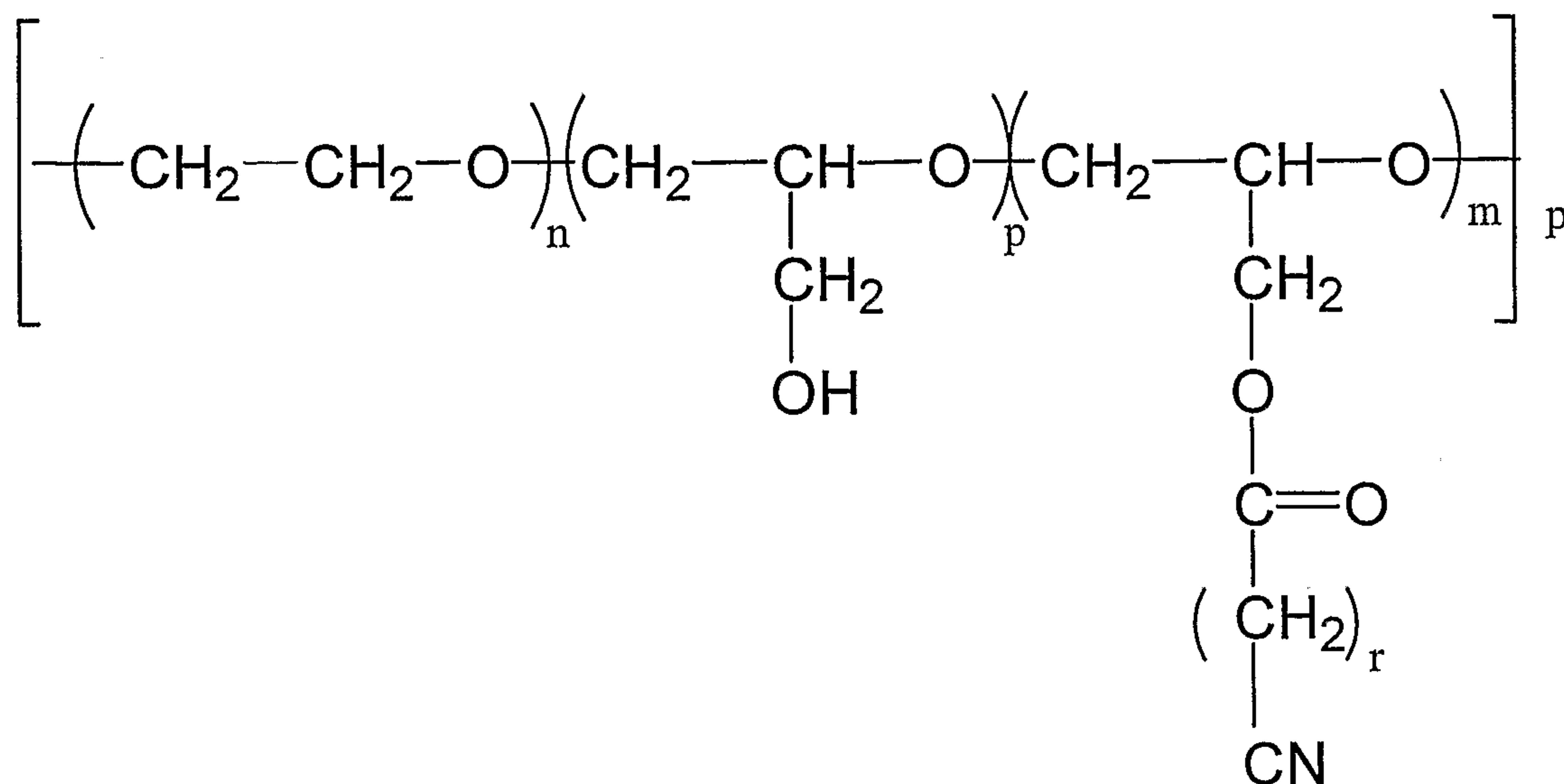
On prépare un terpolymère B en traitant le polymère P1 par de l'hydruure de lithium LiH de manière à transformer 80% de groupes alcools en alcoolate de lithium $-O^-Li^+$, puis on
10 ajoute une quantité stoechiométrique par rapport aux fonctions alcoolates de 2-chloroacétonitrile $ClCH_2CN$.

Terpolymère B



On prépare un terpolymère C en estérifiant une partie
15 des groupes CH_2OH du polymère P1 par un acide cyanoalcanoïque répondant à la formule générale $CN-(CH_2)_n-COOH$.

Terpolymère C



Une co-réticulation peut être obtenue en mélangeant dans le dichlorométhane du terpolymère A et du terpolymère B
 5 ou C dans un rapport en poids de 1/1, puis en ajoutant en quantité stoechiométrique de fonctions diisocyanates par rapport aux fonctions OH un diisocyanate HMDI en présence de dilaurate de dibutylétain comme catalyseur. La solution ainsi obtenue est ensuite coulée sur une surface téflonée déli-
 10 mitée par un anneau en verre, le dichlorométhane est évaporé et on laisse la réticulation s'effectuer pendant 48 heures.

Un réseau interpénétré peut être obtenu en réticulant comme précédemment le terpolymère A par une quantité stoechiométrique de fonctions diisocyanate du HMDI en présence
 15 du catalyseur. Après réticulation, on gonfle la membrane réticulée par une solution de terpolymère B ou C, de HMDI et de catalyseur dans le dichlorométhane. Après évaporation du solvant, on laisse la membrane réticuler à température ambiante pendant 72 heures.

20 Un réseau semi-interpénétré peut être obtenu en réticulant comme précédemment le terpolymère A par une quantité stoechiométrique de HMDI en présence du catalyseur. Après réticulation on gonfle la membrane réticulée par une solution du terpolymère B ou C dans le dichlorométhane.
 25 Après évaporation du solvant on obtient un réseau semi-interpénétré.

Un copolymère selon l'invention est particulièrement utile pour l'élaboration d'un matériau à conduction ionique.

Un matériau à conduction ionique selon l'invention est constitué par au moins un copolymère selon l'invention, ou
 5 par un matériau obtenu par réticulation d'un tel copolymère. Dans un tel matériau, les groupements ioniques $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ confèrent une conduction cationique. La conduction dépend du rapport O/Li, dans lequel O représente le nombre d'atomes d'oxygène solvatants et Li représente le nombre d'atomes de
 10 Li. Le nombre d'atomes d'oxygène solvatants se définit par rapport au copolymère constituant le matériau à conduction ionique, directement ou après réticulation ; il s'agit du nombre d'atomes d'oxygène fournis par la chaîne constituée par les groupes $-\text{O}-\text{C}-\text{C}-$ apportés par les unités U(R), les
 15 unités U(Li) et les éventuelles unités (UR'). Les atomes de Li sont apportés par les unités U(Li). Autrement dit,

$$\frac{O}{Li} = \frac{N(R) + N(Li) + N(R')}{N(Li)}$$

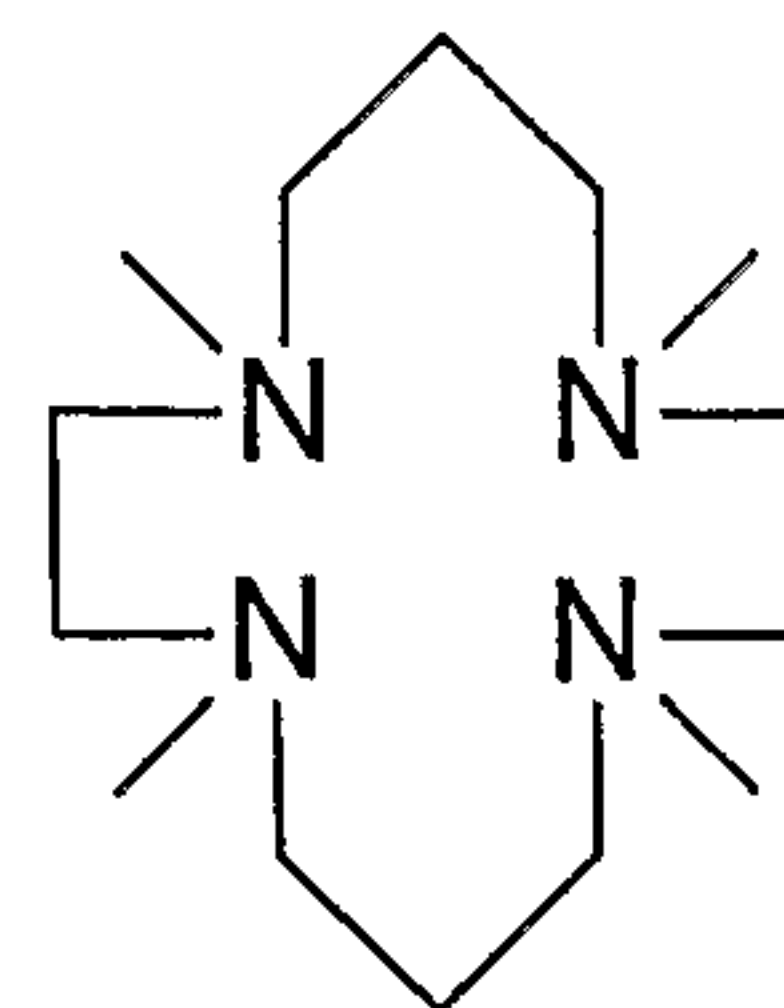
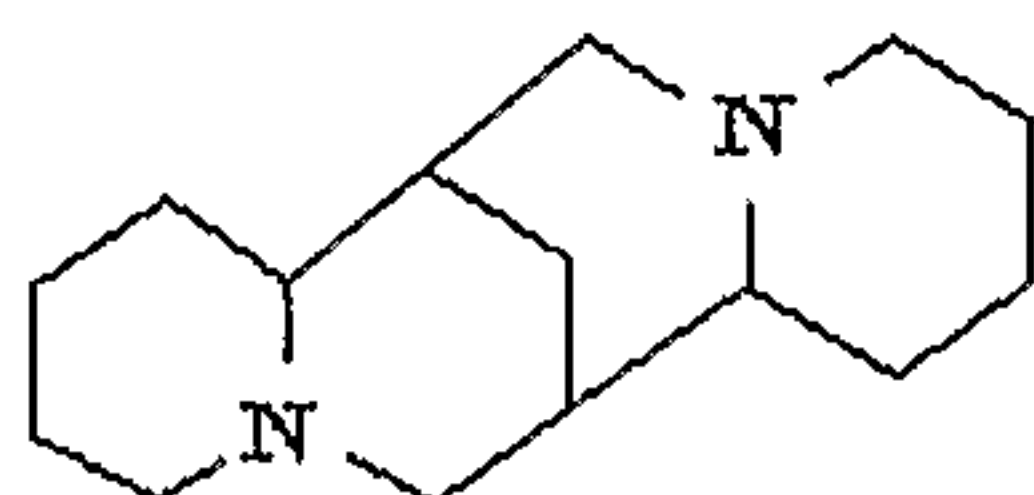
Lorsque le rapport O/Li est inférieur à 40, le matériau présente une conductivité ionique suffisante pour être uti-
 20 lisé comme matériau à conduction ionique, avec ou sans addition d'un sel de lithium classique. Ce résultat est obtenu lorsque la proportion N(Li) d'unité U(Li) est telle que $N(Li) \geq 2,5\%$ par rapport au nombre total d'unités récurrentes dans le copolymère avant une réticulation éventuelle.

25 , Lorsque le rapport O/Li du copolymère est supérieur à 40, c'est-à-dire lorsque $N(Li) < 2,5\%$, il est préférable d'ajouter un sel de lithium pour former le matériau à conduction ionique. Ledit sel de lithium peut être choisi parmi les sels classiquement utilisés dans les matériaux à
 30 conduction ionique pour des dispositifs électrochimiques fonctionnant par échange d'ions lithium. A titre d'exemple, on peut citer $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ (LiTFSI), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CHLi}$ (LiTFSM), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ (LiTTFSM), $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ (TFLi), LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiBOB , LiFSI ou LiI . On peut en outre citer les
 35 composés $(\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{NCO}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{SO}_3\text{Li}$ et $(\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{NCO}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{SO}_3\text{Li}$, dont la préparation est décrite par

(X. Ollivrin, et al., [Electrochimica Acta, 48, 14-16, 1961-69, (2003)]. La quantité de sel de lithium ajoutée est telle que le rapport O/Li_t soit inférieur à 40, Li_t représentant le nombre total d'atomes de Li apportés par les unités $U(Li)$ et 5 par le sel.

Il est noté que, pour un matériau selon l'invention ayant un rapport O/Li donné, la conductivité est améliorée par la présence de groupements R' du type polaire, du fait que les groupements polaires favorisent la dissociation du 10 groupement ionique sulfate de lithium $-O-SO_3^-, Li^+$ et le cas échéant la dissociation du sel de lithium ajouté, ce qui augmente la concentration effective en ions Li^+ . Un effet sur la conductivité peut être obtenu à partir de 5% en moles d'unités $U(R')$ dans lesquelles R' est un groupe polaire.

15 Lorsqu'un matériau à conduction ionique est un matériau constitué par un copolymère selon l'invention ou un matériau obtenu par réticulation d'un copolymère selon l'invention, sa conductivité peut en outre être améliorée par addition d'un composé ayant un fort pouvoir de complexation vis à vis 20 du cation lithium, tel qu'un éther-couronne ou une polyamine. A titre d'exemple, on peut citer la spartéine et le tétraaza-cyclotétradécane (TMTAC) qui répondent respectivement aux formules



Un matériau à conduction ionique selon l'invention peut 25 contenir en outre un agent plastifiant, choisi par exemple parmi les solvants liquides polaires aprotiques, la quantité de solvant liquide compatible avec une utilisation à une température de $100^\circ C$ étant inférieure à 30% en poids, de préférence compris entre 5% et 10% en poids par rapport à la 30 masse totale du matériau. A titre d'exemple, on peut citer le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, la γ -butyrolactone, le diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone,

les tétraalkylsulfamides, les éthers diméthyliques de polyéthylène glycol de masse comprise entre 200 et 2000 g/mole et, d'une manière générale, les dérivés de molécules polaires de faible volatilité. L'un des effets des agents
5 plastifiants est de diminuer la viscosité du copolymère, ce qui favorise la mobilité des ions, et par conséquent la conductivité ionique.

Un matériau à conduction ionique constitué par un copolymère réticulé peut aussi être gélifié par un solvant
10 ou un mélange de solvants, choisi par exemple parmi les solvants liquides polaires aprotiques, la quantité de solvant liquide étant inférieure à 85% en poids, de préférence compris entre 70% et 80% en poids par rapport à la masse totale du matériau. A titre d'exemple, on peut citer le
15 carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, les dialkylcarbonates, la γ -butyrolactone, le diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone, les tétraalkylsulfamides, le diméthoxyéthane et le dioxolane.

Un matériau à conduction ionique contenant un copolymère
20 re selon l'invention est généralement utilisé sous forme de film lorsqu'il est destiné à former l'électrolyte d'un dispositif électrochimique. Il doit donc présenter une tenue mécanique suffisante. Un copolymère selon l'invention qui a une masse molaire supérieure à 100 000 g/mole répond à ce
25 critère et peut être utilisé tel quel pour constituer le matériau à conduction ionique.

Lorsque l'on utilise, pour élaborer un film de matériau à conduction ionique, un copolymère selon l'invention dont la masse molaire est inférieure à 100 000 g/mole, le maté-
30 riau à conduction ionique contient de préférence une charge destinée à améliorer la tenue mécanique. Dans ce cas, les proportions respectives des différentes unités récurrentes sont choisies de manière à privilégier le rapport O/Li du polymère en vue de favoriser la conduction ionique. La
35 charge peut être une silice (par exemple la silice grade Batterie commercialisée par la société Degussa), une alumine, un oxyde de titane, ou un renfort cellulosique

constitué par des whiskers ou des microfibrilles de cellulose tels que décrits par exemple dans FR-2 841 255.

Lorsque l'on utilise pour élaborer un film de matériau à conduction ionique un copolymère selon l'invention qui possède des unités récurrentes portant des groupes réticulables, ledit copolymère peut être utilisé sous forme réticulée ou non réticulée. Lorsque la masse molaire du copolymère est inférieure à 100 000 g/mole, il est recommandé d'utiliser ledit copolymère sous forme réticulée et/ou de lui ajouter, comme indiqué précédemment, une charge destinée à renforcer la tenue mécanique. Lorsque le matériau à conduction ionique est obtenu par réticulation d'un copolymère ayant un taux de groupes réticulables $N(R')$ entre 2 et 30%, sa tenue mécanique est suffisante et rend facultative l'addition d'une charge.

Un matériau à conduction ionique selon l'invention peut être obtenu sous forme d'un film. Dans un mode de réalisation, le film est obtenu par coulée / évaporation. Le procédé consiste dans ce cas à préparer une solution des différents constituants du matériau dans un solvant, à dégazer la solution obtenue, puis à la couler sur un substrat, et à laisser le film sécher par évaporation du solvant. Comme solvant, on peut utiliser un solvant volatil tel que par exemple l'acétonitrile, le méthanol, l'acétone, le diméthylformamide ou le dichlorométhane.

Dans un autre mode de réalisation, un mélange à sec des différents constituants du matériau est soumis à une extrusion.

Lorsqu'un matériau contenant un copolymère sous forme réticulée est recherché, la réticulation doit être effectuée après la formation du film.

Un matériau à conduction ionique selon la présente invention peut être utilisé sous forme de film comme électrolyte dans divers dispositifs électrochimiques qui fonctionnent par déplacement d'ions Li^+ entre deux électrodes à travers un électrolyte. Le copolymère peut en outre être utilisé comme liant conducteur pour le matériau constituant

l'une des électrodes d'un dispositif électrochimique ou les deux électrodes.

Parmi les dispositifs électrochimiques concernés, on peut citer les batteries rechargeables ou non, les systèmes
5 électrochromes, les systèmes de modulation de la lumière et les super condensateurs.

Une batterie selon l'invention comprend une électrode négative et une électrode positive séparées par un électrolyte solide polymère, l'électrolyte comprenant un matériau à
10 conduction ionique selon la présente invention. De préférence, on utilise un matériau réticulé obtenu à partir d'un copolymère selon l'invention qui comprend des unités U(R') dans lesquelles R' est un groupe polaire. L'électrode positive est constituée par une matière active d'électrode posi-
15 tive. Elle peut contenir en outre un copolymère selon la présente invention comme liant conducteur. Elle peut contenir en outre un matériau conférant une conduction électronique. Dans une batterie rechargeable au lithium, l'anode est constituée par un film de lithium métallique, d'un alliage
20 de lithium ou d'un composé intermétallique de lithium. Dans une batterie de type lithium-ion, l'électrode négative est constituée par un matériau capable d'insérer de manière réversible des ions lithium tel que le graphite par exemple.

Un système électrochrome selon l'invention comprend une
25 électrode transparente et une électrode constituée par une matière active dont la couleur varie avec le degré d'oxydation, les deux électrodes étant séparées par un électrolyte conducteur constitué par un matériau à conduction ionique selon la présente invention. L'électrode transparente peut
30 être constituée par exemple par un oxyde d'indium et d'étain (ITO) ou un fluoroxyde d'étain (FTO). L'autre électrode change de couleur lorsque des ions Li^+ s'insèrent dans la matière active qui peut être par exemple l'oxyde de tungstène WO_3 .

35 Un super condensateur comprend deux électrodes à base de carbone séparées par un électrolyte. Selon la présente invention, l'électrolyte est constitué par un matériau à conduction ionique comprenant un copolymère selon la pré-

sente invention sous forme réticulée, plastifié par addition d'un ou plusieurs solvants organiques. L'acétonitrile peut être utilisé par exemple comme solvant plastifiant. L'utilisation dans l'électrolyte d'un copolymère réticulé à fonction sulfate selon la présente invention permet, par addition d'un sel libre, de moduler le transport cationique et de s'affranchir de l'utilisation d'un séparateur qui est nécessaire dans le cas des électrolytes liquides.

Un copolymère selon la présente invention peut en outre être utilisé pour l'élaboration de membranes sélectives ou de membranes de référence dans les capteurs à membrane, par exemple pour doser les ions lithium présents dans une solution. Il est préférable d'utiliser pour l'élaboration de membranes, un matériau selon l'invention dans lequel le rapport O/Li est entre 10 et 30.

Une autre des réalisations de l'invention concerne une membrane sélective constituée par un film d'un copolymère tel que défini ci-dessus, dans lequel le rapport O/Li est entre 10 et 30.

Une autre des réalisations de l'invention concerne une membrane de référence pour capteur à membranes, constituée par un film d'un copolymère tel que défini ci-dessus, dans lequel le rapport O/Li est entre 10 et 30.

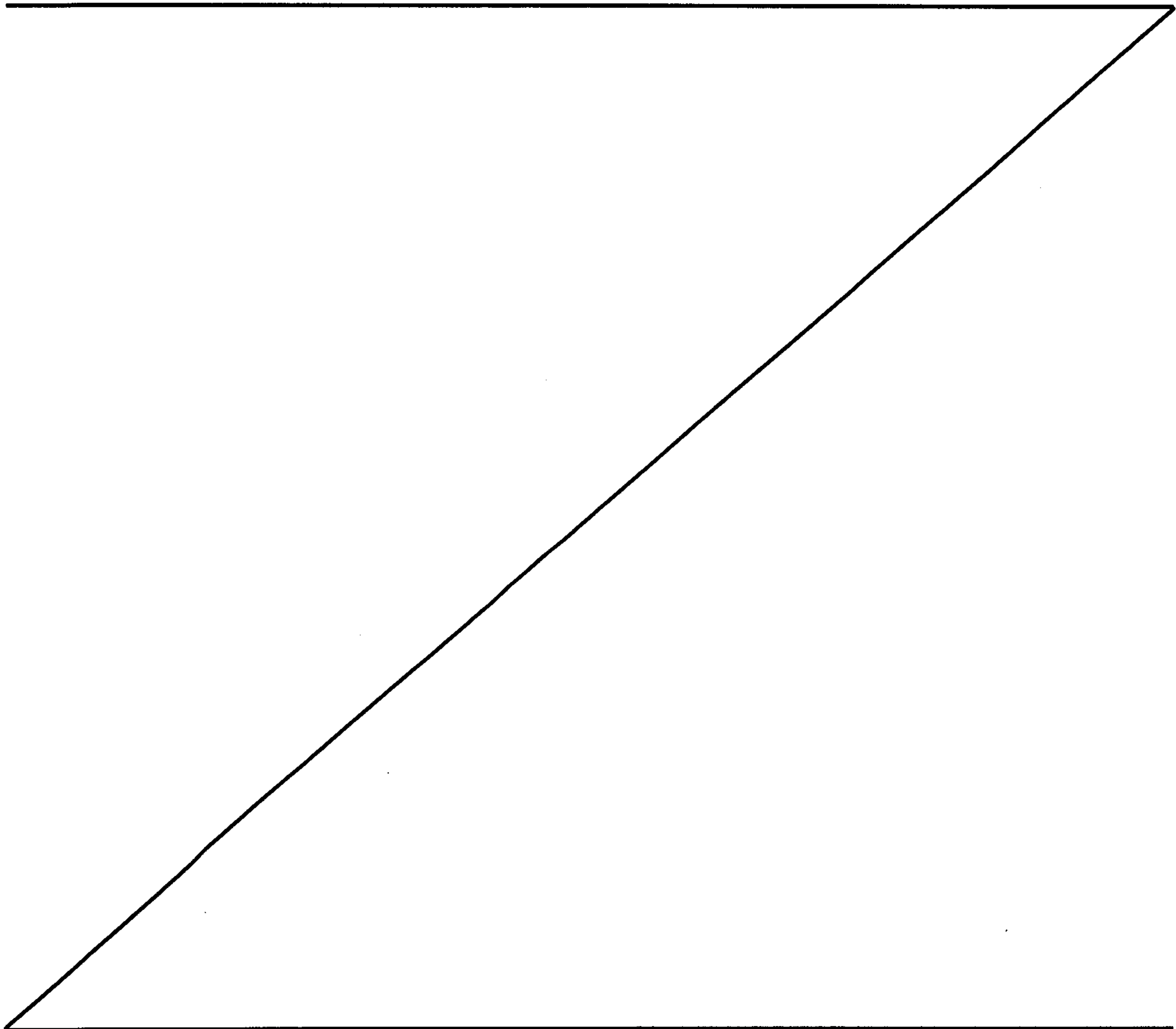
Un copolymère statistique selon l'invention désigné ci-après par CP[U(R), U(Li), U(OH)] et constitué par des unités U(R), des unités U(Li) et éventuellement des unités U(R') dans lesquelles le substituant R' est OH, [désignées ci-après par unités U(OH)], peut être obtenu par un procédé comprenant les étapes suivantes :

1. préparation d'un copolymère CP[U(R), U(EP)] constitué par des unités U(R) et des unités U(EP), les unités U(EP) étant des unités $-O-CH_2-CH(-CH_2Cl)-$;
2. transformation des groupes $-CH_2Cl$ des unités U(EP) du copolymère CP[U(R), U(EP)] en groupes $-CH_2OH$;

18a

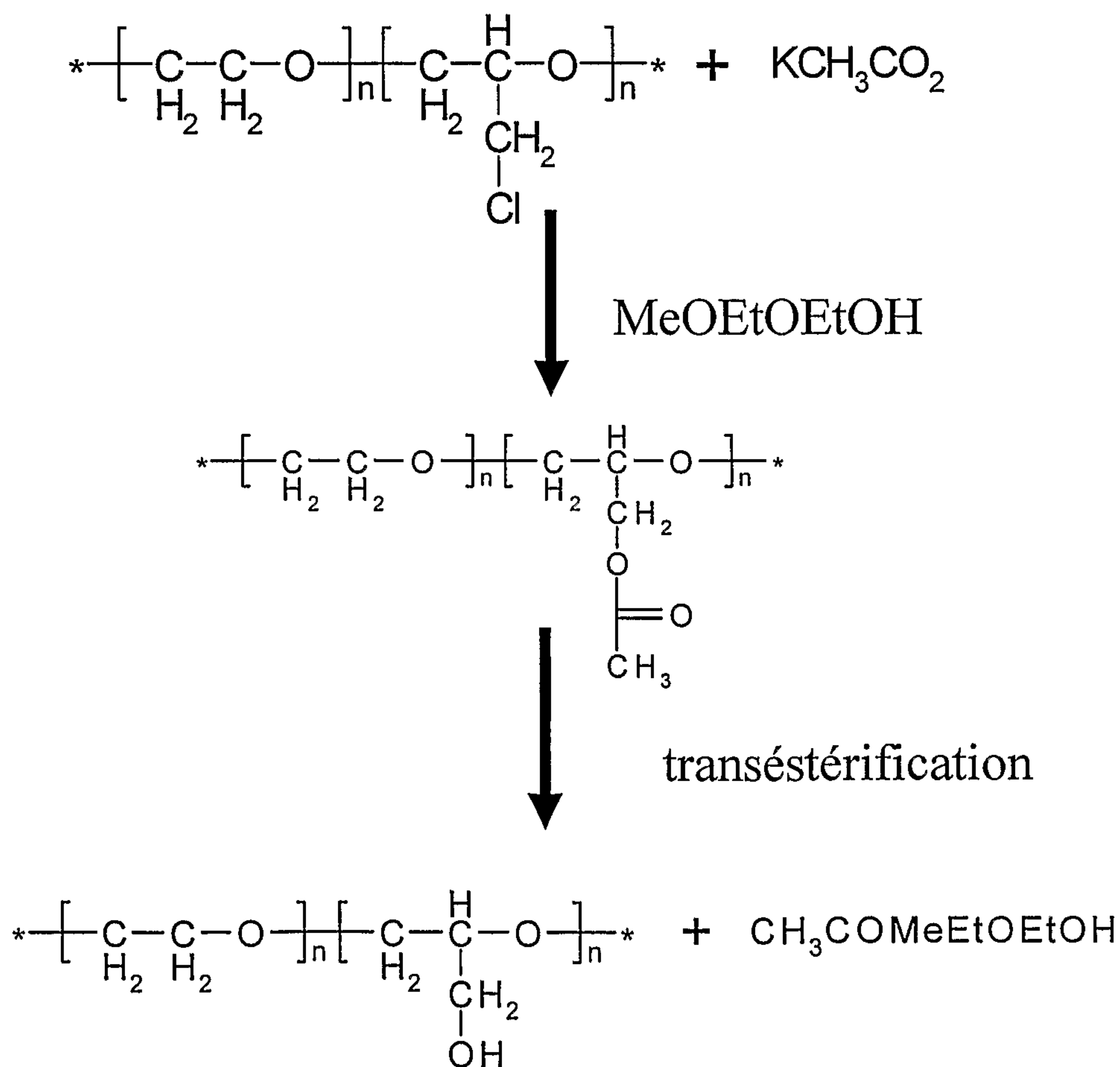
3. transformation d'au moins une partie des groupes $\text{-CH}_2\text{OH}$ en groupes $\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3\text{Li}$.

La préparation du copolymère CP[U(R), U(EP)] est effectuée par copolymérisation d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène et d'épichlorhydrine, selon un procédé décrit notamment par J. Furukawa, S. Akutsu, T. Saegusa, [Macromol. Chem. 81, 100 (1965)], ledit procédé mettant en œuvre le complexe FeCl_3 - oxyde de propylène - d-bornyl-éthyl-éther pour la copolymérisation d'oxyde de propylène et d'épichlorhydrine . Elle est effectuée avantageusement en solution dans le toluène, en présence d'un amorceur de polymérisation



du type Vandenberg, choisi par exemple parmi les composés du type trialkylaluminium et le diéthylmalonate.

La transformation des groupes $-\text{CH}_2\text{Cl}$ peut être effectuée selon un procédé décrit par H.L. COHEN [Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition vol. 13, 1993-2000 (1975)]. Ledit procédé consiste à faire réagir le copolymère CP[U(R), U(EP)] avec l'acétate de potassium dans le méthoxy-éthoxyéthanol. Le copolymère est dissous dans le solvant à 100°C sous un balayage d'argon. L'acétate de potassium est ajouté en excès (3 fois par rapport à la stoechiométrie) dans le mélange qui est porté à 175°C et maintenu à cette température pendant 6 heures. Après retour à la température ambiante, le copolymère est précipité dans l'éther et séché sous vide. Le schéma réactionnel est indiqué ci-après.

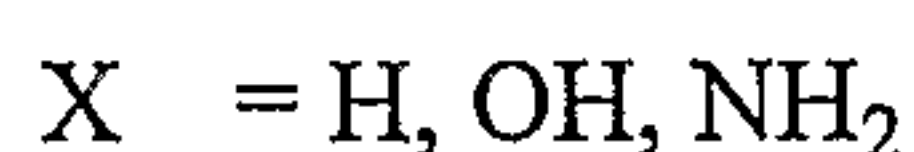
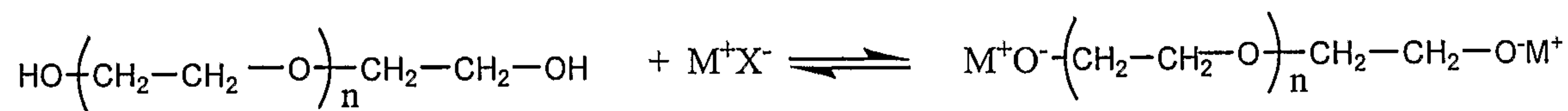


Selon un autre mode de réalisation, un copolymère à blocs selon l'invention, désigné ci-après par CP[U(H), U(Li), U(OH)] et constitué par des unités U(R) dans les-

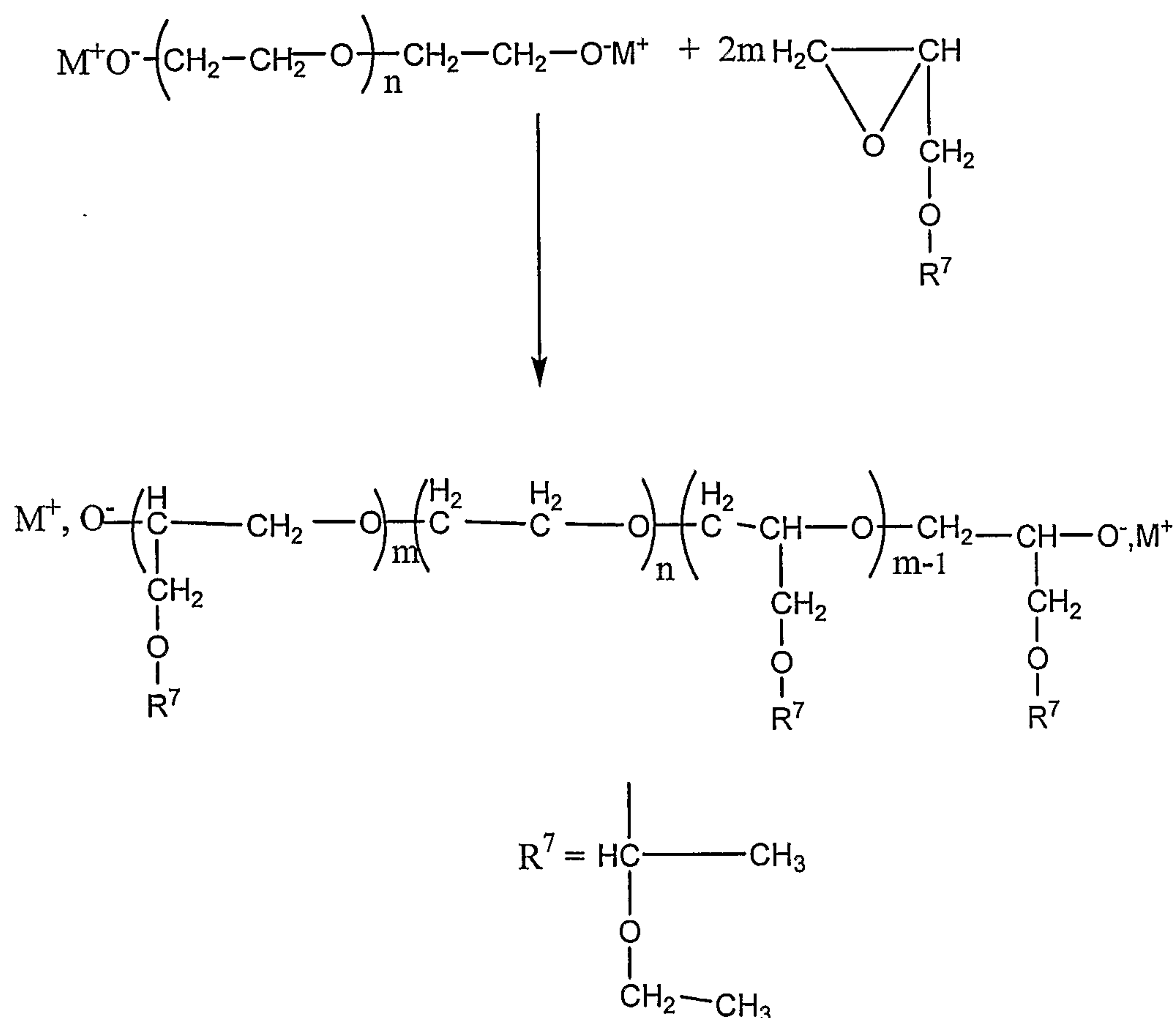
quelles R est H et qui sont désignées par U(H), des unités U(Li) telles que définies précédemment, et éventuellement des unités U(OH) telles que définies précédemment, peut être obtenu par un procédé comprenant les étapes suivantes :

- 5 1. préparation d'un poly(oxyde d'éthylène) à extrémités réactives $-O^-M^+$;
2. préparation d'un copolymère à bloc poly(oxyde d'éthylène-co-glycidolP), par réaction du poly(oxyde d'éthylène) à extrémités réactives $-O^-M^+$ avec un glycidol
10 protégé (désigné par glycidolP), M^+ étant un ion de métal alcalin ;
3. déprotection des substituants latéraux des unités récurrentes provenant du glycidol protégé, pour transformer lesdits substituants latéraux en substituants $-CH_2OH$.
- 15 4. transformation d'au moins une partie des groupes $-CH_2OH$ en groupes $-CH_2-O-SO_3Li$.

La préparation du poly(oxyde d'éthylène) à extrémités réactives $-O^-M^+$ peut être effectuée par réaction d'un poly(oxyde d'éthylène) avec MOH selon le schéma réactionnel
20 suivant :



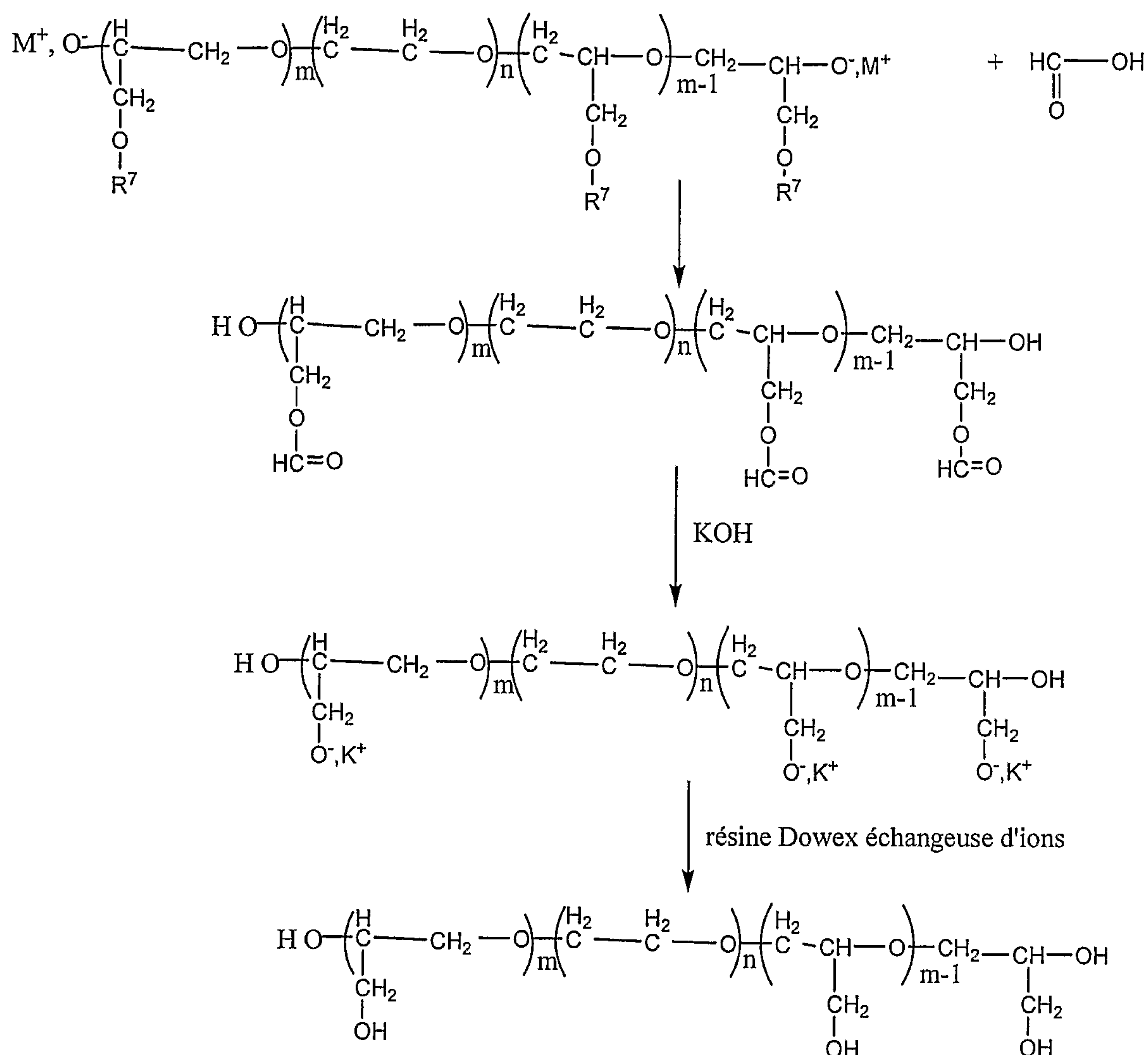
La préparation du copolymère à bloc poly(oxyde d'éthylène-co-glycidolP) peut être effectuée par réaction du poly(oxyde d'éthylène) à extrémités réactives $-O^-M^+$ avec un
25 glycidol protégé, selon le schéma réactionnel suivant :



Le glycidol protégé peut être obtenu par exemple en faisant réagir du glycidol avec un éthylvinyléther, en présence d'acide p-toluène sulfonique.

La déprotection des substituants latéraux des unités récurrentes provenant du glycidol protégé peut être effectuée par une succession d'étapes consistant à :

- 10 - faire réagir le copolymère poly(oxyde d'éthylène-co-glycidolP) avec l'acide formique pour transformer les groupes terminaux $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ des substituants latéraux, ainsi les groupes $-\text{O}^-\text{M}^+$ des extrémités de la chaîne principale en groupes $\text{O}=\text{CH}-\text{O}-$;
- 15 - faire réagir le copolymère obtenu avec $\text{KOH}(2\text{N})$ pour transformer les groupes terminaux $\text{O}=\text{CH}-\text{O}-$ en groupes $-\text{O}^-\text{K}^+$;
 - remplacer l'ion K^+ par un H^+ sur une résine échangeuse d'ions ;
- 20 ladite succession d'étapes pouvant être représentée par le schéma réactionnel suivant

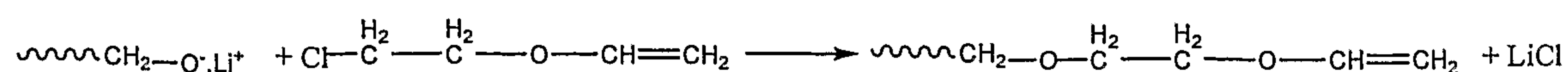
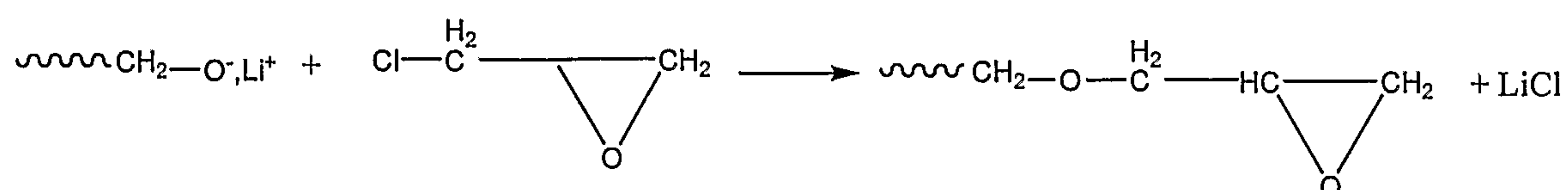


Dans les deux modes de réalisation décrits ci-dessus
 [préparation d'un copolymère statistique à partir d'oxyde
 d'éthylène ou de propylène et d'épichlorhydrine, et prépara-
 5 tion d'un copolymère à blocs à partir d'un poly(oxyde
 d'éthylène) et de glycidol], la transformation des groupes
 -CH₂OH en groupes -CH₂-O-SO₃Li est effectuée en deux étapes.
 Au cours d'une première étape, on estérifie le groupe OH par
 addition de chlorosulfonate de triméthylsilyle (CH₃)₃Si-SO₃Cl
 10 en milieu anhydre et sous un balayage de gaz neutre. On
 obtient ainsi le polymère sous forme d'ester-sulfate silylé
 portant des groupes latéraux -CH₂-O-SO₃-Si(CH₃)₃. Au cours de
 la seconde étape, on génère les groupes sulfate de lithium. -
 CH₂-O-SO₃-Li par traitement des groupes ester silylés par
 15 Li-OH.

Pour la 1^{ère} étape, on choisit un solvant insensible ou peu sensible aux acides, par exemple un solvant chloré tel que le dichlorométhane. Il est préférable d'ajouter lentement le chlorosulfonate de triméthylsilyle au copolymère en raison du caractère fortement exothermique de la réaction. On utilise un léger excès de chlorosulfonate de triméthylsilyle pour tenir compte des traces d'eau. Pour la 2^{ème} étape, on utilise de l'eau distillée comme solvant. La neutralisation est effectuée par addition de LiOH (par exemple sous forme d'une solution aqueuse 1M), en contrôlant le dosage acide-base à l'aide d'un pH-mètre. Après neutralisation, l'eau est évaporée et l'on ajoute de l'acétonitrile qui dissout le polymère lithié, et dans lequel les impuretés minérales (LiCl, LiOH, LiSO₄) sont insolubles et elles peuvent donc être éliminées par filtration.

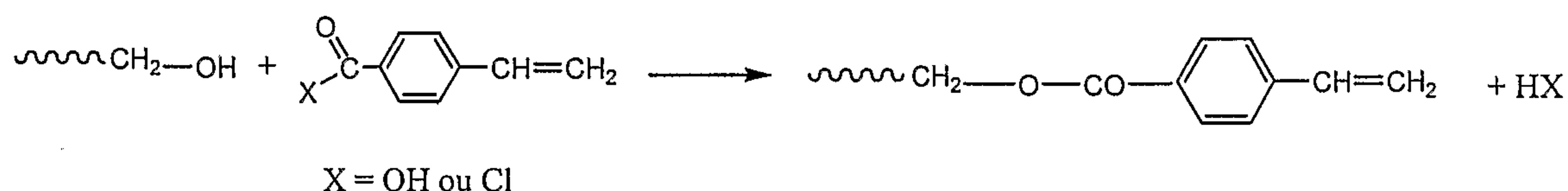
Lorsque le copolymère visé contient uniquement des unités U(R) ou U(H) et des unités U(Li), on utilise les réactifs en quantité suffisante pour transformer la totalité des groupes -CH₂OH en groupes -CH₂-O-SO₃Li. L'utilisation d'une quantité sous-stoechiométrique de réactif permet de conserver des groupes -CH₂OH, qui peuvent rester tels quels dans le copolymère, ou par l'intermédiaire desquels des groupes R' différents peuvent être fixés sur la chaîne principale du copolymère.

Pour obtenir un copolymère dans lequel R' est un groupe époxy ou un groupe vinyléther, on fait réagir un copolymère dans lequel R' est un groupe OH avec LiH en milieu anhydre pour transformer le groupe -CH₂OH en alcoolate de lithium, puis on fait réagir l'alcoolate ainsi formé respectivement avec l'épichlorhydrine ou avec le chloroéthylvinyl éther pour obtenir un groupe R' final du type époxy ou du type vinyléther. Le schéma réactionnel est le suivant :



Pour obtenir un copolymère dans lequel R' est un groupe acrylate ou méthacrylate, on fait réagir un copolymère dans lequel R' est un groupe OH avec l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique. Dans ce cas on effectue la réaction sous
 5 pression réduite pour éliminer l'eau formée et déplacer ainsi l'équilibre d'estérification, en particulier par distillation azéotropique avec le benzène en utilisant un tube de Dean et Stark. Une alternative consiste à utiliser le chlorure ou l'anhydride de l'acide acrylique ou de
 10 l'acide méthacrylique, éventuellement en présence de pyridine comme catalyseur de la réaction d'estérification.

Pour obtenir un copolymère dans lequel R' est un groupe styryle, on fait réagir un copolymère dans lequel R' est un groupe OH avec LiH pour transformer le groupe -CH₂OH
 15 en alcoolate de lithium, puis on fait réagir avec le chlorométhyl styrène. On peut aussi introduire un groupe styryle en estérifiant le groupe -CH₂OH du polymère par l'acide p-vinylbenzoïque selon le schéma réactionnel suivant :



20 Un copolymère dans lequel le substituant R' est un groupe nitrile peut être obtenu par transformation d'une unité récurrente dans laquelle R' est OH par réaction avec LiOH, suivie de la réaction de l'alcoolate de lithium formé avec le chloroacétonitrile.

25 La présente invention est illustrée par les exemples ci-dessous, auxquels elle ne doit cependant pas être limitée.

Exemple 1

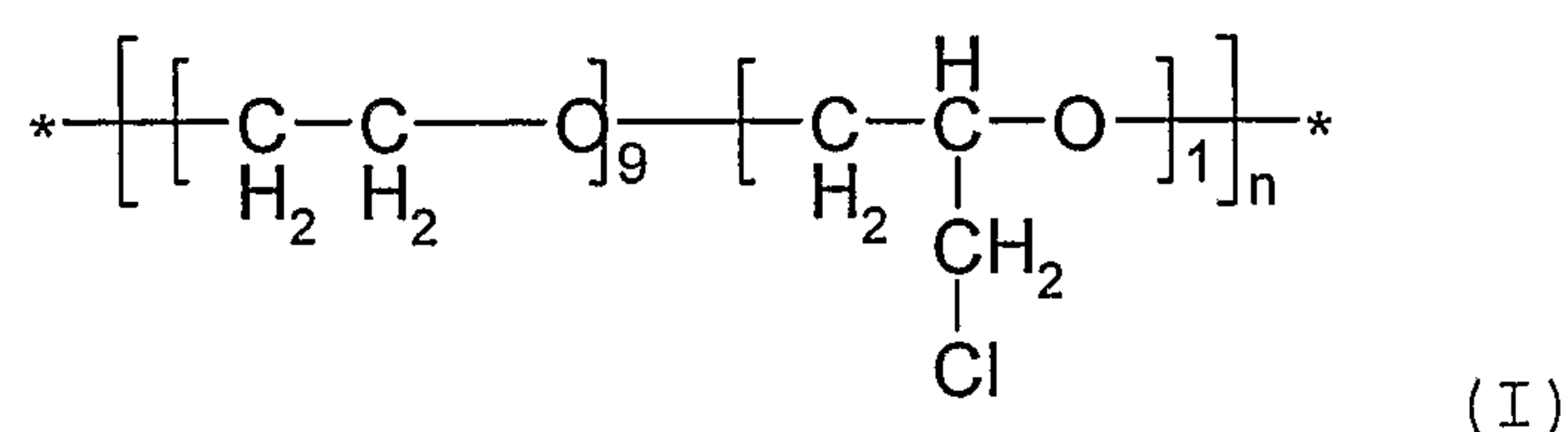
30 Préparation d'un copolymère statistique poly(oxyde d'éthylène-stat-glycidol)

Le procédé mis en œuvre est analogue au procédé décrit par Cohen et al (précité).

Dans un ballon tricol de 500 mL, on a introduit 200 mL de diéthylèneglycol monométhyl éther, puis on a chauffé à

100°C sous balayage d'argon et sous agitation. Ensuite, on a introduit 10 g d'un copolymère poly(oxyde d'éthylène-co-épi-chlorhydrine) dans lequel le nombre de moles de fonctions chlore est égal à 0,02 et qui peut être représenté par la

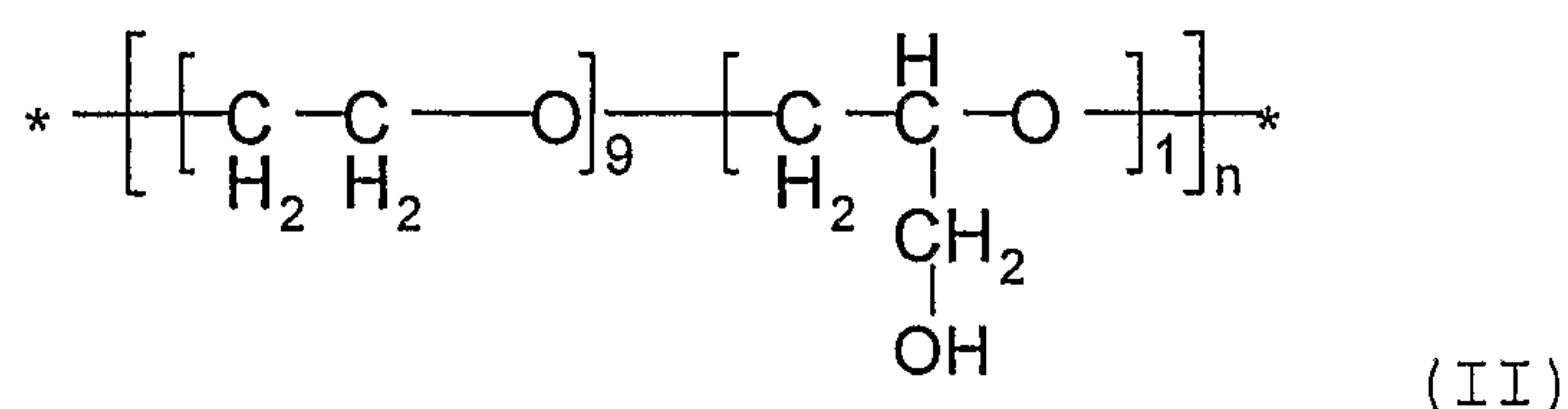
5 formule semi-développée (I) suivante :



Après dissolution du copolymère (I), on a ajouté 5,88 g d'acétate de potassium (0,06 mol), on a porté le milieu réactionnel à 175°C et on a maintenu cette température

10 pendant 6 heures. Ensuite, on a laissé le mélange réactionnel à la température ambiante et on l'a précipité dans l'éther. Le copolymère obtenu a été séparé par filtration et séché sous vide pendant 12 heures à 40°C. Il comprend 90% en

15 nombre d'unités oxyéthylène (correspondant aux unités U(R) de la formule générale, et 10% d'unités U(R') sous forme d'unités U(OH). Il peut être représenté par la formule semi-développée (II) suivante :



Exemple 2

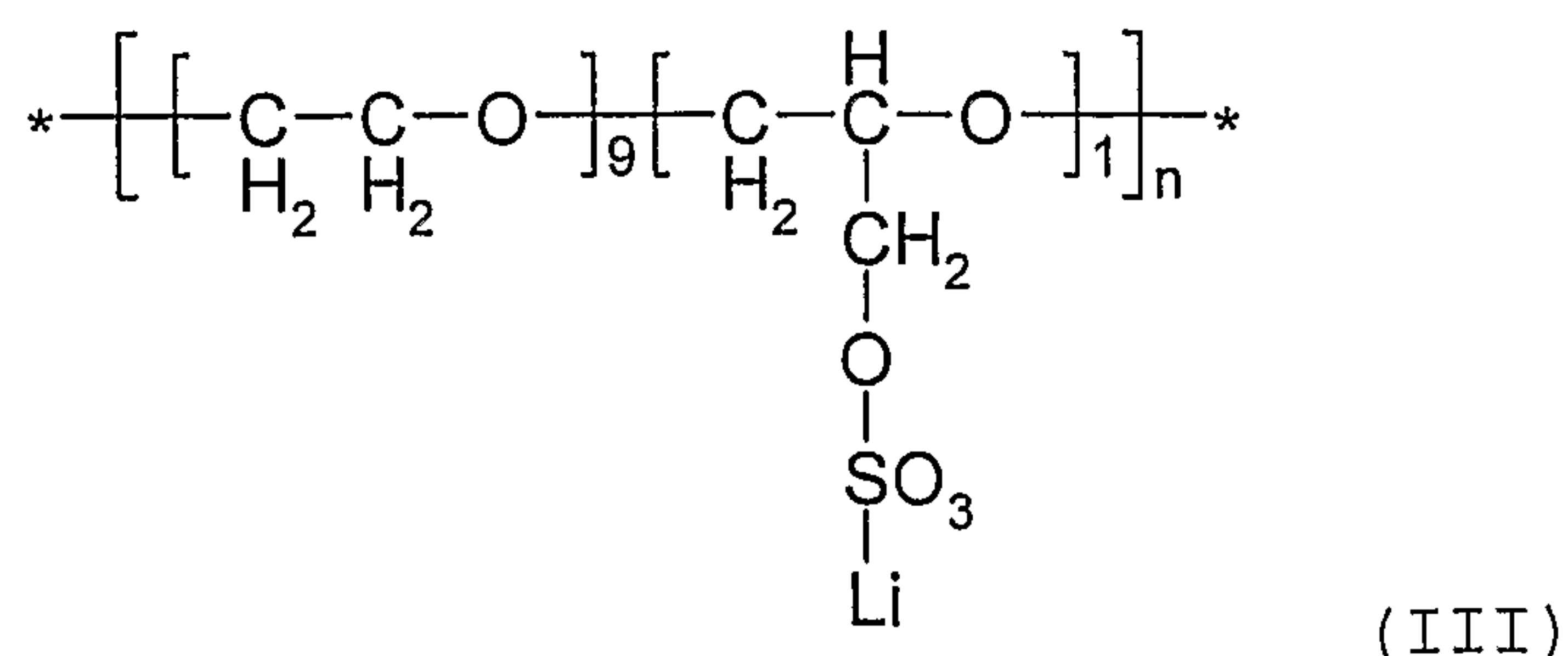
20 Préparation d'un copolymère statistique poly(oxyde d'éthylène-stat-glycidylsulfate de lithium)

Dans un ballon tricol de 500 mL contenant 250 mL de dichlorométhane et 1,93 g de résine Amberlist 21®, on a introduit 3,63 g de copolymère (II) (correspondant à

25 $7,71 \cdot 10^{-3}$ mol de groupes OH. Le ballon a été placé sur un bain de glace et soumis à un balayage d'argon pendant toute la durée de la synthèse.

On a introduit dans une ampoule à brome, 40 mL de dichlorométhane et 1,25 mL de chlorosulfonate de triméthylsilyle (correspondant à un excès de 5% par rapport à la stoechiométrie), puis on a ajouté la solution goutte à goutte dans le ballon tricol. Le mélange a été laissé sous balayage d'argon pendant 1 heure après la fin de l'addition du chlorosulfonate de triméthylsilyle. Ensuite, le solvant a été éliminés sous vide à l'évaporateur rotatif, le résidu a été repris dans 100 mL d'eau distillée, puis la solution obtenue a été neutralisée par addition d'une solution aqueuse de LiOH à 1 mol/L. L'addition de LiOH a été suivie au pH-mètre et arrêtée dès l'obtention d'un pH supérieur à celui de l'eau distillée.

L'eau a ensuite été éliminée sous vide à l'évaporateur rotatif, le résidu a été repris à l'acétonitrile et la solution obtenue a été centrifugée, puis filtrée deux fois sur un filtre en PVDF ayant une porosité moyenne de 1 µm, puis une fois sur un filtre en PVDF ayant une porosité moyenne de 0,45 µm, et une fois sur un filtre en PVDF ayant une porosité moyenne de 0,22 µm. Le copolymère ainsi obtenu a été précipité dans l'éther, puis séché sous vide dans une cellule Büchi à 40°C, et finalement entreposé en boîte à gant sous argon. Le polymère (III) obtenu comprend 90% en nombre d'unités oxyéthylène (correspondant aux unités U(R) de la formule générale, et 10% d'unités U(Li) et il peut être représenté par la formule semi-développée suivante (III) :

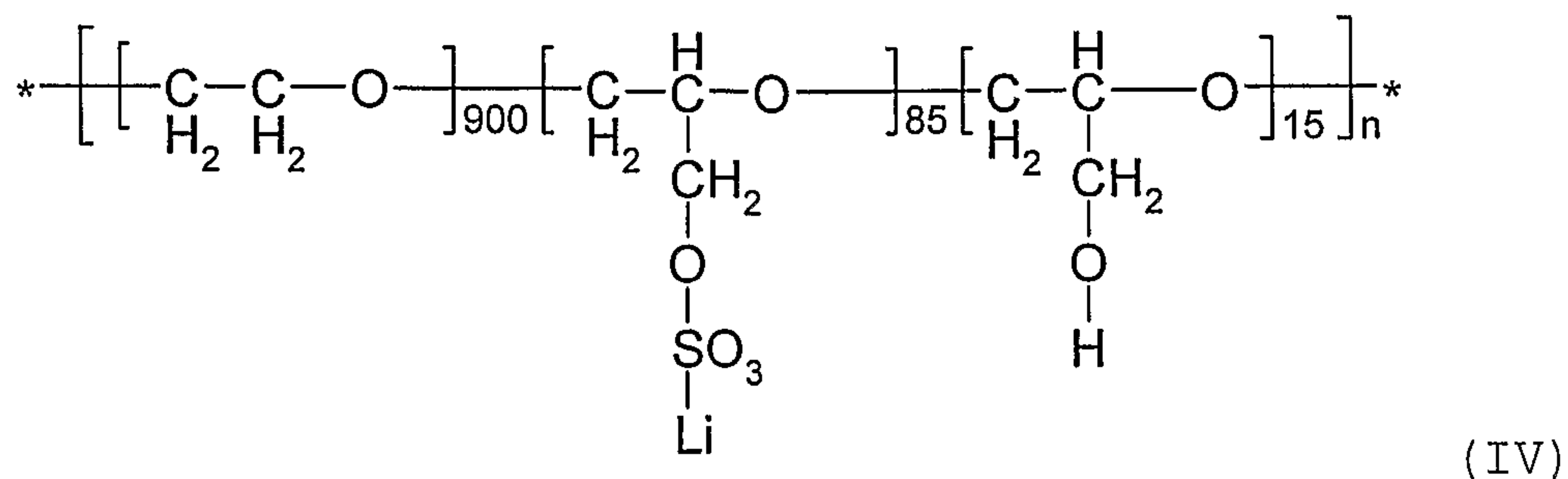


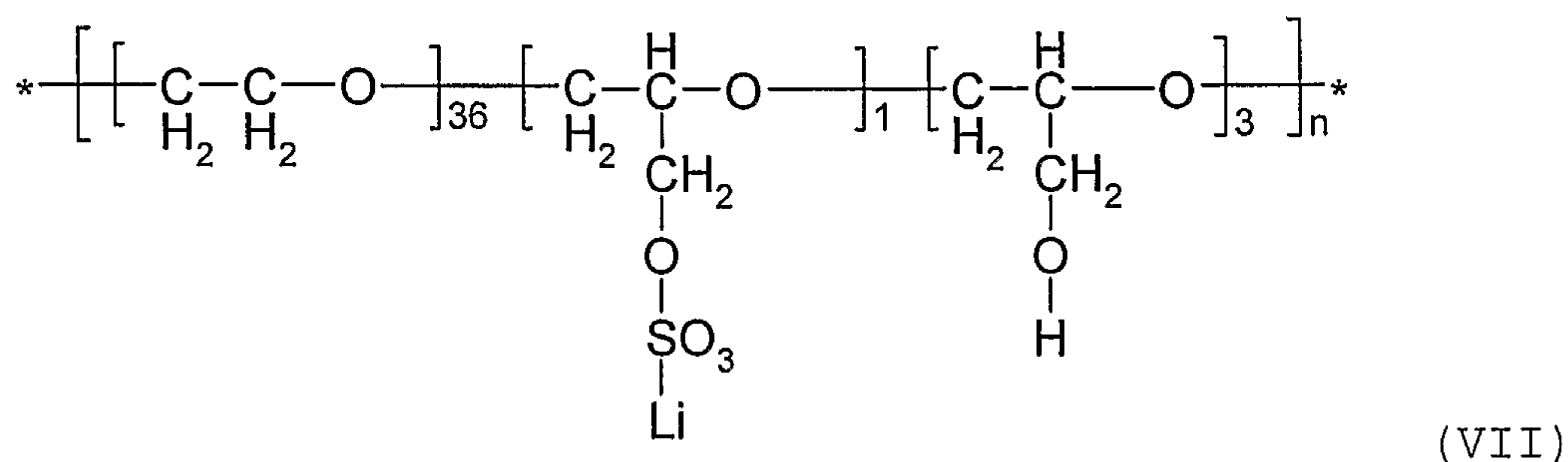
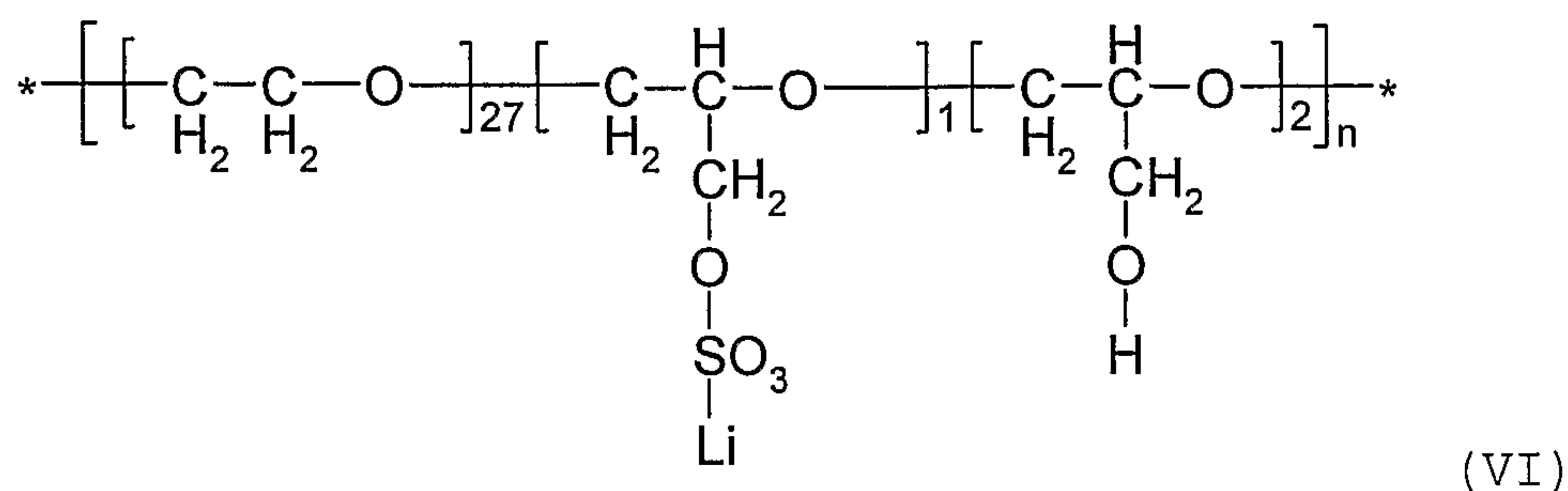
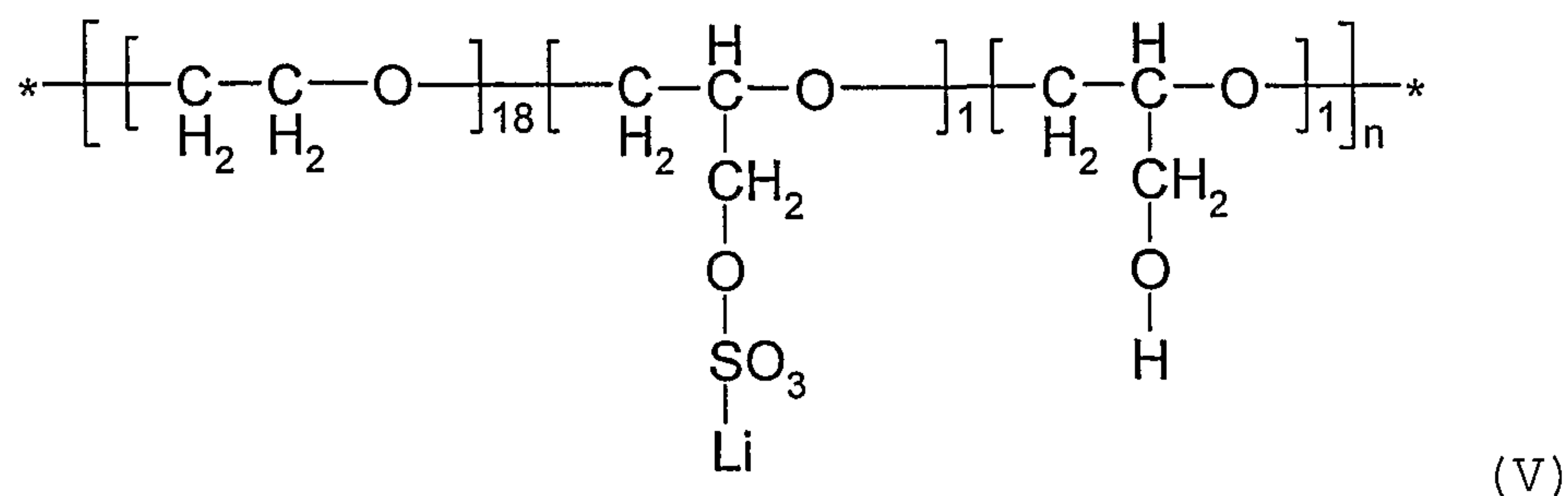
Exemple 3Préparation de copolymères statistiques poly(oxyde d'éthylène-stat-glycidylsulfate de lithium-stat- glycidol

Le mode opératoire de l'exemple 2 a été reproduit à plusieurs reprises en modifiant les quantités respectives de réactifs, de manière à obtenir la transformation d'une partie seulement des unités éthylène glycol en unités éthylèneglycol sulfaté lithié. Les conditions opératoires particulières et les résultats des différents essais sont rassemblés dans le tableau suivant. n_{OH} représente le nombre de mole OH apportée par le copolymère (II), $U(Li)$ représente le pourcentage d'unités $U(Li)$ par rapport au total des unités autres que les unités oxyéthylène, $\%U(OH)$ représente le pourcentage d'unités $U(OH)$ par rapport au total des unités autres que les unités oxyéthylène.

Copolymère (II)		Amberlyst 21	$(CH_3)_3SiSO_3Cl$	Copolymère final		
Masse (g)	n_{OH}	Masse (g)	Volume (mL)	% U(Li)	%U(OH)	formule
3,32	$7,05 \cdot 10^{-3}$	1,76	0.92	85	15	IV
3,28	$6,99 \cdot 10^{-3}$	1,75	0,57	50	50	V
2,32	$4,92 \cdot 10^{-3}$	1,23	0,27	33	67	VI
2,62	$5,56 \cdot 10^{-3}$	1,39	0,21	25	75	VII

Les formules semi-développées des différents copolymères obtenus sont données ci-après.



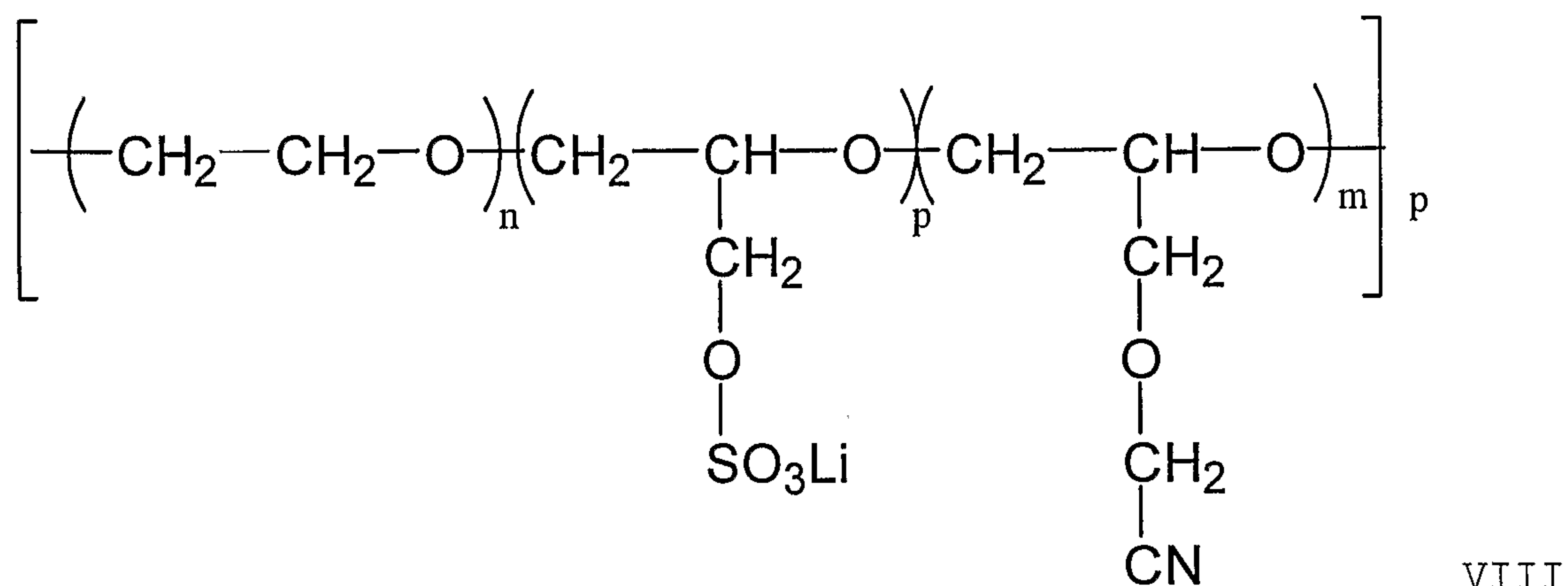


Exemple 4

5 Préparation de copolymères statistiques poly(oxyde d'éthylène-stat-glycidylsulfate de lithium-stat-cyanométhyl-glycidyl-éther)

Dans un ballon de 250 ml, on a introduit 1 g du copolymère VI ($1,35 \cdot 10^{-3}$ mol OH), 0,3 g d'hydroxyde de lithium, 5 ml d'eau et 60 ml de dichlorométhane. Le mélange réactionnel a été chauffé à 60 °C pendant 1 heure, puis une distillation azéotropique du dichlorométhane et de l'eau a été effectuée. Après élimination totale de l'eau, le mélange réactionnel a été refroidi à la température ambiante sous atmosphère d'argon. On a alors ajouté 0,1 ml de chloroacétonitrile. Après 30 mn, le mélange réactionnel a été porté à 60°C et maintenu à cette température pendant 24 h.

Après refroidissement, la solution obtenue a été centri-
fugée, puis filtrée deux fois sur un filtre en PVDF de
porosité moyenne 1 µm, une fois sur un filtre en PVDF de
porosité moyenne 0,45 µm, et une fois sur un filtre en PVDF
5 de porosité moyenne 0,22 µm, avant d'être précipitée dans
l'éther diéthylique. Le copolymère précipité a été séché
sous vide dans une cellule Büchi à 40°C, et finalement en-
treposé en boîte à gant sous argon. Le polymère (VII) obtenu
comprend 90% en nombre d'unités oxyéthylène (correspondant
10 aux unités U(R) de la formule générale) 3,3% d'unités U(Li)
et 6,6% d'unités U(R') dans lesquelles R' est CN. Il peut
être représenté par la formule semi-développée suivante:



Exemple 5

15 Préparation de copolymères réticulés

Les copolymères IV, V et VI ont été soumis à une
réticulation par réaction des groupes OH avec le 1,6-
diisocyanatohexane (HMDI).

En opérant en boîte à gants sous atmosphère d'argon, on
20 a préparé une solution du copolymère dans le dichloro-
méthane, on a ajouté du dilaurate de dibutylétain comme
catalyseur, puis on a coulé la solution sur une surface de
verre téflonée délimitée par un anneau en verre téflonné.
Après évaporation du dichlorométhane, on a laissé l'ensemble
25 à température ambiante, et la réticulation s'est effectuée
spontanément en 48 heures.

Les conditions spécifiques à chaque copolymère sont
rassemblées dans le tableau suivant.

Copolymère initial		HMDI	Catalyseur	Copolymère réticulé
	Masse (g)	Masse (g)	Masse (g)	
IV	0,738	0,017	$6,4 \cdot 10^{-3}$	IV-R
V	0,6492	0,053	0,01993	V-R
VI	0,3735	0,0419	0,0157	VI-R

Le taux d'insolubles des matériaux obtenus par réticulation des copolymères IV à VI a été déterminé et comparé à celui du matériau obtenu par réticulation du copolymère II et du copolymère III. Les copolymères non
5 réticulés sont solubles dans le dichlorométhane. La détermination du taux d'insolubles a été effectuée selon le mode opératoire suivant. Une masse m_i du copolymère réticulé sous forme de film a été prélevée et plongée dans le dichlorométhane pendant 12 heures, le film a ensuite été
10 retiré du flacon et placé dans une étuve à 70°C, puis pesé, la masse finale étant désignée par m_f . Le taux d'insolubles est $m_f/m_i \cdot 100$.

La figure 2 représente l'évolution du taux d'insolubles T_x en fonction du pourcentage de fonctions OH réticulées
15 (%OH), qui correspond ici au pourcentage de fonctions réticulables, compte tenu de la quantité de HMDI introduite lors de la réticulation. Il apparaît que le taux d'insolubles du matériau réticulé augmente avec la proportion de fonctions OH réticulables du copolymère non réticulé. Afin de vérifier
20 l'influence de la proportion des fonctions réticulables, on a déterminé le module d'élasticité des matériaux réticulés obtenus à partir des copolymères IV à VI, et on l'a comparé avec le module du copolymère III (non réticulable puisque n'ayant pas de groupe réticulable). La figure 3 représente
25 l'évolution du module d'élasticité à 100°C (E en Mpa) en fonction du pourcentage de fonctions OH réticulées (%OH). Le module d'élasticité est nul pour le copolymère III non réticulé, et il augmente avec le nombre de fonctions OH réticulées, c'est-à-dire avec le nombre de ponts uréthane.

Exemple 6Mesure de la conductivité ionique

On a mesuré la conductivité ionique de divers matériaux dans une enceinte thermostatée, de 90°C à 20°C tous les 5 10°C. Les figures 4 à 7 représentent l'évolution de la conductivité en fonction de la température, pour chacun des matériaux testés. Sur chacune des figures, la conductivité C (exprimée en S/cm) est portée en ordonnée, et la température est portée en abscisse, sous la forme 1000/T, (en K⁻¹). Le 10 tableau suivant indique le matériau testé, le rapport O/Li dudit matériau, la conductivité à différentes températures et le numéro de la figure donnant l'évolution de la conductivité.

Matériau	% -OH	% SO ₄ Li	O/Li	C à 90°C (S/cm)	C à 60°C (S/cm)	figure
III	0	100	10	1,9.10 ⁻⁵	5,7.10 ⁻⁶	4 ♦
IV	15	85	12	3,7.10 ⁻⁵	1,4.10 ⁻⁵	5 ▲
IV-R	15	85	12	1,8.10 ⁻⁵	5,2.10 ⁻⁶	5 ♦
V	50	50	20	3,9.10 ⁻⁵	1,7.10 ⁻⁵	6 ♦
VI	67	33	30	9,6.10 ⁻⁵	4,2.10 ⁻⁵	7 ▲
VI-R	67	33	30	2,8.10 ⁻⁵	9,5.10 ⁻⁶	7 ♦

Ces résultats montrent que la diminution du nombre de 15 groupements ioniques dans un copolymère, qui entraînerait une diminution de la conductivité ionique du matériau, toutes choses étant égales par ailleurs, est compensée par la présence des groupements polaires OH qui augmente le pouvoir de solvatation vis à vis de l'anion, ce qui a pour 20 effet de favoriser la dissociation des groupes ioniques et d'augmenter ainsi la conductivité. Ils montrent également que la réticulation d'un copolymère diminue la conductivité ionique d'un facteur non négligeable.

Exemple 725 Influence d'un plastifiant sur la conduction ionique

On a déterminé la conduction ionique d'un matériau constitué par un mélange du copolymère III et de polyéthylène glycol diméthyléther de masse molaire 500 (PEG500), dans

lequel le PEG500 représente 10% en masse. La conductivité a été comparée à celle du copolymère III pris isolément.

Les résultats sont représentés sur la figure 8 sur laquelle la courbe matérialisée par les triangles concerne le mélange copolymère III+PEG500, et la courbe matérialisée par les losanges concerne le copolymère III. Il apparaît que l'addition du plastifiant améliore la conductivité. Ce résultat provient du fait que l'addition de plastifiant diminue la viscosité du matériau et favorise la mobilité des ions Li^+ et par conséquent la conductivité.

Exemple 8

Influence d'un complexant sur la conduction ionique

On a déterminé la conduction ionique d'un matériau constitué par un mélange du copolymère III et de spartéine, dans lequel la spartéine représente 29% en masse (rapport 1/1 en mole entre le nombre de fonctions sulfate de lithium et de molécules de spartéine). La conductivité a été comparée à celle du copolymère III utilisé sans complexant.

Les résultats sont représentés sur la figure 9 sur laquelle la courbe matérialisée par les triangles concerne le mélange copolymère III+spartéine, et la courbe matérialisée par les losanges concerne le copolymère III. Il apparaît que l'addition du complexant améliore la conductivité. Ce résultat provient du fait que l'addition de complexant augmente probablement la dissociation du sel et qu'elle diminue aussi probablement la viscosité du matériau. Le caractère plastifiant du complexant utilisé favorise la mobilité des ions Li^+ et par conséquent la conductivité.

Exemple 9

Influence d'un complexant sur la conduction ionique

On a déterminé la conduction ionique d'un matériau constitué par un mélange du copolymère III et de tétraazacyclotétradécane (TMTAC), dans lequel le TMTAC représente 31,5% en masse (rapport 1/1 en mole entre le nombre de fonction sulfate de lithium et de TMTAC). La conductivité a été comparée à celle du copolymère III pris isolément.

Les résultats sont représentés sur la figure 10 sur laquelle la courbe matérialisée par les triangles concerne le mélange copolymère III+TMTAC, et la courbe matérialisée par les losanges concerne le copolymère III. Il apparaît que l'addition du complexant améliore la conductivité. Ce résultat provient du fait que l'addition de complexant augmente probablement la dissociation du sel et qu'elle diminue aussi probablement la viscosité du matériau. Le caractère plastifiant du complexant utilisé favorise la mobilité des ions Li^+ et par conséquent la conductivité.

Exemple 10

Préparation d'un copolymère poly[(oxyde d'éthylène) - bloc - (glycidol - stat - glycidylsulfate de lithium)]

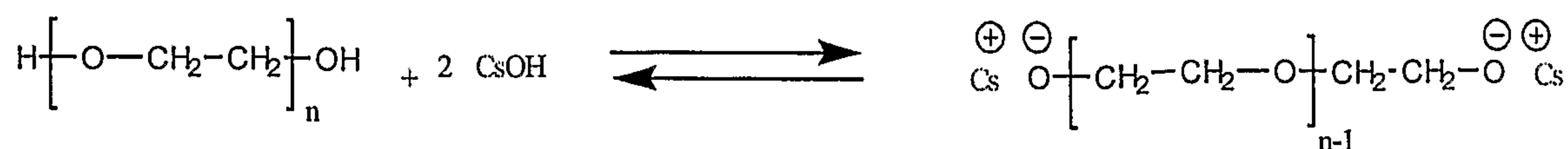
Préparation d'un glycidol protégé

Dans un ballon tricol de 500 ml muni d'une colonne réfrigérée, on a introduit 66,24 ml (74 g, 1 mol) de glycidol, puis 204 ml (144 g, 2,08 moles) d'éthylvinyl éther (EVE). Sous agitation magnétique, on a introduit 1 g (0,058 mol) d'acide p-toluène sulfonique (aPTS), puis on a chauffé à reflux pendant 2 h 40. Après refroidissement, on a neutralisé la solution par $\simeq$ 215 ml d'une solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de sodium. La phase organique a été lavée 2 fois à l'eau distillée puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. L'EVE restant a été éliminé par distillation ($T = 34^\circ\text{C}$, $P = 760$ mm Hg) et le glycidol protégé (glycidolP) a été purifié par distillation sous vide ($T = 50^\circ\text{C}$, $P = 7$ mmHg). Seule la fraction de coeur est conservée, les impuretés restant dans le ballon ou la fraction de tête.

Le produit brut a une couleur orange, puis devient translucide après distillation. On a récupéré 140 g de GLP, soit un rendement proche de 96 %.

Préparation d'un macroamorceur

On a préparé un macroamorceur pour la synthèse d'un copolymère, selon le schéma suivant :



Dans un ballon tricol muni d'une colonne de distillation, on a introduit 100 ml de toluène, 2 g de poly(oxyde d'éthylène) (POE) 4000 ($5 \cdot 10^{-4}$ moles) et 0,149 g (10^{-3} moles) d'hydroxyde de césium. On a fait réagir à 80°C pendant 3 heures sous agitation magnétique. L'eau formée a été éliminée par distillation azéotropique de toluène.

Des macroamorceurs, de différentes masses molaires comprises entre 400 et 10 000 g/mol, ont été synthétisés. Les valeurs de n correspondantes sont indiquées dans le tableau ci-après.

Synthèse d'un copolymère à blocs

Les macroamorceurs tels que préparés ci-dessus ont été utilisés pour synthétiser des copolymères à blocs poly(oxyde d'éthylène-bloc-polyglycidolP) désignés par B1 à B8 comportant différents nombres n d'unités oxyéthylène et différents nombres m d'unités glycidolP. Les copolymères sont identifiés dans le tableau ci-dessous. "Unité glycidolP" désigne l'unité correspondant à l'ouverture du glycidol protégé.

copolym.	n	m
B1	8,7	15
B2	8,7	100
B3	45	100
B4	45	100
B5	90,5	166
B6	90,5	50
B7	90,5	100
B8	56,8	100

Dans un ballon de 250 ml muni d'une colonne de distillation, on a introduit 100 ml de toluène et 7,3 g ($5 \cdot 10^{-2}$ moles) de GLP, puis on a distillé 30 ml d'azéotrope (Pression atmosphérique; T=110°C), sous agitation magnétique et en protégeant le milieu de l'humidité de l'air par une garde à chlorure de calcium. On a refroidi ensuite sous argon jusqu'à 80°C.

Le macroamorceur précédemment préparé a été ajouté dans la solution précédente. On a porté la température jusqu'à 100°C, puis on a laissé réagir pendant 5 heures sous atmosphère d'argon. Le solvant a ensuite été éliminé par distillation. Un choix approprié du rapport entre la concentration molaire en unités de répétition $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ et la concentration molaire en unités glycidol protégé permet d'obtenir le copolymère tribloc souhaité. Par exemple pour obtenir un copolymère tribloc $n = 45$, $m = 100$ on utilise un poly(oxyde d'éthylène) diol de masse 2000 en concentration 0,01 mol/l, soit une concentration en unité $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ égale à 0,45 mol/l, et une concentration en glycidol protégé de 2 mol/l.

La couleur et la viscosité des polymères obtenus varient en fonction du macroamorceur utilisé.

La caractérisation des copolymères par RMN ^1H et ^{13}C a permis de suivre l'avancement de la réaction, en observant la diminution, puis la disparition du pic correspondant au cycle époxy du monomère (^1H ... ^{13}C 60,63 ppm, 50,63 ppm).

Les produits de réaction ont également été analysés par Chromatographie par perméation de gel (GPC) dans le THF à 25°C en utilisant un jeu de colonnes d'ultrastyrigel. L'analyse GPC du produit brut montre que le produit de réaction peut présenter une ou 2 distributions. L'obtention de deux distributions provient de réactions parasites de transfert de chaîne lors de la polymérisation. Une partie du copolymère obtenu précipite dans l'heptane, tandis que l'autre se solubilise. Par caractérisation RMN ^1H , les deux fractions séparées dans l'heptane ont pu être analysées. La fraction soluble correspond à un homopolymère PGLP polyglycidolP et le produit insoluble correspond au copolymère triblocs attendu PGLP-POE-PGLP. L'homopolymère et le copolymère étant compatibles, le mélange peut être utilisé tel quel pour préparer un électrolyte pour une batterie au lithium, pour un système électrochrome ou pour un supercondensateur, sans que les performances de l'électrolyte en soient affectées.

Transformation des groupes "glycidol protégé" en groupes
-CH₂OH

Dans un ballon contenant 15 g de copolymère B1, on a introduit 100 ml d'acide formique. On a laissé l'acide agir
5 sur B1 pendant 20 minutes à 20°C. L'excès d'acide a ensuite été évaporé sous vide (Tamb, P = 4.5 mm Hg). 120 ml de THF et 70 ml de méthanol ont été ajoutés avant d'amener le pH de la solution à 12 par addition de KOH 2M. L'addition de KOH a été suivie au pH-mètre et arrêtée dès l'obtention d'un pH
10 égal à 12.

Les solvants ont ensuite été éliminés sous vide (Tamb, P = 4 - 5 mm Hg). Une solution aqueuse du polymère a été passée sur une colonne échangeuse d'ions (H⁺) (résine cationique régénérée à l'acide chlorhydrique 2M). L'eau a
15 ensuite été éliminée sous vide à l'évaporateur rotatif, le polymère déprotégé, et PGL ou PGL-POE-PGL a été séché sous vide (Tamb, P = 4 - 5 mm Hg).

Remplacement d'une partie des groupes OH par des groupes
sulfonate de lithium

20 Dans un ballon tricol de 500 mL contenant 100 mL de diméthylsulfoxyde, on a introduit 10 g de copolymère (B7) (correspondant à $7,71 \cdot 10^{-3}$ mol de groupes OH). Le ballon a ensuite été placé sur un bain de glace et soumis à un balayage d'argon pendant toute la durée de la synthèse.
25 On introduit dans une ampoule à brome, 80 mL de diméthylsulfoxyde et 16,25 mL de chlorosulfonate de triméthylsilyle (correspondant à un excès de 5% par rapport à la stoechiométrie), puis on a ajouté la solution goutte à goutte dans le ballon tricol. Le mélange a ensuite été laissé sous balayage
30 d'argon pendant 1 heure après la fin de l'addition du chlorosulfonate de triméthylsilyle. Ensuite, le solvant a été éliminé sous vide à l'évaporateur rotatif, le résidu a été repris dans 100 mL d'eau distillée, puis la solution obtenue a été neutralisée par addition d'une solution aqueuse de
35 LiOH à 1 mol/L. L'addition de LiOH a été suivie au pH-mètre et arrêtée dès l'obtention d'un pH supérieur à 7.

L'eau a ensuite été éliminée sous vide à l'évaporateur rotatif, le résidu a été repris à l'acétonitrile et la solu-

tion obtenue a été centrifugée, puis filtrée deux fois sur un filtre en PVDF ayant une microporosité de 1 μm , puis une fois sur un filtre en PVDF ayant une microporosité de 0,45 μm , et une fois sur un filtre en PVDF ayant une microporosité de 0,22 μm . Le copolymère ainsi obtenu est précipité dans l'éther, puis séché sous vide dans une cellule Büchi à 40°C, et finalement entreposé en boîte à gant sous argon.

Exemple 11

Préparation d'un copolymère statistique poly(oxy de d'éthylène-stat-glycidolsulfate de lithium-stat-
10 cyanométhylglycidyléther)

Dans un ballon de 250 ml, on a introduit 1 g du copolymère obtenu à la fin de l'exemple 10, 5 ml (0,01 mol) d'hydroxyde de potassium et 50 ml de toluène. Une distillation azéotropique du toluène a été effectuée sous
15 pression réduite ($T = 50^\circ$, $P = 30 - 35$ mmHg). Après l'élimination totale du toluène, on a ajouté 40 mL de THF, préalablement séché sur sodium, on a mis la solution sous atmosphère d'argon et on l'a chauffée jusqu'à 55°C. On a introduit alors 0,63 ml (0,01 mol) de chloro acétonitrile
20 avant de porter le mélange réactionnel au reflux, à $T=60^\circ\text{C}$. Le solvant a ensuite été éliminé sous vide à l'évaporateur rotatif. Le copolymère obtenu peut être représenté par la formule VIII donnée précédemment.

Exemple 12

25 Synthèse de copolymères statistiques poly(oxyde d'éthylène - stat - glycidol)

Au cours d'une première étape, on a préparé un copolymère statistique poly[(oxyde d'éthylène) - stat - glycidolP].

30 La polymérisation est effectuée dans un réacteur autoclave en acier inoxydable supportant une pression de 100 bars. L'agitation mécanique est assurée par l'intermédiaire d'un palier magnétique, le chauffage par une calotte chauffante adaptée. Le réacteur est thermostaté par un circuit de
35 refroidissement à l'eau contrôlé par une électrovanne. Les

réactifs sont introduits par l'intermédiaire de sas en acier inoxydable, préalablement remplis en boîte à gants sous argon. Le THF, solvant de la réaction est préalablement distillé sur hydrure de calcium, CaH_2 . Il est utilisé non seulement comme solvant de réaction mais aussi pour rincer, avant usage, le réacteur et les sas. La réaction est réalisée sous argon, la pression du réacteur variant entre 2 et 10 bars au cours de la réaction.

On a utilisé un dialcoolate de césium préparé à partir de poly(oxyde d'éthylène) diol de masse 400. 0,53 g de macroamorceur, soit $7,9 \cdot 10^{-4}$ moles ont été d'abord introduits dans 150 ml de THF dans le sas. On a rajouté successivement 60 g (1,36 moles) d'oxyde d'éthylène et 58 de glycidol protégé (0,4 moles). Après 12 heures de réaction à 100°C on laisse revenir à température ambiante et on désactive la réaction par addition de 5 ml d'eau.

L'analyse par GPC du copolymère SP1 obtenu, qui comprend des unités oxyéthylène et des unités glycidol protégé, montre que la masse molaire moyenne en masse M_w , calculée en équivalent polystyrène est de l'ordre de 20000 g/mol.

L'analyse RMN- C^{13} et RMN- H^1 montre la présence de pics spécifiques de motifs oxyéthylène (70,5 ppm C^{13} , $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})$ 3,54 ppm, $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})$ H^1) et de motifs glycidol protégé (99,5 ppm $(\text{O}-\text{CH}-\text{O})$, 19,51 ppm $(\text{CH}_3-\text{CH}<)$, 15,04 ppm $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-)$ C^{13} et 4,6 ppm $(\text{O}-\text{CH}-\text{O})$, 1,2 ppm $(\text{CH}_3-\text{CH}<)$ 1,1 ppm $(\text{CH}_3-\text{CH}_2-)$ H^1) dans un rapport 2,6.

Au cours d'une deuxième étape, on a transformé les groupes "glycidol protégé" du polymère SP1 en groupes $-\text{CH}_2\text{OH}$.

Dans un ballon contenant 15 g de copolymère SP1, on introduit 100 ml d'acide formique. On laisse l'acide agir sur SP1 pendant 20 minutes à 20°C . L'excès d'acide est ensuite évaporé sous vide (T_{amb} , $P = 4,5$ mm Hg). 120 ml de THF et 70 ml de méthanol sont ajoutés avant d'amener le pH de la solution à 12 par addition de KOH 2M. L'addition de KOH a été suivie au pH-mètre et arrêtée dès l'obtention d'un pH égal à 12.

Les solvants sont ensuite éliminés sous vide (T_{amb} , $P = 4 - 5$ mm Hg). Une solution aqueuse du polymère est traitée avec une résine échangeuse de protons (H^+) (résine cationique préalablement régénérée à l'acide chlorhydrique 2M). L'eau est ensuite éliminée sous vide à l'évaporateur rotatif, le copolymère déprotégé, S1, est séché sous vide (T_{amb} , $P = 4 - 5$ mm Hg).

Revendications

1. Copolymère caractérisé en ce que sa chaîne comprend:

- des unités récurrentes $U(R)$ répondant à la formule $-O-CH_2-CHR-$ dans laquelle R est H ou CH_3 , en une proportion molaire $N(R)$;
- des unités récurrentes $U(Li)$ répondant à la formule $-O-CH_2-CH(-CH_2-O-SO_3^-Li^+)-$, en une proportion molaire $N(Li)$;
- des unités récurrentes $U(R')$ répondant à la formule $-O-CH_2-CH(-CH_2R')-$ dans laquelle R' est OH , en une proportion molaire $N(R')$;

et en ce que :

- les proportions molaires des unités $U(R)$, $U(Li)$ et $U(R')$ sont telles que $70 \leq N(R) \leq 95$, $2,5 \leq N(Li) \leq 15$ et $5 \leq N(R') \leq 20$;
- le ratio

$$\frac{O}{Li} = \frac{N(R) + N(Li) + N(R')}{N(Li)}$$

est inférieur à 40, O représentant le nombre d'atomes d'oxygène solvatants et Li représentant le nombre d'atomes de Li .

2. Copolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que les différentes unités récurrentes sont réparties de manière statistique.

3. Copolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un ou plusieurs segments constitués d'unités $U(R)$, un ou plusieurs segments constitués d'unités $U(Li)$ et un ou plusieurs segments constitués d'unités $U(R')$.

4. Procédé de préparation d'un copolymère selon la revendication 1, constitué par des unités U(R), des unités U(Li) et des unités U(R'), R' étant OH, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

- a. préparation d'un copolymère constitué par des unités U(R) et des unités U(EP), les unités U(EP) étant des unités $\text{-O-CH}_2\text{-CH(-CH}_2\text{Cl)-}$;
- b. transformation des groupes $\text{-CH}_2\text{Cl}$ des unités U(EP) en groupes $\text{-CH}_2\text{OH}$; et
- c. transformation d'au moins une partie des groupes $\text{-CH}_2\text{OH}$ en groupes $\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3^-\text{Li}^+$.

5. Procédé de préparation d'un copolymère selon la revendication 3, constitué par des unités U(R), R étant H, des unités U(Li), et des unités U(R'), R' étant OH, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

- a. préparation d'un poly(oxyde d'éthylène) à extrémités réactives $\text{-O}^-\text{M}^+$, M^+ étant un ion de métal alcalin;
- b. préparation d'un copolymère à bloc poly(oxyde d'éthylène-co-glycidolP), par réaction du poly(oxyde d'éthylène) à extrémités réactives $\text{-O}^-\text{M}^+$ avec un glycidol protégé;
- c. déprotection des substituants latéraux des unités récurrentes provenant du glycidol protégé, pour transformer lesdits substituants latéraux en substituants $\text{-CH}_2\text{OH}$, et
- d. transformation d'au moins une partie des groupes $\text{-CH}_2\text{OH}$ en groupes $\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3^-\text{Li}^+$.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que la transformation des groupes $\text{-CH}_2\text{OH}$ en groupes $\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3^-\text{Li}^+$ est effectuée en deux étapes:

- au cours d'une première étape, on estérifie le groupe OH par addition de chlorosulfonate de triméthylsilyle $(\text{CH}_3)_3\text{Si-SO}_3\text{Cl}$ en milieu anhydre et sous un balayage de gaz neutre, pour obtenir un polymère sous forme d'ester silylé portant des groupes latéraux $-\text{CH}_2-\text{O-SO}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; et
- au cours de la seconde étape, on traite les groupes ester silylés par Li-OH pour obtenir les groupes $-\text{CH}_2-\text{O-SO}_3^-\text{Li}^+$.

7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on utilise les réactifs en quantité sous-stoechiométrique, pour la transformation des groupes $-\text{CH}_2\text{OH}$ en groupes $-\text{CH}_2-\text{O-SO}_3\text{Li}$, de manière à obtenir un copolymère comprenant des unités $\text{U}(\text{OH})$.

8. Matériau réticulé, obtenu par réticulation d'un copolymère selon la revendication 1.

9. Matériau réticulé selon la revendication 8, constitué par des chaînes principales constituées par:

- des unités récurrentes $\text{U}(\text{R})$ répondant à la formule $-\text{O-CH}_2-\text{CHR}-$ dans lesquelles R est H ou CH_3 ,
- des unités récurrentes $\text{U}(\text{Li})$ répondant à la formule $-\text{O-CH}_2-\text{CH}(-\text{CH}_2-\text{O-SO}_3^-\text{Li}^+)-$, et
- des unités récurrentes $\text{U}(\text{R}')$ répondant à la formule $-\text{O-CH}_2-\text{CH}(-\text{CH}_2-\text{R}')$ dans lesquelles R' est OH, et des unités récurrentes $-\text{O-CH}_2-\text{CH}(-\text{X}-)$ dans lesquelles $-\text{X}-$ est un groupe de liaison entre les chaînes principales.

10. Matériau réticulé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le groupe de liaison est un pont uréthane $-\text{CO-NH}-\text{---}-\text{NH-CO}-$.

11. Procédé de préparation d'un matériau réticulé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer une condensation

du copolymère selon la revendication 1 avec un diisocyanate $O=C=N-\text{---}-N=C=O$.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le diisocyanate est choisi dans le groupe constitué par les alkylène diisocyanate, le toluène 2,4-diisocyanate, le toluène 2,6-diisocyanate, les oligooxyalkylène α,ω -diisocyanate et les PTHF diisocyanate.

13. Matériau réticulé selon la revendication 9, dans lequel R' est $-OH$, caractérisé en ce que le groupe de liaison X répond à la formule $-[CH_2-O-C(=O)-NH-CH_2-CH_2-CH_2-SiO_{3/2}]_n-$ où n est un nombre entier représentant le nombre de motifs de la liaison X .

14. Procédé de préparation d'un matériau réticulé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir avec du 3-isocyanatopropyl triéthoxysilane les groupes OH du copolymère selon la revendication 1, puis à effectuer une hydrolyse acido-catalysée des groupes éthoxy apportés par le silane du 3-isocyanatopropyl triéthoxysilane.

15. Matériau réticulé selon la revendication 9, dans lequel R' est $-OH$, caractérisé en ce que le groupe de liaison X est un réseau de silice.

16. Procédé de préparation d'un matériau réticulé selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir avec du triéthoxysilane les groupes OH du copolymère selon la revendication 1 puis à effectuer une hydrolyse – condensation des fonctions OEt .

17. Matériau à conduction ionique constitué essentiellement par un copolymère selon la revendication 1, ou par un matériau réticulé selon la revendication 8.

18. Matériau à conduction ionique selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il contient un sel de lithium, choisi parmi $(CF_3SO_2)_2NLi$ (LiTFSI), $(CF_3SO_2)_2CHLi$ (LiTFSM), $(CF_3SO_2)_3CLi$ (LiTTFSM), CF_3SO_3Li (TFLi),

LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiBOB , LiFSI , LiI , $(\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2)_2\text{NCO-CF(CF}_3\text{)-SO}_3\text{Li}$ et $(\text{CH}_3\text{O-CH}_2\text{-CH}_2)_2\text{NCO-CF(CF}_3\text{)-SO}_3\text{Li}$.

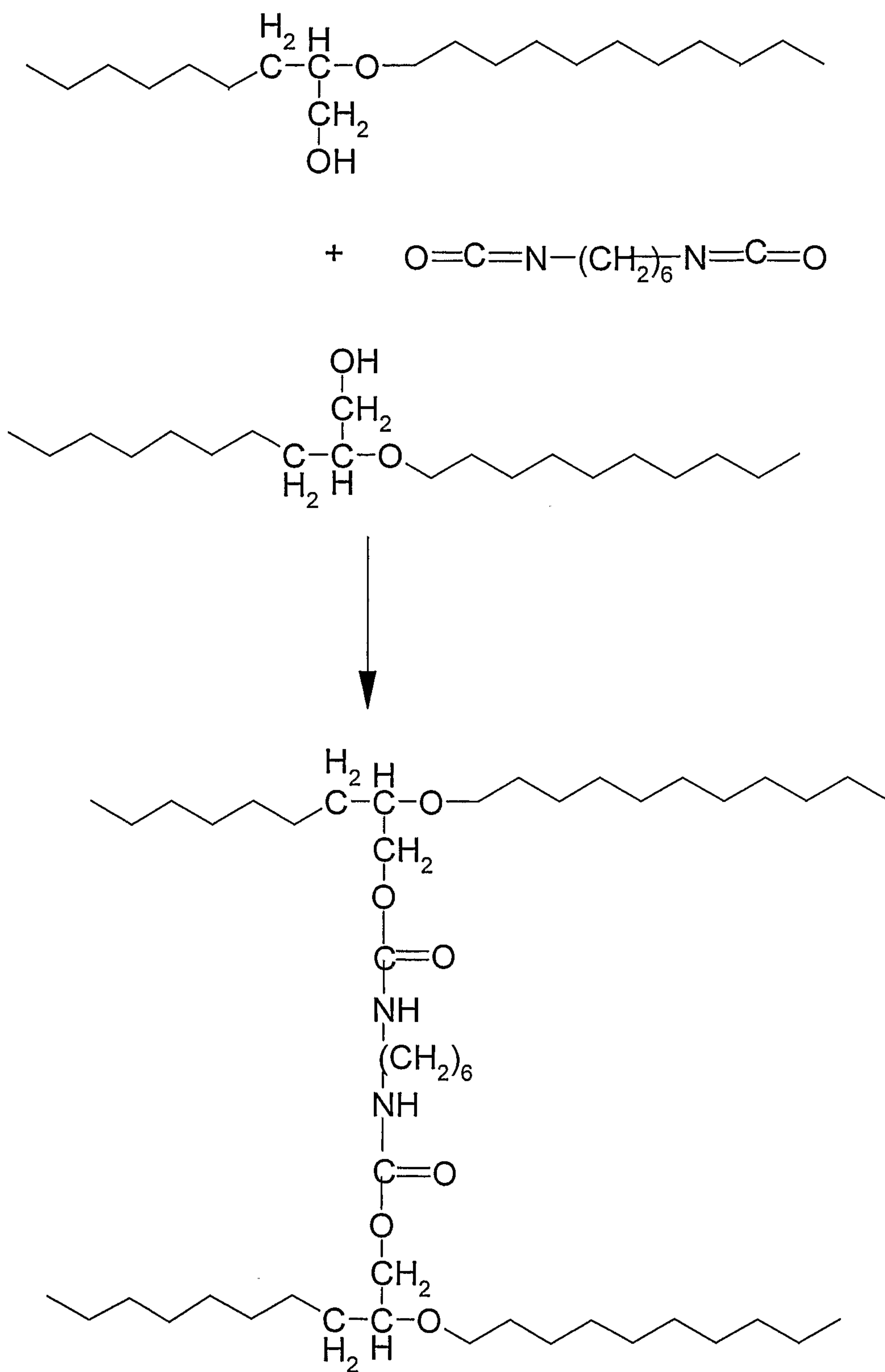
19. Matériau à conduction ionique selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il contient un plastifiant choisi parmi les liquides solvants polaires aprotiques.

20. Dispositif électrochimique comprenant un électrolyte entre deux électrodes, caractérisé en ce que l'électrolyte est un matériau à conduction ionique selon la revendication 17.

21. Membrane sélective constituée par un film d'un copolymère tel que défini à la revendication 1, dans lequel le rapport O/Li est entre 10 et 30.

22. Membrane de référence pour capteur à membranes, constituée par un film d'un copolymère tel que défini à la revendication 1, dans lequel le rapport O/Li est entre 10 et 30.

Fig. 1



2/6

Fig. 2

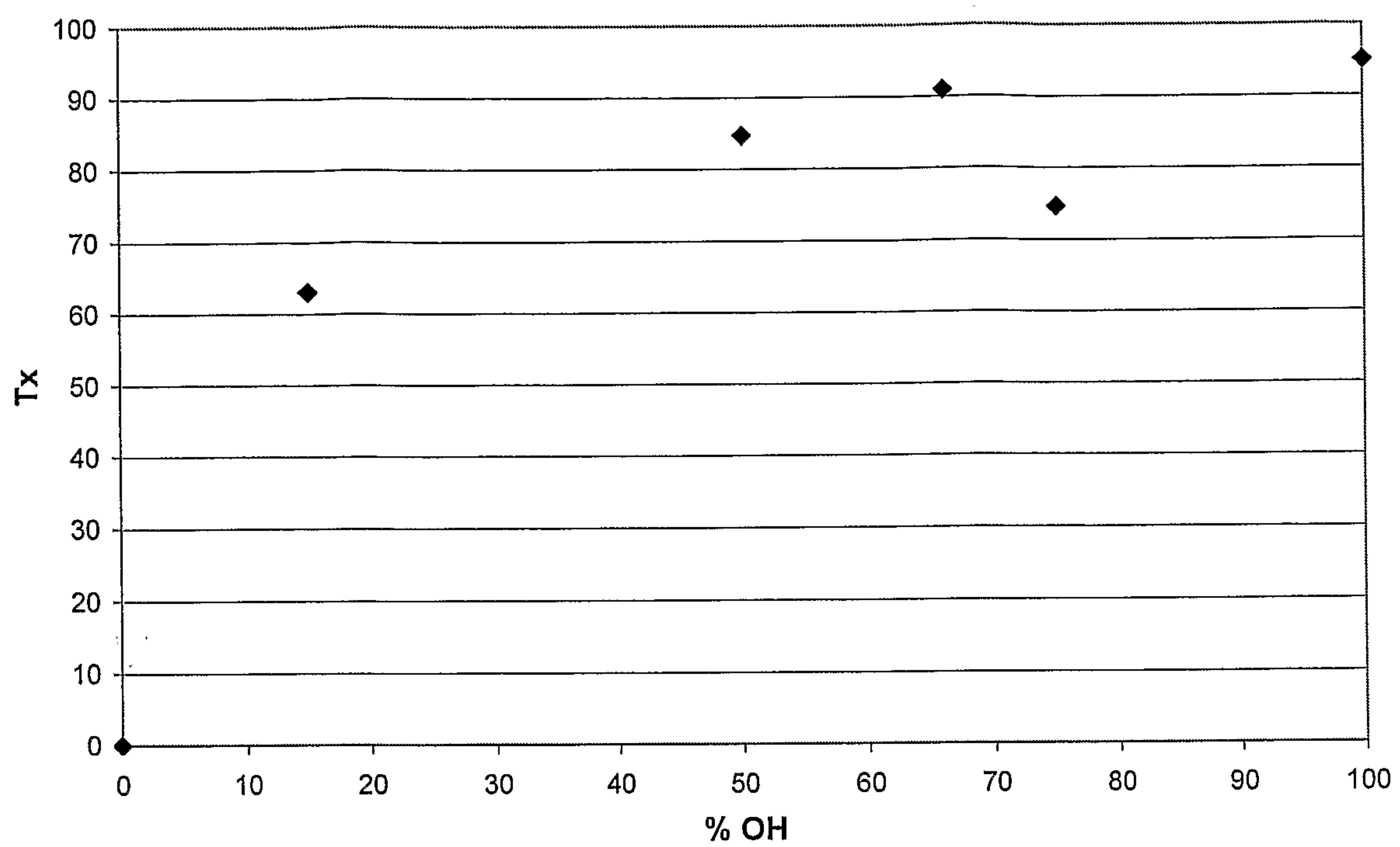
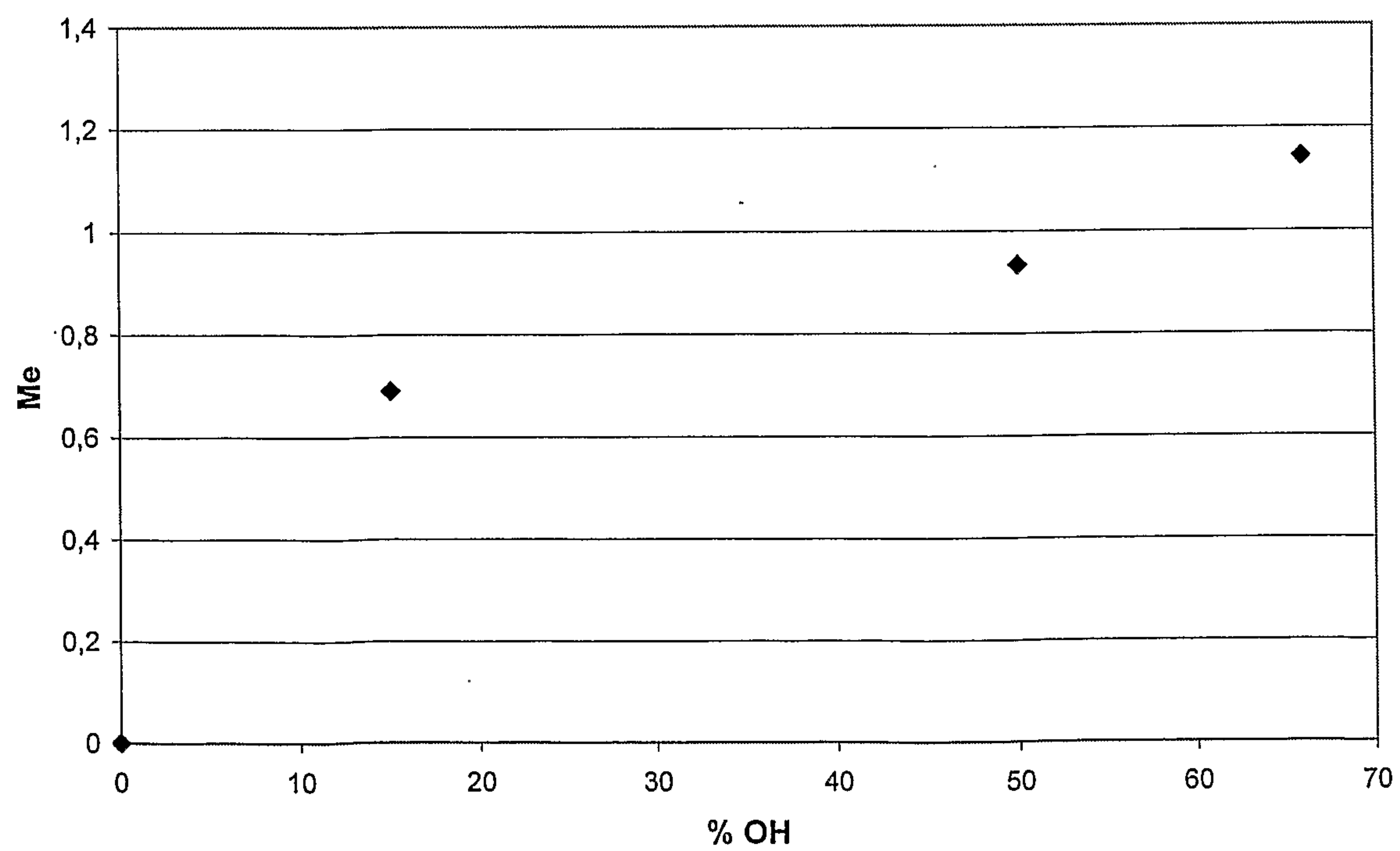


Fig. 3



3/6

fig. 4

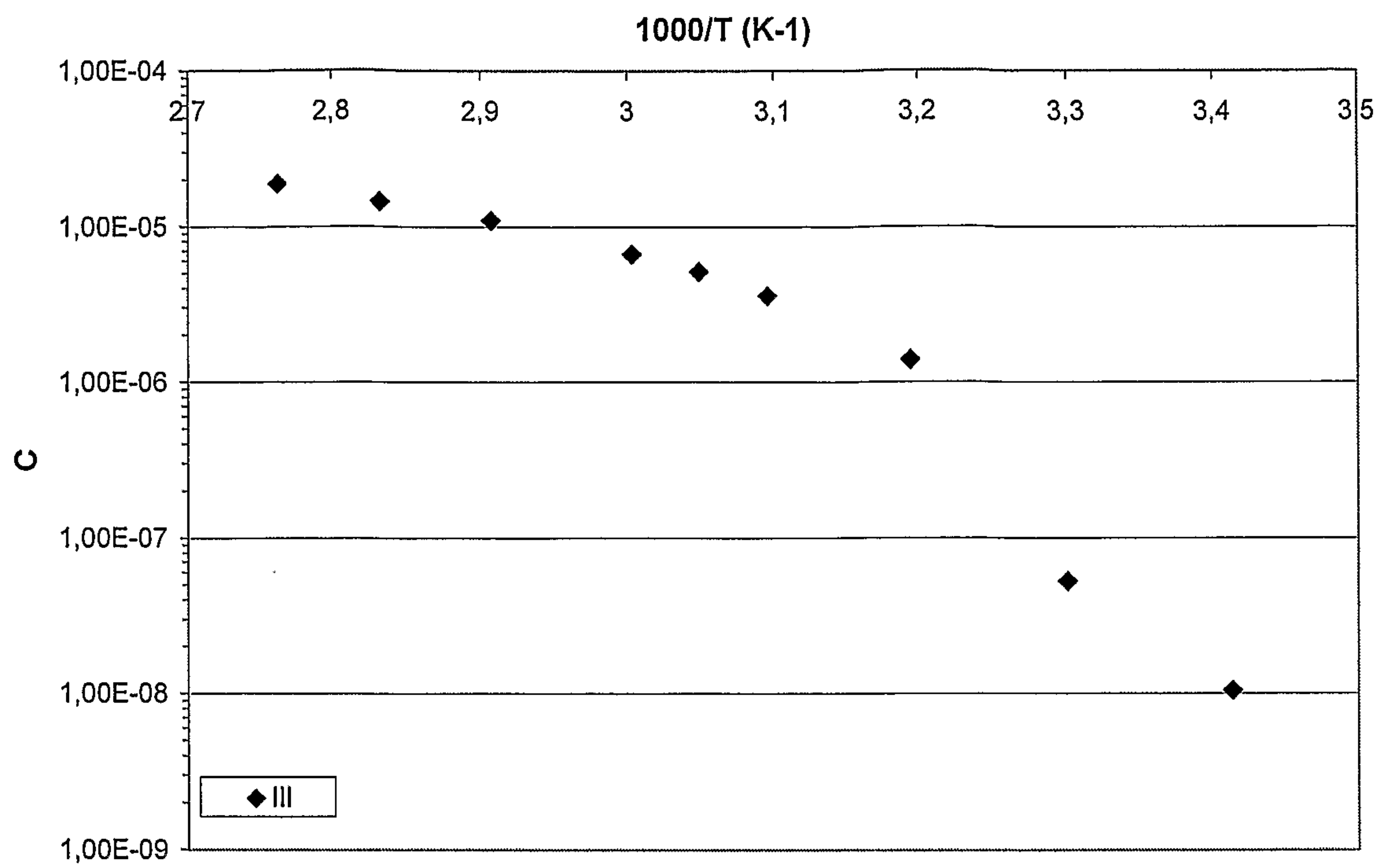
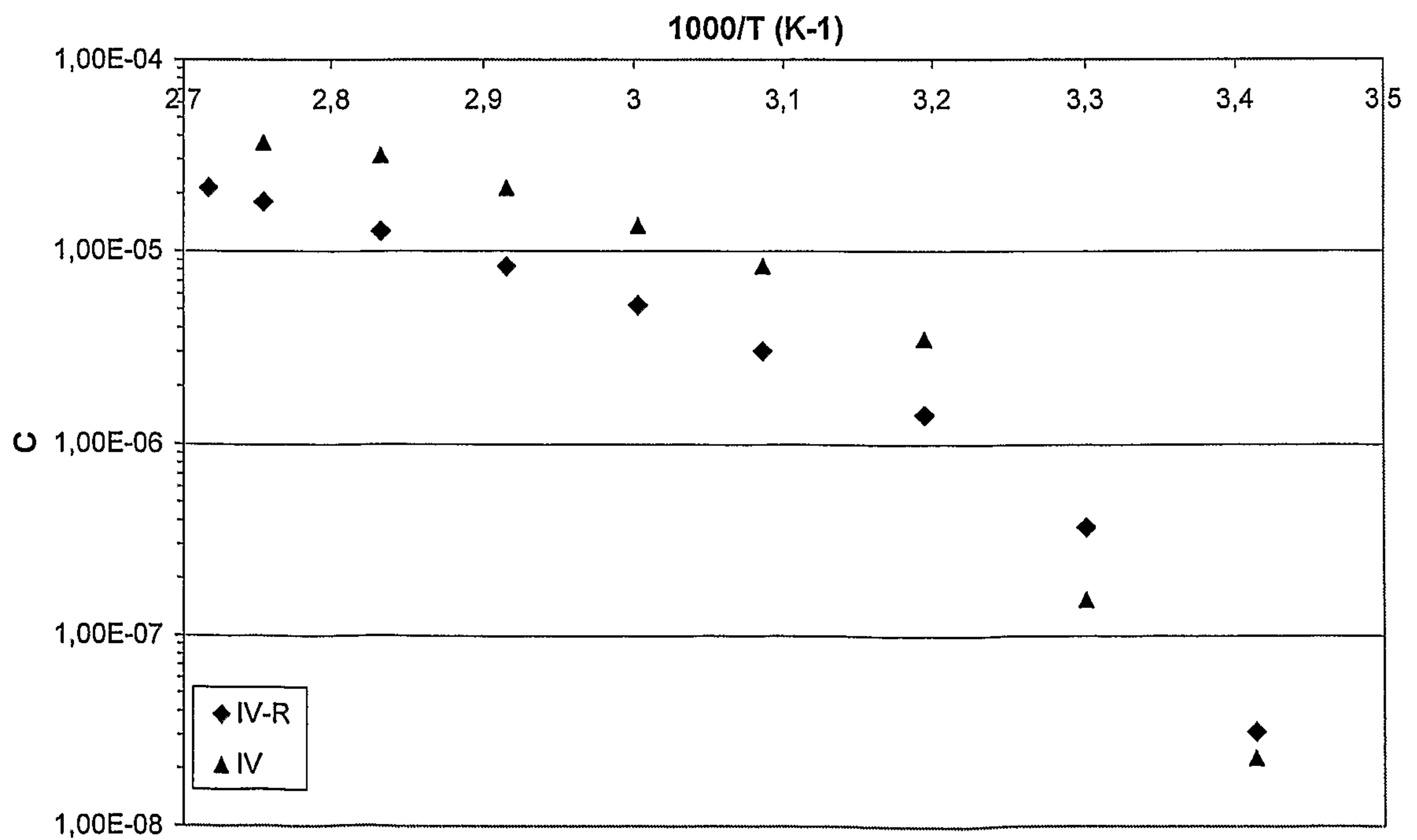


Fig. 5



4/6

Fig. 6

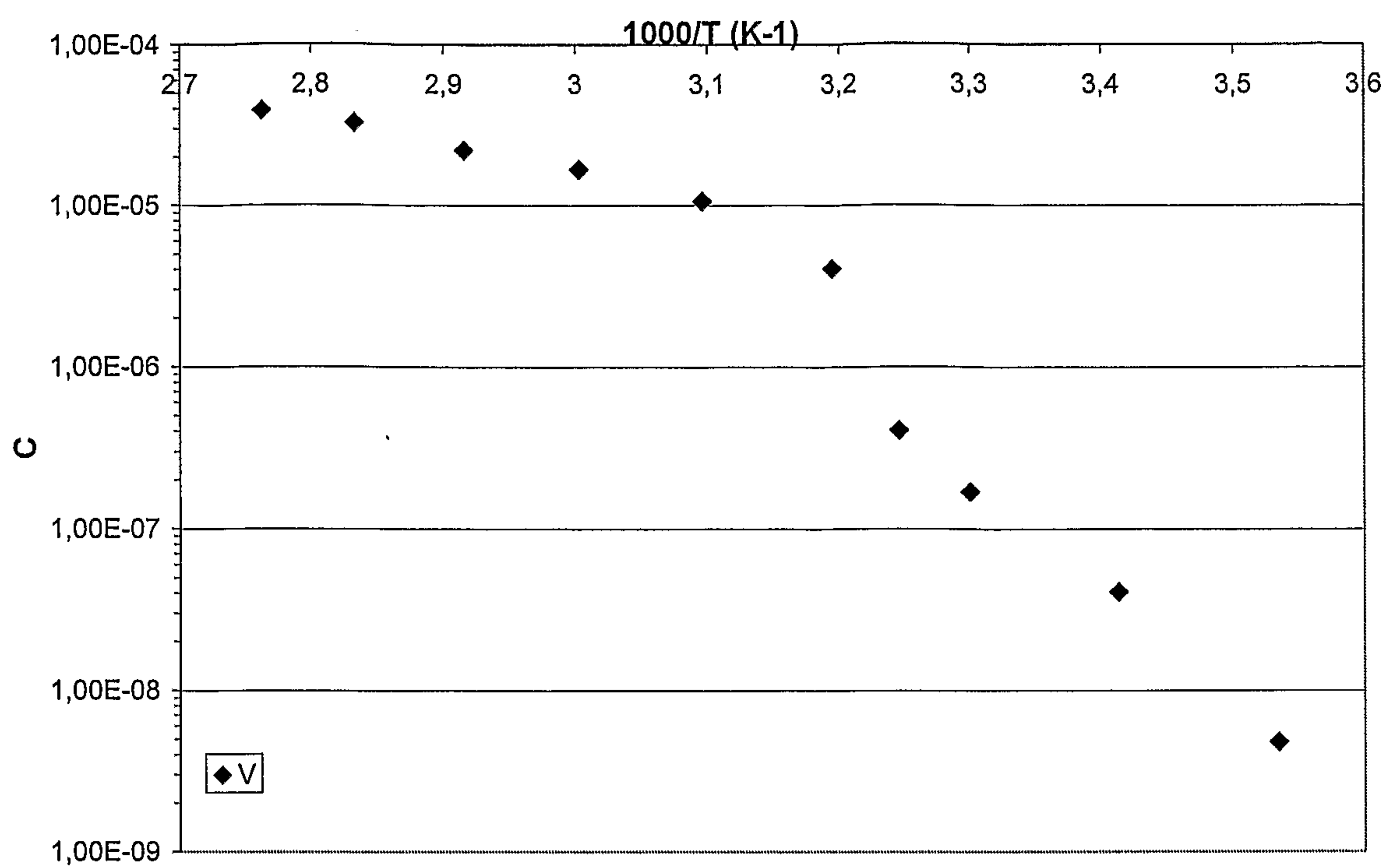
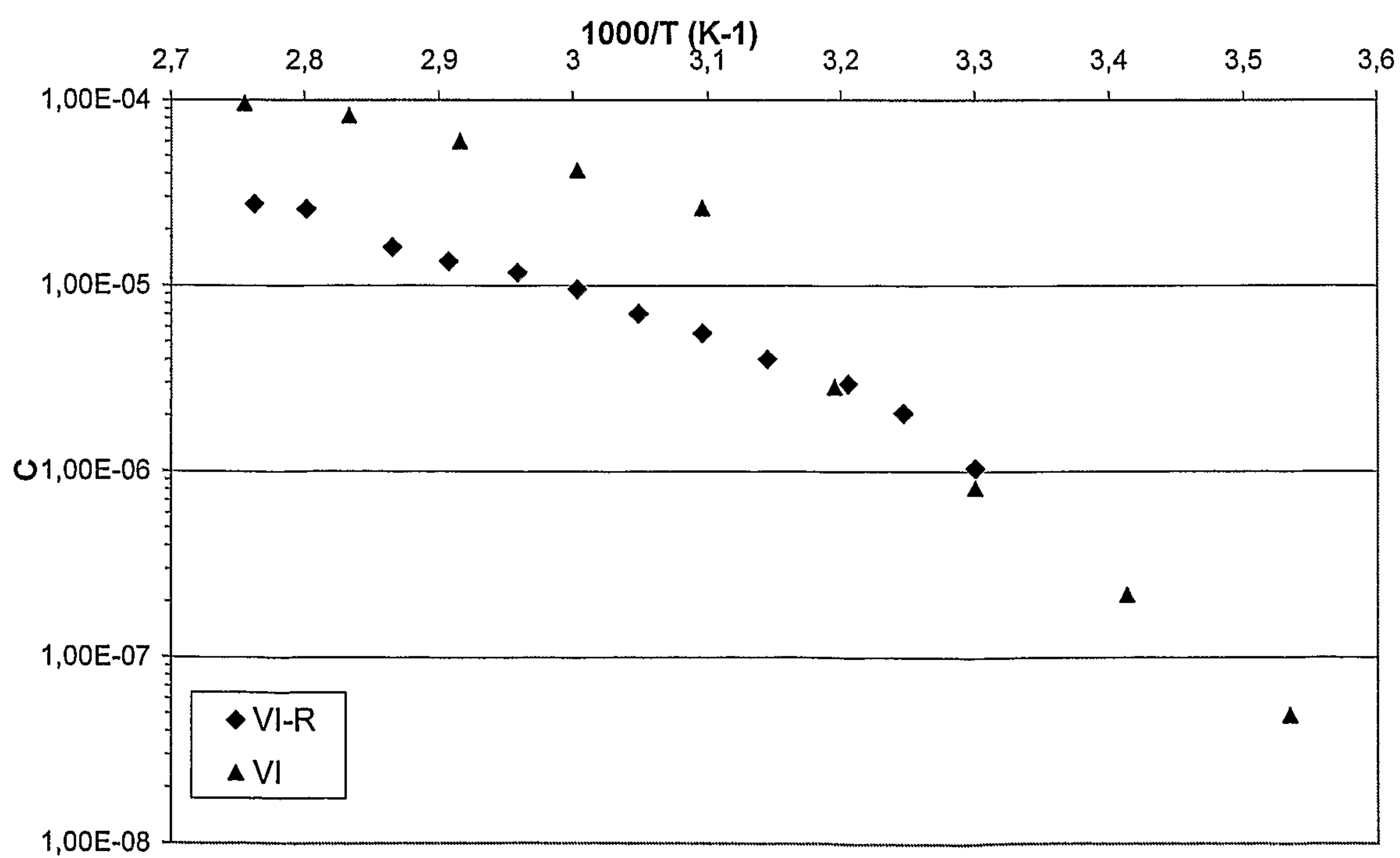


Fig. 7



5/6

Fig. 8

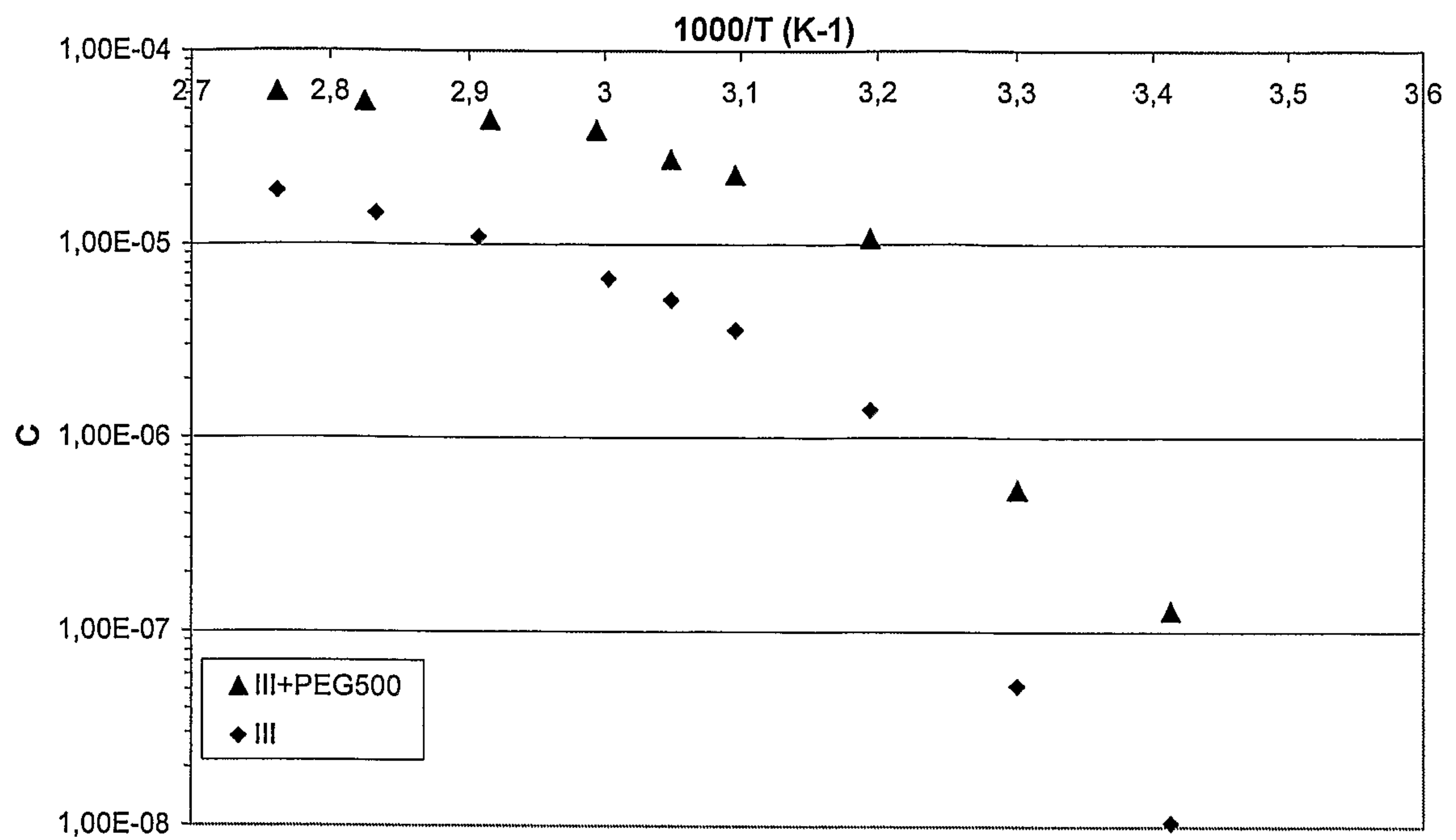
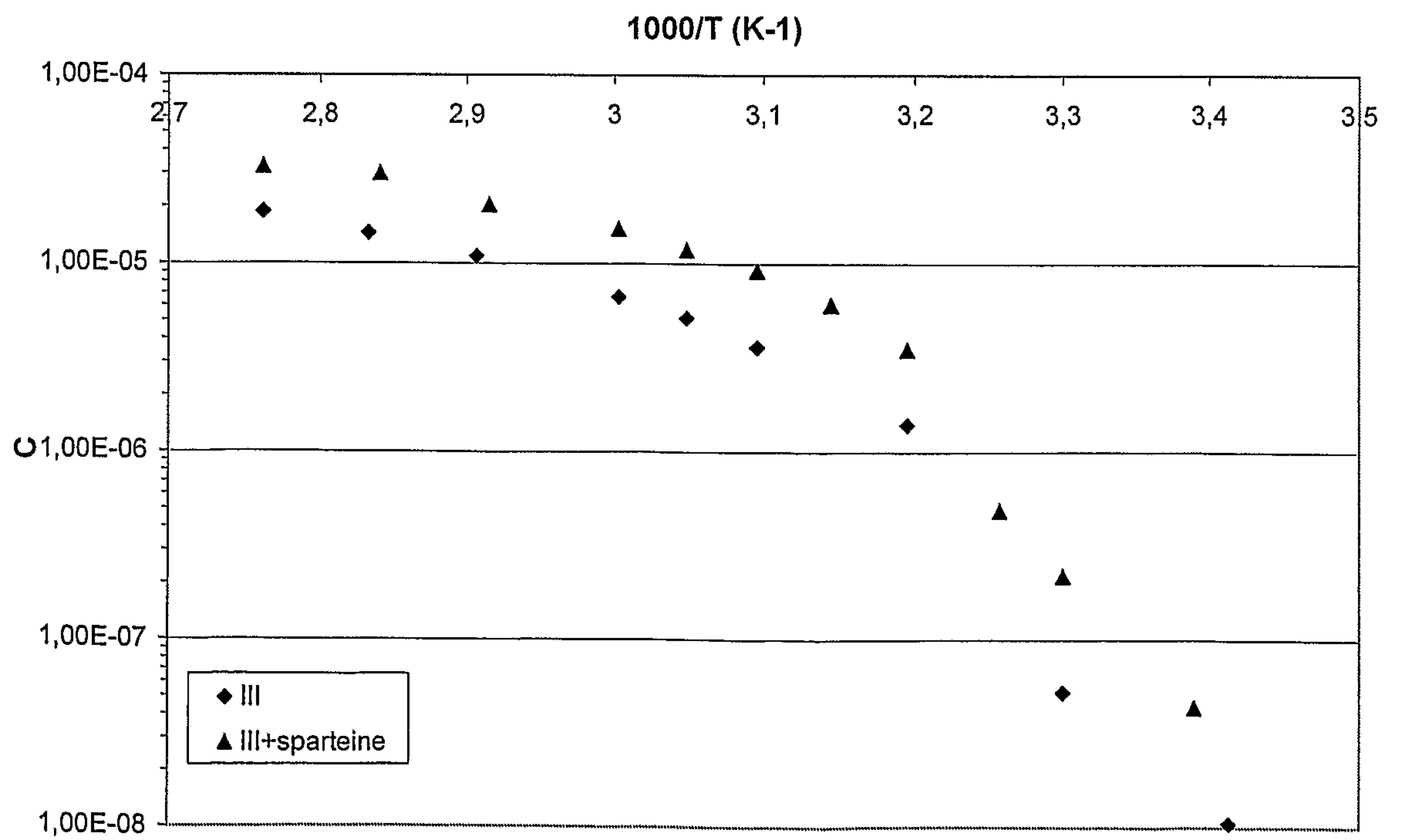


Fig. 9



6/6

Fig. 10

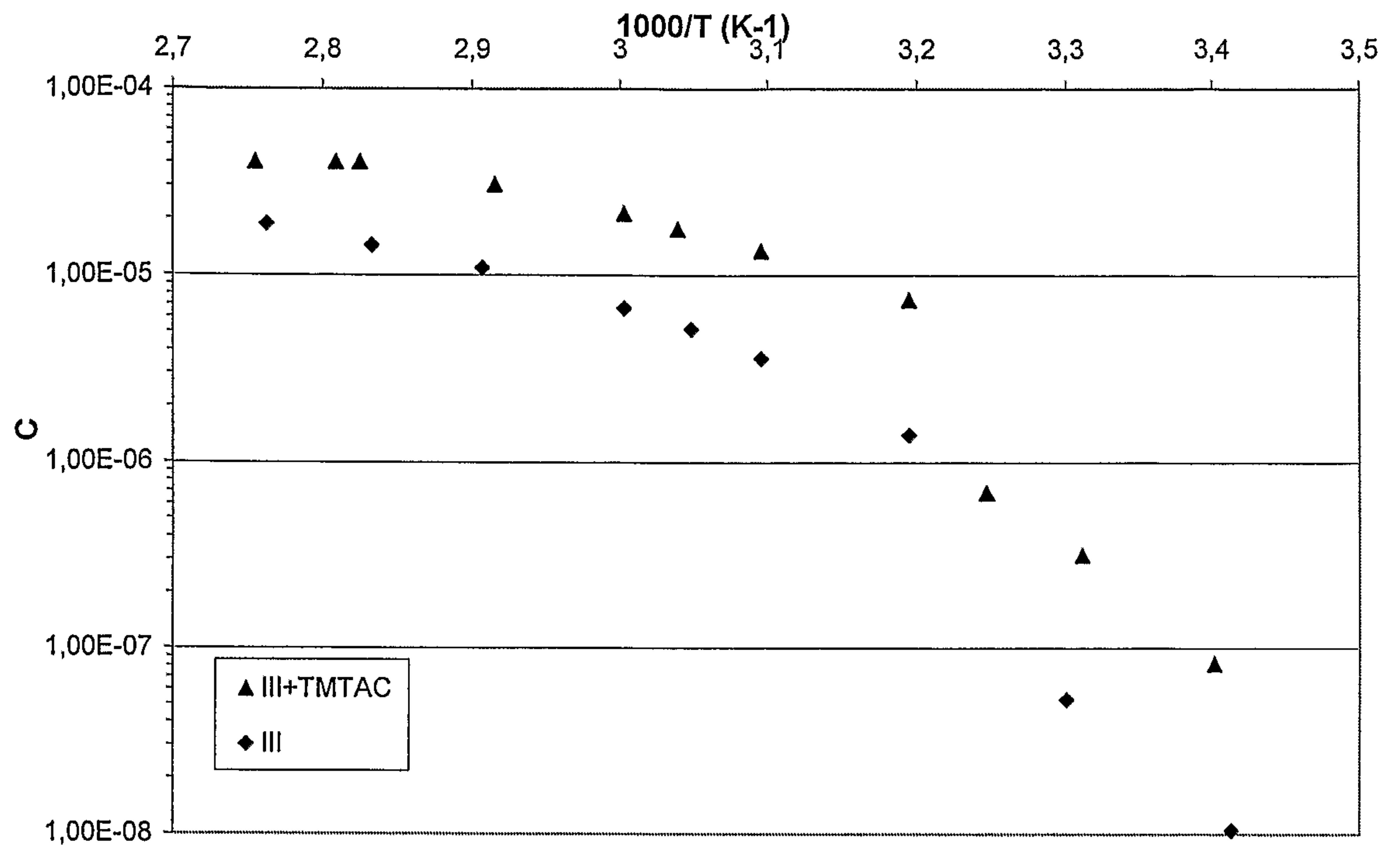


Fig. 11

