

⑫

**BREVET D'INVENTION**

**B1**

⑤④ NOUVEAUX POLYMERES CONTENANT DES SELS DE LITHIUM OU DE SODIUM DE BIS(SULFONYL)IMIDES GREFFES, LEURS PROCEDES DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS COMME ELECTROLYTES POUR BATTERIES.

②② Date de dépôt : 23.07.14.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : CDP INNOVATION Société par  
actions simplifiée , CENTRE NATIONALE DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE et AIX MARSEILLE  
UNIVERSITE — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 29.01.16 Bulletin 16/04.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 16.02.18 Bulletin 18/07.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑦② Inventeur(s) : DESMURS JEAN-ROGER, CLINET  
ELISABET, KNAUTH PHILIPPE, MORIZUR VINCENT  
et OLIVERO SANDRA.

⑦③ Titulaire(s) : CDP INNOVATION Société par actions  
simplifiée, CENTRE NATIONALE DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE, AIX MARSEILLE UNIVERSITE.

⑦④ Mandataire(s) : MACQUET & ASSOCIES.



NOUVEAUX POLYMERES CONTENANT DES SELS DE LITHIUM OU DE  
SODIUM DE BIS(SULFONYL)IMIDES GREFFES, LEURS PROCEDES DE  
PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS COMME ELECTROLYTES POUR  
BATTERIES

5

La présente invention concerne de nouveaux polymères contenant des sels de lithium ou de sodium de bis(sulfonyl)imides greffés, leurs procédés de  
10 préparation et leurs emplois comme électrolyte dans les batteries au lithium ou au sodium.

Plus précisément, la présente invention a pour objet de nouveaux électrolytes polymères obtenus à partir de polymères commercialement disponibles ainsi que de  
15 nouvelles batteries de type lithium-polymères ou sodium polymères.

Les batteries au plomb ont été les plus couramment utilisées pendant de nombreuses décennies. Cependant, la technologie au plomb a plusieurs inconvénients liés au  
20 poids des batteries, à la toxicité du plomb ainsi qu'à l'utilisation d'un liquide corrosif. Ceci a conduit au développement de batteries alcalines dont les électrodes sont soit à base de nickel et de cadmium (batteries nickel-cadmium), soit, plus récemment, à base de nickel  
25 et d'hydrures métalliques (batteries nickel-hydrure), soit à base d'oxyde d'argent couplé à du zinc, du cadmium ou du fer. Toutes ces technologies utilisent une solution de potasse comme électrolyte et présentent comme inconvénient majeur une densité d'énergie massique  
30 relativement faible au regard des besoins liés au développement des équipements portables comme les téléphones et les ordinateurs. De plus, le poids de ces

batteries constitue un inconvénient pour leur utilisation dans les véhicules électriques.

Les fabricants ont par conséquent développé une nouvelle filière basée sur des batteries au lithium utilisant une électrode négative à base de carbone, dans laquelle le lithium s'insère, et un oxyde métallique, notamment de cobalt, à haut potentiel d'oxydation comme électrode positive. Le principe de fonctionnement est le suivant :

Au cours de la charge électrochimique de la batterie, les ions lithium traversent l'électrolyte qui est un conducteur ionique et isolant électronique et s'intercalent dans le matériau d'électrode négative généralement constituée par du graphite lors de la décharge de la batterie, c'est-à-dire en cours d'utilisation, c'est le phénomène inverse qui s'opère. Les ions lithium se désintercalent.

Dans les batteries, le conducteur ionique ou électrolyte, qui sépare les électrodes, est un élément clé. D'une part, son état, liquide, solide ou gélifié affecte la sûreté du système et d'autre part, sa conductivité détermine la gamme de température de fonctionnement.

Dans les batteries au lithium, les électrolytes liquides à base d'un solvant organique, tel que le diméthylènegarbonate ou l'éthylènegarbonate, et d'un sel dissous, comme l'hexafluorophosphate de lithium  $\text{LiPF}_6$  ou le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ , sont couramment utilisés. Cependant, elles ne présentent pas les conditions optimales de sécurité liées à la manipulation d'un liquide corrosif et inflammable. De plus, ces systèmes présentent l'inconvénient de pouvoir former des dendrites lors des

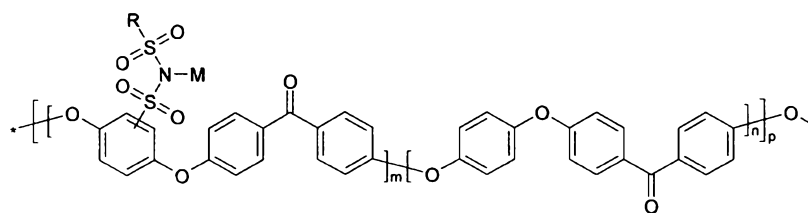
charges de la batterie ce qui peut provoquer un court circuit et la destruction de la batterie.

Afin de pallier ces inconvénients majeurs, il a été développé une nouvelle technologie basée sur des électrolytes polymères solides à anode de lithium, d'où l'appellation de « batterie lithium-polymère ». Ainsi, le brevet FR 2853320 décrit des électrolytes obtenus par polymérisation de polyorganosiloxanes par un photo-amorceur en présence d'un sel électrolyte. Outre le fait que l'anion n'est pas immobilisé et migre dans l'électrolyte provoquant des phénomènes de polarisation aux électrodes, cette technique nécessite des catalyseurs du type iodonium qui sont particulièrement toxiques. Ainsi, Chung-Bo Tsai, Yan-Ru Chen, Wen-Hsien Ho, Kuo-Feng Chiu, Shih-Hsuan Su décrivent dans le brevet US 2012/0308899 A1 la sulfonation du PEEK en SPEEK et la préparation du sel de lithium correspondant. Cette technique simple ne permet pas d'avoir une délocalisation suffisante de la charge négative sur la fonction sulfonate et l'ion lithium est trop coordonné à la fonction sulfonate pour atteindre des conductivités très élevées. Plus récemment, une autre approche a été décrite par certains auteurs qui ont tenté d'immobiliser l'anion par polymérisation de monomères lesquels contenaient le sel de lithium servant d'électrolyte. Le brevet FR 2979630 et la publication de D. Gigmes et coll. dans Nature Materials, **12**, 452-457 (2013) décrivent la synthèse de polymères blocs contenant un électrolyte dont l'anion est fixé au polymère. Les conductivités indiquées sont les meilleures obtenues à cette date pour des batteries lithium-polymères. Dans la synthèse de ce type d'électrolytes, les monomères de départ ne sont pas commerciaux et doivent être préparés en plusieurs étapes.

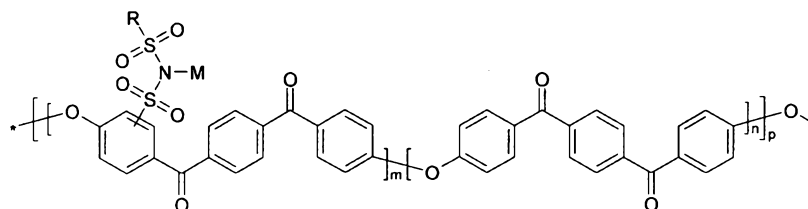
De plus, la technique de polymérisation pour préparer des polymères blocs est onéreuse comparée à d'autres techniques de polymérisation.

Pour dépasser ces inconvénients, la demanderesse a  
5 préféré s'orienter vers des polymères existants, moins onéreux.

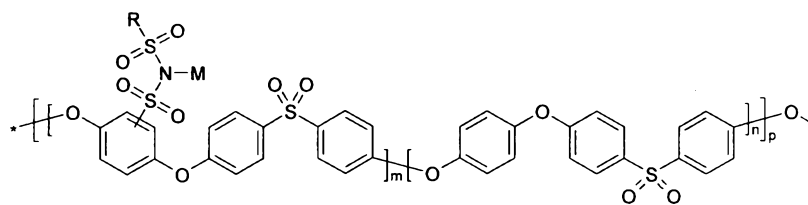
La présente invention concerne de nouveaux polymères de formules I , II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV utilisés comme électrolytes pour  
10 batteries ou polymères conducteurs.



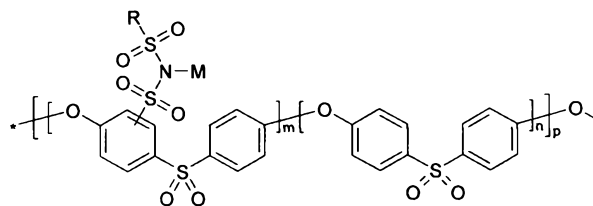
(I)



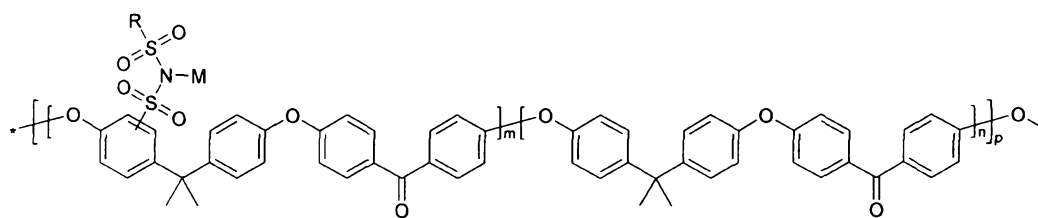
(II)



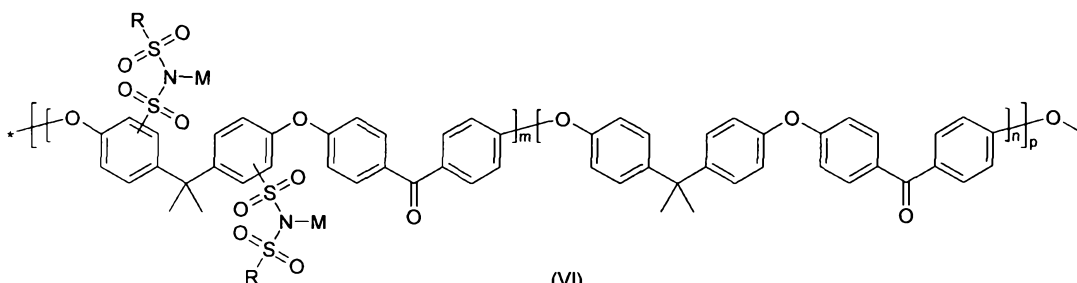
(III)



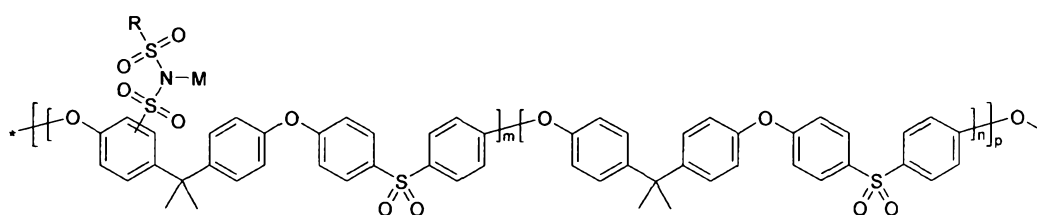
(IV)



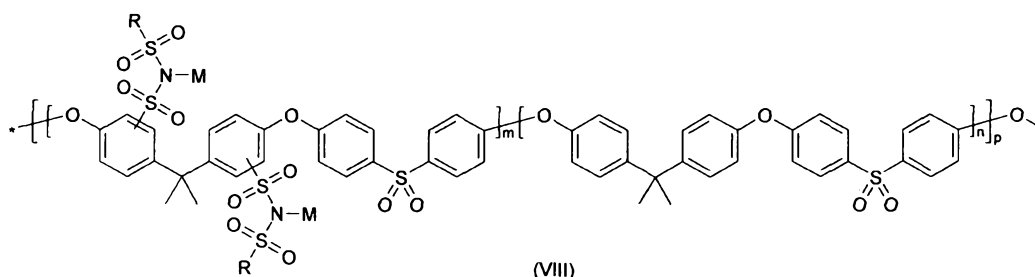
(V)



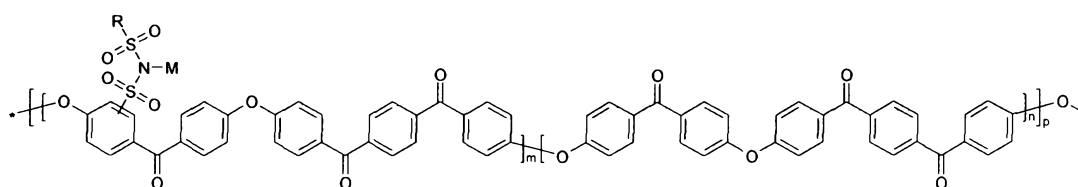
(VI)



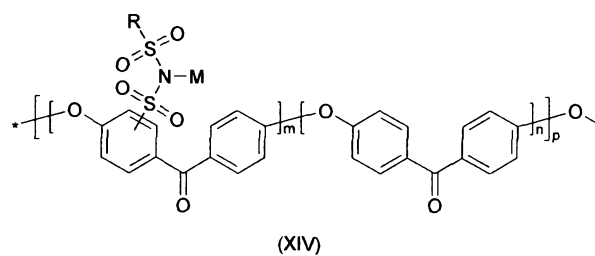
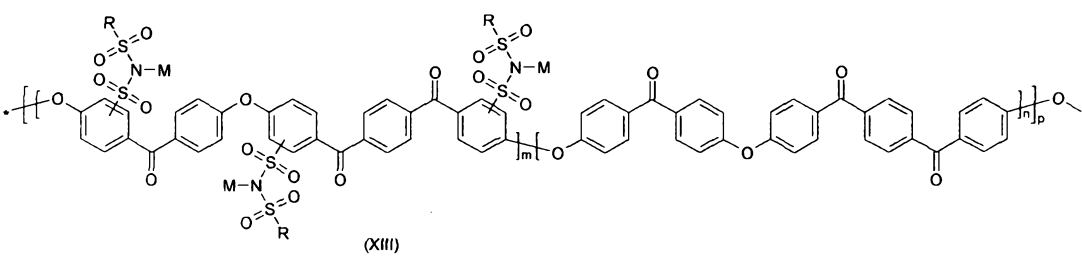
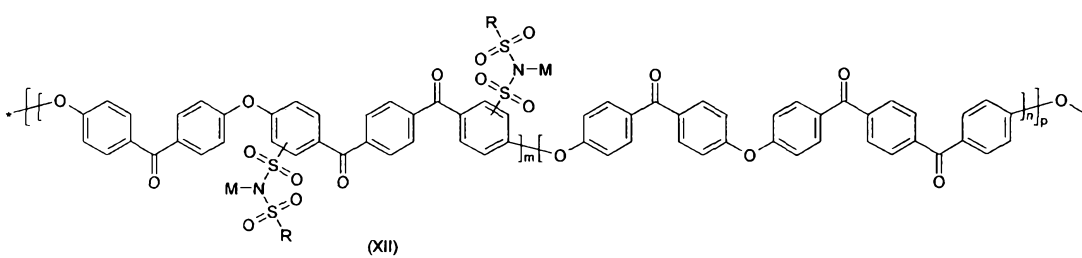
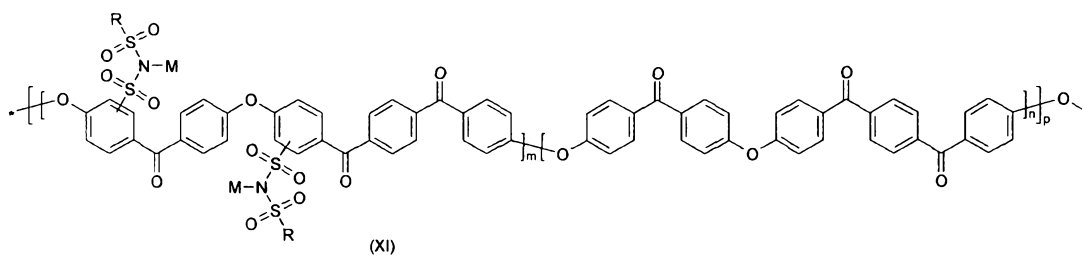
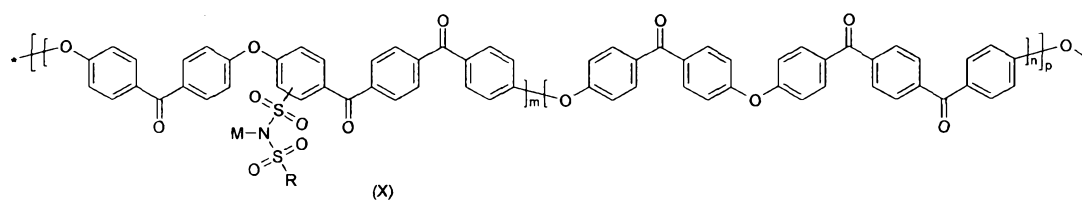
(VII)

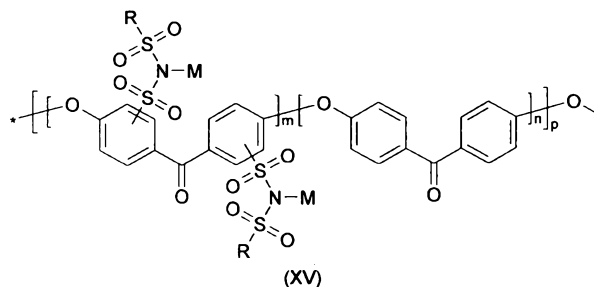


(VIII)



(IX)





dans lesquelles :

- M représente un atome de lithium ou de sodium
- R représente un groupement ou des groupements différents choisi(s) parmi :

- un groupement alkyle ou cycloalkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un motif cycloalkyle, aryle, perfluoroalkyle, polyfluoroalkyle, mono ou polyéthoxylé ;
- un groupement perfluoro- ou polyfluoroalkyle éventuellement substitué par des groupes aromatiques ;
- un groupement aryle ou polyaryliques éventuellement substitué par des motifs alkyles, cycloalkyles, polyfluoro- ou perfluoroalkyles, par des fonctions nitriles, des fonctions alkyl- ou alkylsulfonyles, par des atomes de fluor ;
- m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle possédant un sel de bis(sulfonyl)imidure greffé. Ce pourcentage varie entre 50 et 100%, préférentiellement entre 90 et 100%,
- n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant aucun motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé par un motif bis(sulfonyl)imide. Ce pourcentage varie entre 0 et 50%, préférentiellement entre 0 et 10%,



- p représente le nombre d'unités polymériques du polymère ; p varie de 40 à 300, préférentiellement entre 60 et 200.

5 De manière préférentielle, on choisira les polymères de formules I , II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV dans lesquelles

- M représente un atome de lithium ou de sodium

- R représente un groupement ou des groupements  
10 différents choisi(s) parmi :

- un groupement alkyle ou cycloalkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un motif cycloalkyle, aryle, perfluoroalkyle, polyfluoroalkyle, mono ou  
15 polyéthoxylé ;

- un groupement perfluoro- ou polyfluoroalkyle éventuellement substitué par des groupes aromatiques ;

- un groupement aryle ou polyaryliques éventuellement  
20 substitués par des motifs alkyles, cycloalkyles, polyfluoro- ou perfluoroalkyles, par des fonctions nitriles, des fonctions alkyl- ou alkylsulfonyles, par des atomes de fluor ;

- m représente le pourcentage d'unités polymériques  
25 ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé par un motif bis(sulfonyl)imide. Ce pourcentage varie entre 90 et 100%.

- n représente le pourcentage d'unités polymériques  
30 ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle non fonctionnalisé par un motif bis(sulfonyl)imide. Ce pourcentage varie entre 0 et 10%.

- p représente le nombre d'unités polymériques du polymère ; P varie de 40 à 300.

5       - M représente un atome de lithium ou de sodium  
      - R représente un groupement ou des groupements  
différents choisi(s) parmi :

- m représente le pourcentage d'unités polymériques  
20 ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé par  
un motif bis(sulfonyl)imide. Ce pourcentage varie entre  
90 et 100%.

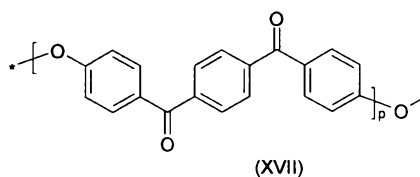
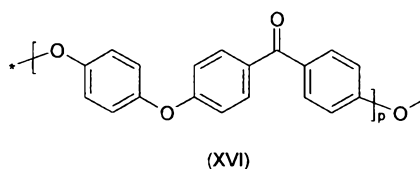
- p représente le nombre d'unités polymériques du polymère; p varie de 60 à 200.

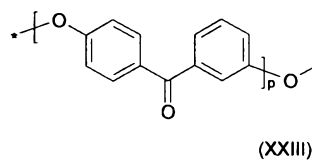
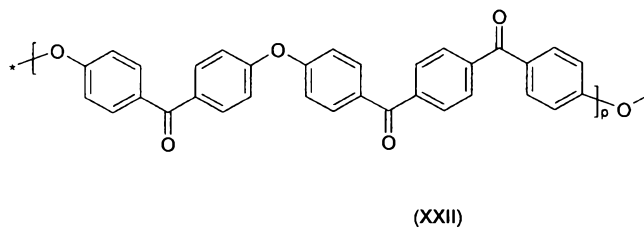
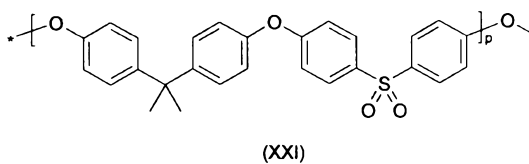
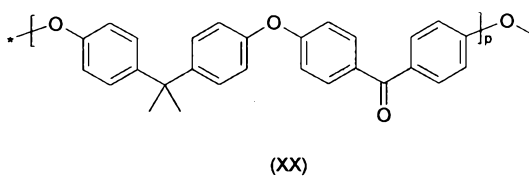
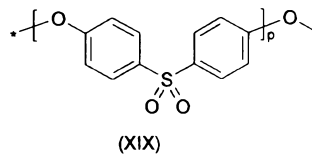
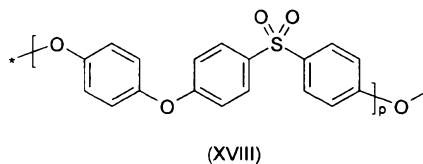
30       A titre d'exemple, le groupe R est choisi parmi les  
groupes méthyle, éthyle, propyle, cyclopropyle, butyle,  
1-décyle, 1-dodécyle, 1-hexanedécyl, 1-octyldécyle, (7,7-  
diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthyle, ((1R)-

7,7-diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthyle,  
 (1S)-(7,7-diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-  
 yl)méthyle, cyclohexylméthyle, trifluorométhyle, phényle,  
 tolyle, naphthyle, 4-trifluorométhylphényle, 3,5-  
 5 bis(trifluorométhyl)phényle, 4-cyanophényle, 1,1,2,2,2-  
 pentafluoroéthanyle, nonafluorobutyle, pentafluorophényle,  
 2,3,5,6-tétrafluorophényle, 4-fluorophényle, 2,4-  
 difluorophényle, 3,5-difluorophényle, 2,3,4,5,6-  
 pentafluorophényle, 4-cyanophényle, 4-  
 10 (trifluorométhyl)phényle, 3-(trifluorométhyl)phényle, 2-  
 (trifluorométhyl)phényle, 4-méthylphényle, 1-naphthyle, 2-  
 naphthyle, 3,5-difluorobenzyle, 4-fluorobenzyle, 3-  
 trifluorométhylbenzyle, 4-trifluorométhylbenzyle, 2,5-  
 diméthylbenzyle, 2-phényléthyle, 4-méthoxyphényle, 4-n-  
 15 butylphényle, 4-t-butylphényle, 4-butoxyphényle, 2-  
 fluoro-5-(trifluorométhyl)phényle, 4-éthylphényle.

Selon une première variante, les polymères de  
 formules I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI,  
 20 XII, XIII, XIV et XV peuvent être obtenus :

1) en réalisant dans une première étape la  
 chlorosulfonation d'un polymère de formules XVI, XVII,  
 XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII par un mélange d'acide  
 chlorosulfonique, de chlorure de thionyle et d'un  
 25 formamide selon un mode opératoire optimisé.

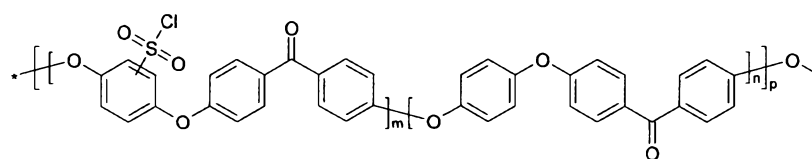




dans lesquelles

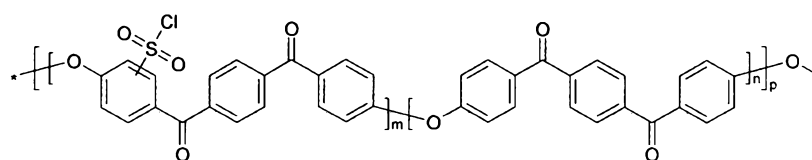
- p représente le nombre d'unités polymériques du polymère; p varie de 40 à 300, préférentiellemnt entre 60 et 200.

Pour obtenir les polymères de formules XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII

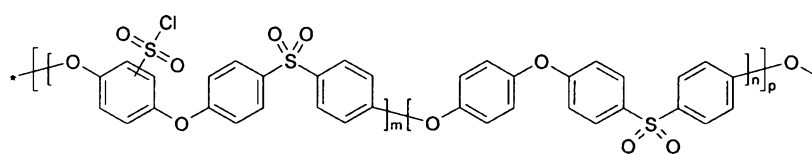


5

(XXIV)

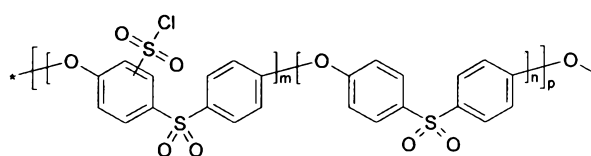


(XXV)

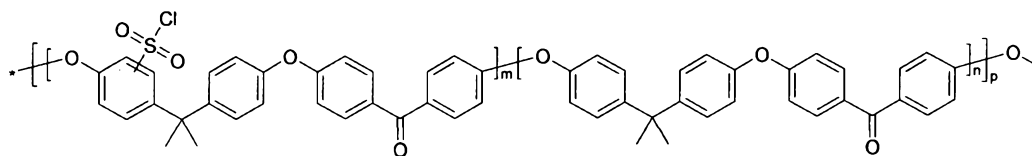


(XXVI)

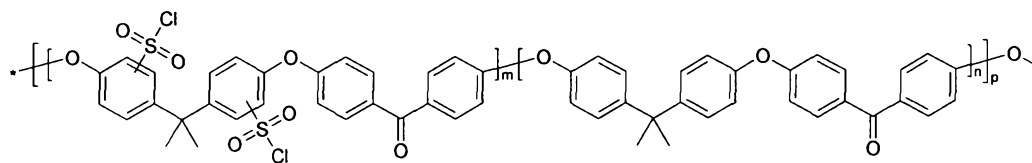
10



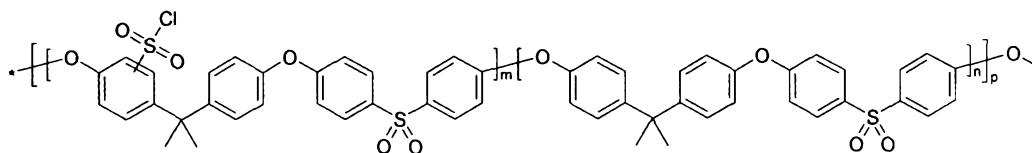
(XXVII)



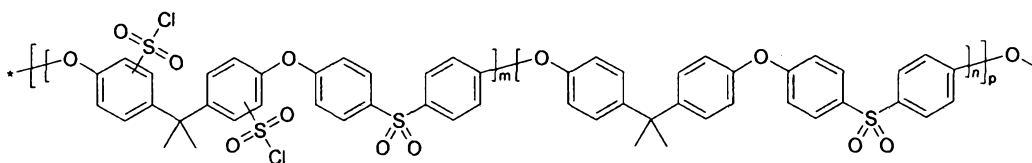
(XXVIII)



(XXIX)

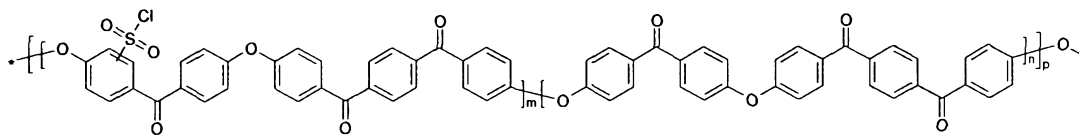


(XXX)

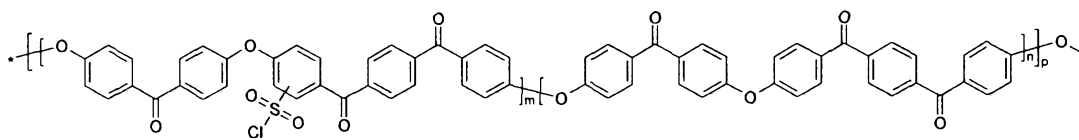


(XXXI)

5

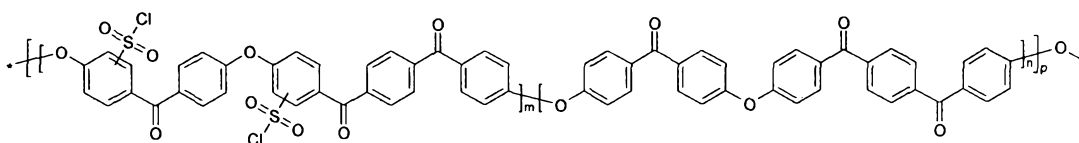


(XXXII)

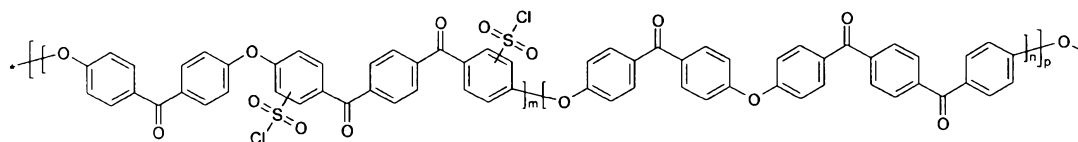


(XXXIII)

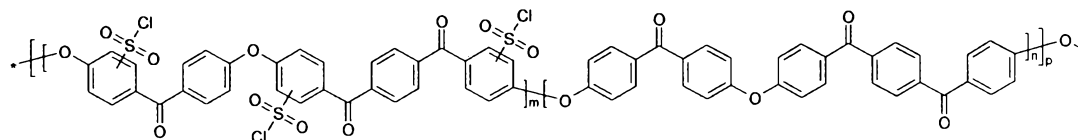
10



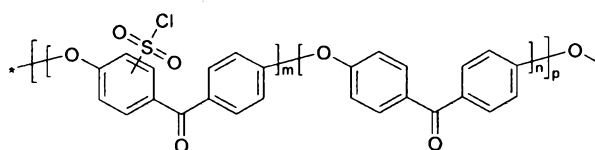
(XXXIV)



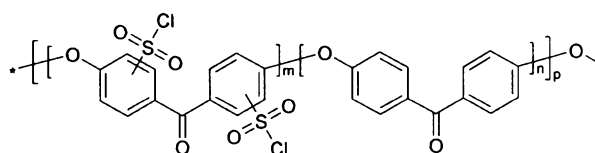
(XXXV)



(XXXVI)



(XXXVII)



(XXXVIII)

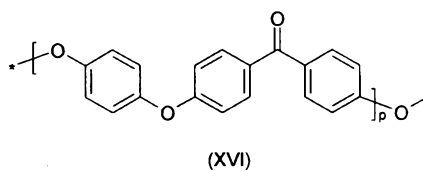
dans lesquelles :

10        - m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé par un groupement chlorosulfoné. Ce pourcentage varie entre 50 et 100%, préférentiellement entre 90 et 100%.

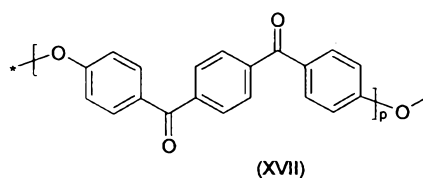
15        - n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif dioxoaryle non fonctionnalisé par un groupement chlorosulfoné. Ce pourcentage varie entre 0 et 50%, préférentiellement entre 0 et 10%,

20        - p représente le nombre d'unités polymériques du polymère; p varie de 40 à 300, préférentiellement entre 60 et 200.

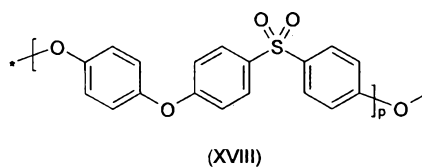
Les polymères de départ sont des produits commerciaux. Le polymère de formule XVI est connu commercialement sous le nom de poly(éther éther cétone)  
 5 ou poly ether ether ketone ou PEEK



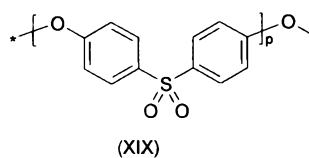
le polymère XVII est connu commercialement sous le nom de poly(éther cétone cétone) ou poly ether ketone ketone ou  
 10 PEKK



le polymère XVIII est connu commercialement sous le nom  
 15 de poly(ether ether sulfone) ou PEES

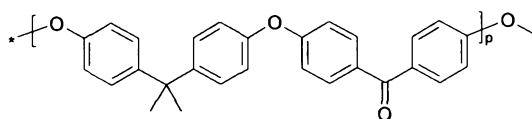


le polymère XIX est connu commercialement sous le nom de  
 20 poly(ether sulfone) ou PES



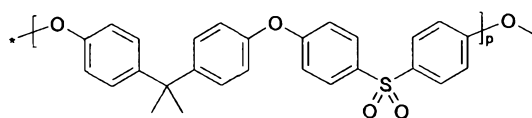


le polymère XX fait partie de la famille des poly(arène éther cétone) et est connu commercialement sous le nom de poly(bisphénol A PAEK)



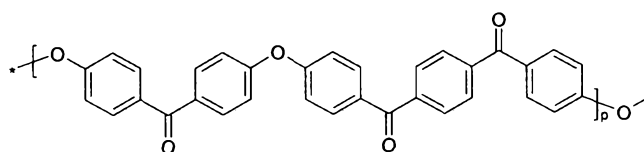
(XX)

le polymère XXI fait partie de la famille des poly(arène éther sulfone) et est connu commercialement sous le nom de poly(bisphénol A PAES)



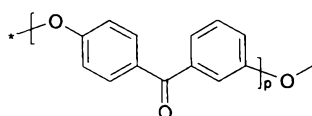
(XXI)

le polymère XXII est connu commercialement sous le nom de poly(éther cétone éther cétone cétone) ou poly(ether ketone ether ketone ketone) ou PEKEKK



(XXII)

le polymère XXIII est connu commercialement sous le nom de poly(éther cétone) ou poly(ether ketone) ou PEK

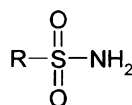


(XXIII)

Cette liste de polymères n'est pas limitative puisqu'il existe un grand nombre d'autres polymères commercialement disponibles ou pas dans les familles des poly(aryl éther cétone), poly(aryl éther sulfone). Selon  
 5 l'invention, les polymères préférés en raison de leur grande disponibilité sont le PEEK, le PEK, le PES, le PEKK et le PEKEKK.

La chlorosulfonation est réalisée à une température  
 10 comprise entre 0° et 80° C avec 1 à 10 équivalents d'acide chlorosulfonique, 1 à 30 équivalents de chlorure de thionyle, 1 à 10 équivalents d'un amide préférentiellement le *N,N*-diméthylformamide, avec ou sans solvant. Les solvants préférés selon l'invention sont le  
 15 THF, le méthylTHF, le dichlorométhane, le dichloroéthane. La chlorosulfonation de certains polymères peut conduire à des mélanges de nombreux isomères. Cela est particulièrement vrai pour le polymères XXII ou PEKEKK. Les polymères chlorosulfonés XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV  
 20 et XXXVI sont donnés à titre d'exemple. D'autres isomères peuvent être formés durant la chlorosulfonation.

2) dans une deuxième étape, on fait réagir sur les polymères de formules XXIV, XXV, XXVI, XVII, XXVIII, XIX,  
 25 XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII avec un sulfonamide de formule XXXIX en milieu solvant.



(XXXIX)

30

dans laquelle :

- R représente un groupement ou des groupements différents choisi(s) parmi :

- un groupement alkyle ou cycloalkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un motif cycloalkyle, aryle, perfluoroalkyle, polyfluoroalkyle, mono ou polyéthoxylé ;
- un groupement perfluoro- ou polyfluoroalkyle éventuellement substitué par des groupes aromatiques ;
- un groupement aryle ou polyaryliques éventuellement substitués par des motifs alkyles, cycloalkyles, polyfluoro- ou perfluoroalkyles, par des fonctions nitriles, des fonctions alkyl- ou alkylsulfonyles, par des atomes de fluor;

- m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle possédant un sel de bis(sulfonyl)imidure greffé. Ce pourcentage varie entre 50 et 100%, préférentiellement entre 90 et 100%,

en présence d'une base lithiée ou sodée.

A titre d'exemple non limitatif de sulfonamides pouvant être utilisés dans l'invention, nous citerons le méthanesulfonamide, l'éthanesulfonamide, le propanesulfonamide, le butanesulfonamide, le 1-decanesulfonamide, le 1-dodecanesulfonamide, le (7,7-diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthanesulfonamide, le ((1R)-7,7-diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthanesulfonamide, le (1S)-(7,7-diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthanesulfonamide, cyclohexylméthanesulfonamide, le benzènesulfonamide, les toluènesulfonamide, les naphtalènesulfonamides,

	trifluorobenzènesulfonamides,	1e	3,5-
	bis(trifluoro)benzenesulfonamide,	1e	2,5-
	bis(trifluorométhyl)benzènesulfonamide,		4-
	cyanobenzènesulfonamide		1,1,2,2,2-
5	pentafluoroéthanesulfonamide,		1e
	nonafluorobutanesulfonamide,		1e
	pentafluorobenzènesulfonamide,		2,3,5,6-
	tétrafluorobenzènesulfonamide,		4-
	fluorobenzènesulfonamide,	1e	2,4-
10	difluorobenzensulfonamide,		3,5-
	difluorobenzènesulfonamide,		2,3,4,5,6-
	pentafluorobenzènesulfonamide,		4-
	(trifluorométhyl)benzènesulfonamide,		3-
	(trifluorométhyl)benzènesulfonamide,		2-
15	(trifluorométhyl)benzènesulfonamide,		4-
	methylbenzènesulfonamide, le 1-naphtalenesulfonamide,	le	le
	2-naphtalènesulfonamide,	1e	3,5-
	difluorophenylmethanesulfonamide,	1e	4-
	fluorophenylmethanesulfonamide,	1e	3-
20	trifluorométhylphenylmethanesulfonamide,	1e	4-
	trifluorométhylphenylmethanesulfonamide,	1e	2,5-
	dimethylphenylmethanesulfonamide,	1e	2-
	phénylethanesulfonamide, le 4-méthoxybenzènesulfonamide,	le	le
	le 4-n-butylbenzènesulfonamide,	le	4-t-
25	butylbenzènesulfonamide, le 4-butoxybenzènesulfonamide,	le	le
	le 2-fluoro-5-(trifluorométhyl)benzènesulfonamide, le 4-		éthylbenzènesulfonamide.

Les bases lithiées ou sodées sont choisies préférentiellement parmi la lithine, la soude, le

30 méthylate de lithium, le méthylate de sodium, l'éthylate de lithium, l'éthylate de sodium, l'isopropylate de lithium, l'isopropylate de sodium, le tertibutylate de lithium, le tertibutylate de sodium, l'hydrure de

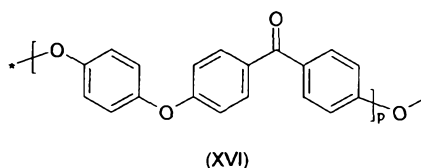
lithium, l'hydrure de sodium, le n-butyllithium, le n-butylsodium, le s-butyllithium, le diisopropylamidure de lithium, le tert-butyllithium, le méthyllithium le phényllithium, le phénylsodium, le benzyllithium, le benzylsodium, le dimsylate de lithium, le dimesylate de sodium, le carbonate de lithium, le carbonate de sodium, l'acétate de lithium, l'acétate de sodium. Les bases préférées sont celles qui ne forment pas d'eau lors de la réaction.

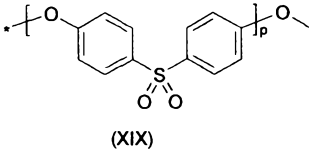
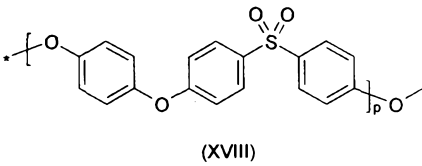
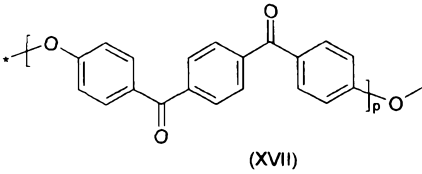
10

Les solvants utilisés pour la réaction de condensation du sulfonamide de formule XXXIX avec les polymères chlorosulfonés de formules XXIV, XXV, XXVI, XVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII sont des solvants aprotiques polaires. Les solvants préférés sont le THF, le méthylTHF, le dioxane, le dichlorométhane et le dichloroéthane, le diméthylsulfoxyde.

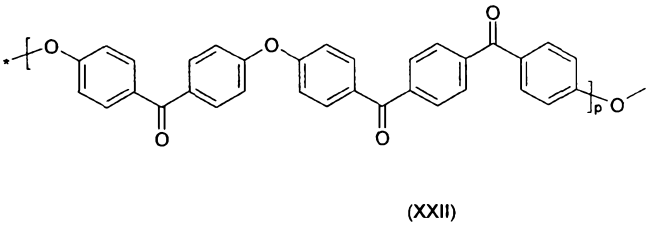
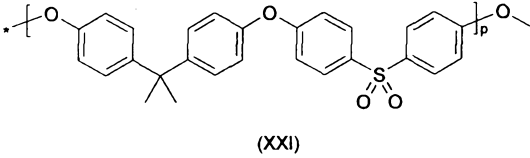
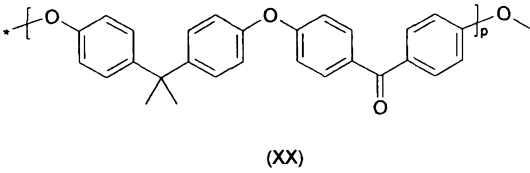
20 Selon une seconde variante, les polymères de formules I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV peuvent être obtenus :

1) en réalisant dans une première étape la chlorosulfonation d'un polymère de formules XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII et XXIII par un mélange d'acide chlorosulfonique, de chlorure de thionyle et d'un formamide selon un mode opératoire optimisé.

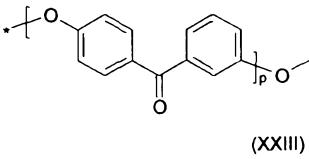




5



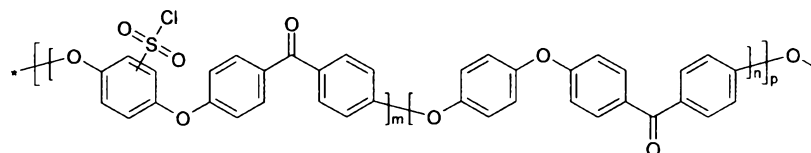
10



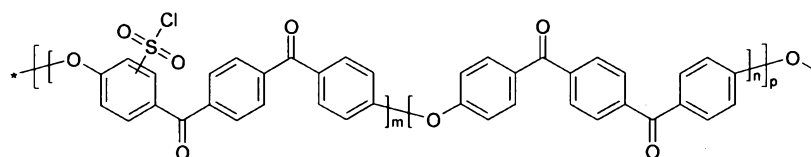
dans lesquelles

- p représente le nombre d'unités polymériques du polymère; p varie de 40 à 300, préférentiellemnt entre 60 et 200,

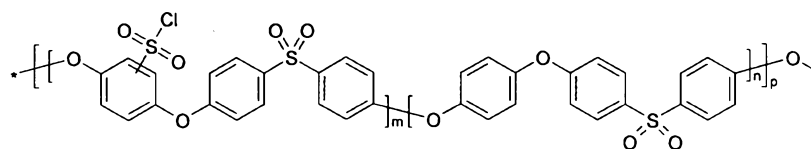
pour obtenir les polymères de formules XXIV, XXV,  
5 XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII,  
XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII



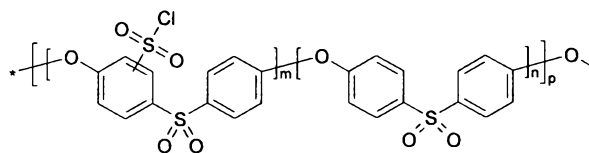
(XXIV)



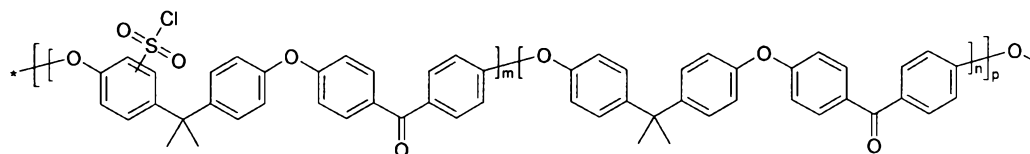
(XXV)



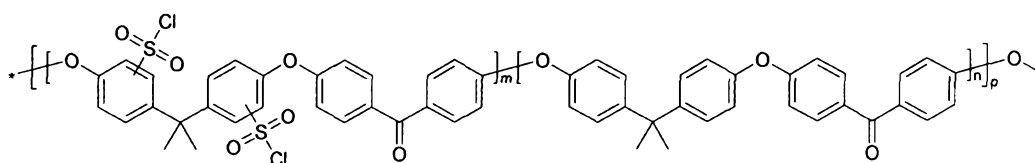
(XXVI)



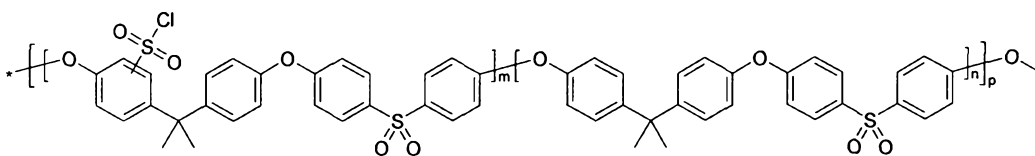
(XXVII)



(XXVIII)

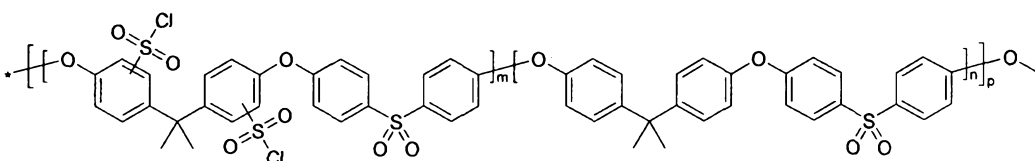


(XXIX)

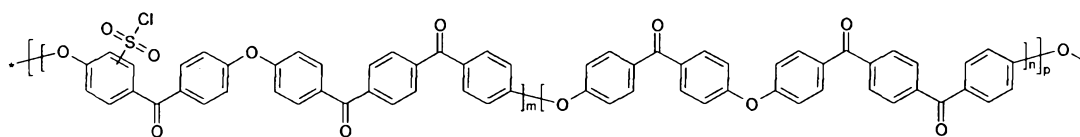


(XXX)

5

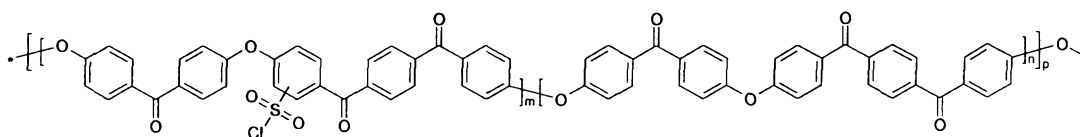


(XXXI)

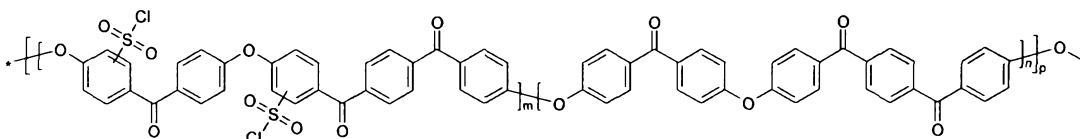


(XXXII)

10

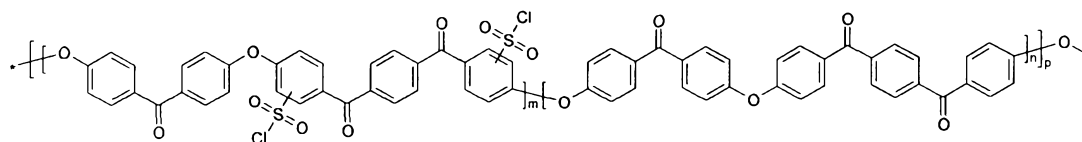


(XXXIII)

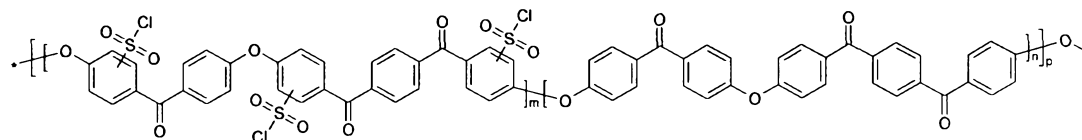


(XXXIV)

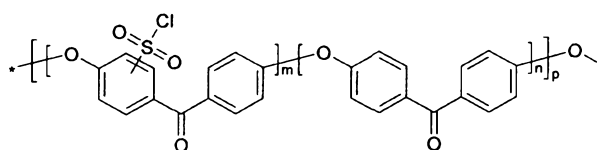




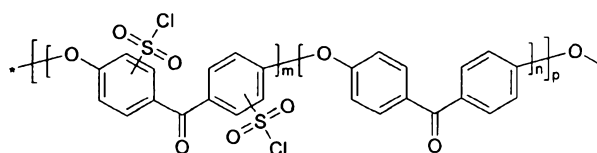
(XXXV)



(XXXVI)



(XXXVII)



(XXXVIII)

5

dans lesquelles :

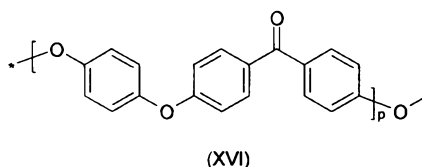
10 - m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé par un groupement chlorosulfoné. Ce pourcentage varie entre 50 et 100%, préférentiellement entre 90 et 100%.

15 - n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif dioxoaryle non fonctionnalisé par un groupement chlorosulfoné. Ce pourcentage varie entre 0 et 50%, préférentiellement entre 0 et 10%,

20 - p représente le nombre d'unités polymériques du polymère; p varie de 40 à 300, préférentiellement entre 60 et 200.

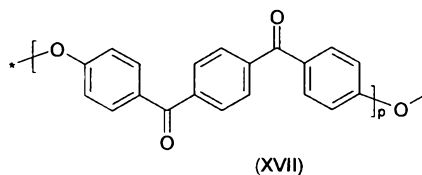
Les polymères de départ sont des produits commerciaux. Le polymère de formule XVI est connu commercialement sous le nom de poly(éther éther cétone) ou poly ether ether ketone ou PEEK

5



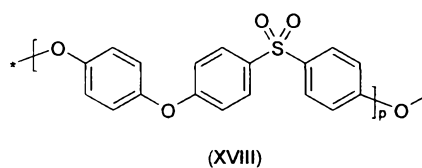
le polymère XVII est connu commercialement sous le nom de poly(éther cétone cétone) ou poly ether ketone ketone ou PEKK

10



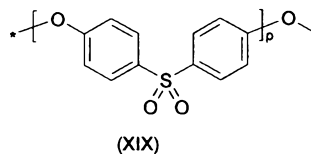
le polymère XVIII est connu commercialement sous le nom de poly(ether ether sulfone) ou PEES

15

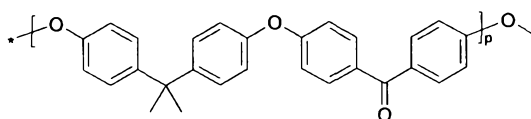


le polymère XIX est connu commercialement sous le nom de poly(ether sulfone) ou PES

20



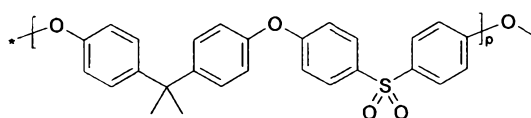
le polymère XX fait partie de la famille des poly(arène éther cétone) et est connu commercialement sous le nom de poly(bisphénol A PAEK)



(XX)

5

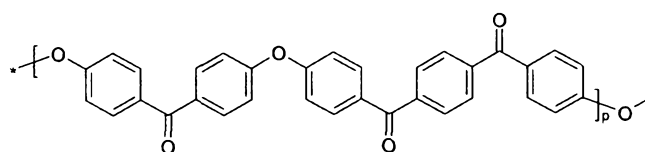
le polymère XXI fait partie de la famille des poly(arène éther sulfone) et est connu commercialement sous le nom de poly(bisphénol A PAES)



(XXI)

10

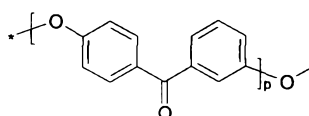
le polymère XXII est connu commercialement sous le nom de poly(éther cétone éther cétone cétone) ou poly(ether ketone ether ketone ketone) ou PEKEKK



(XXII)

15

le polymère XXIII est connu commercialement sous le nom de poly(éther cétone) ou poly(ether ketone) ou PEK



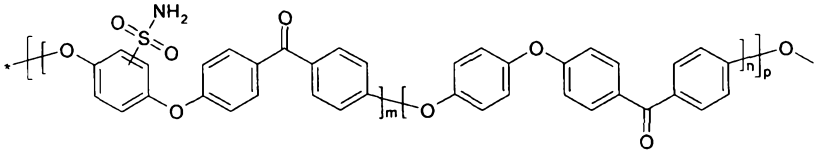
(XXIII)

20

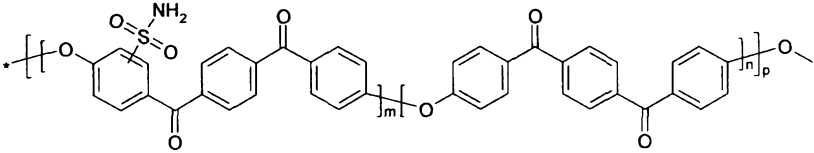
Cette liste de polymères n'est pas limitative puisqu'il existe un grand nombre d'autres polymères commercialement disponibles ou pas dans les familles des poly(aryl éther cétone), poly(aryl éther sulfone). Selon  
5 l'invention, les polymères préférés en raison de leur grande disponibilité sont le PEEK, le PEK, le PES, le PEKK et le PEKEKK.

La chlorosulfonation est réalisée à une température  
10 comprise entre 0° et 80° C. Par rapport aux motifs oxoaryles ou dioxoryles à chlorosulfoner, on introduit avec 1 à 10 équivalents d'acide chlorosulfonique, 1 à 30 équivalents de chlorure de thionyle, 1 à 10 équivalents d'un amide préférentiellement le *N,N*-diméthylformamide,  
15 avec ou sans un solvant. Les solvants préférés selon l'invention sont le THF, le méthylTHF, le dichlorométhane, le dichloroéthane. La chlorosulfonation de certains polymères peut conduire à des mélanges de nombreux isomères. Cela est particulièrement vrai pour le  
20 polymères XXII ou PEKEKK. Les polymères chlorosulfonés XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV et XXXVI sont donnés à titre d'exemple. D'autres isomères peuvent être formés durant la chlorosulfonation.

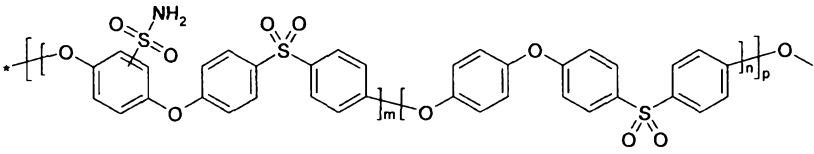
25 2) dans un deuxième étape, on fait réagir sur les polymères de formules XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII en solution de l'ammoniac gaz ou une solution d'ammoniac pour obtenir les polymères de formules XL,  
30 XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII et LIV,



(XL)

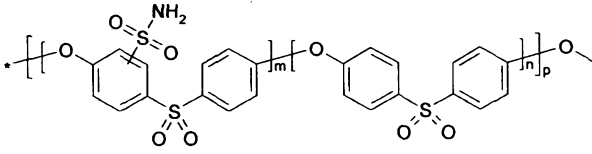


(XLI)

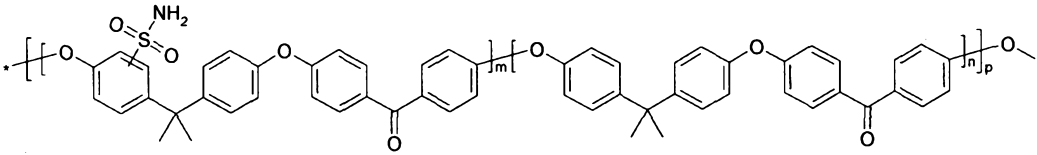


(XLII)

5

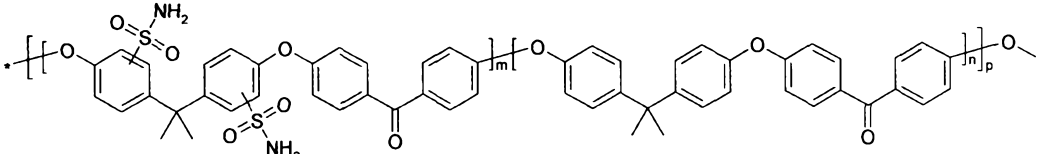


(XLIII)

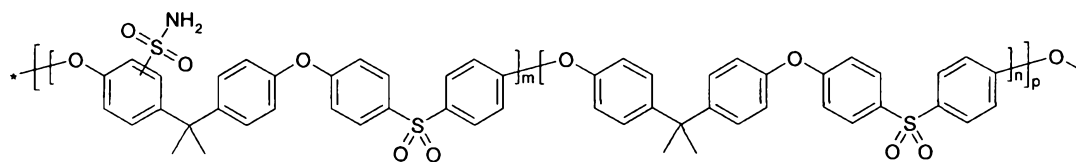


(XLIV)

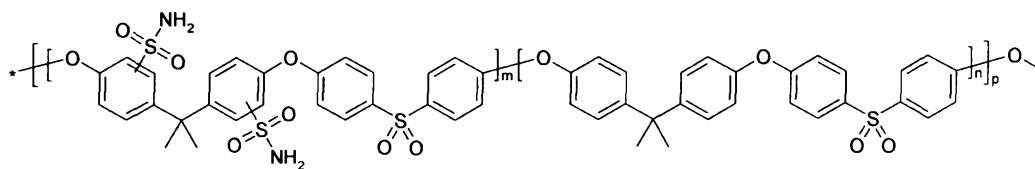
10



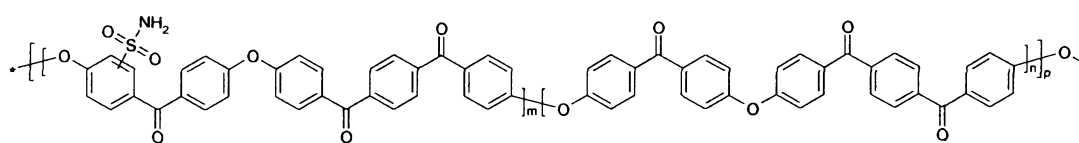
(XLV)



(XLVI)

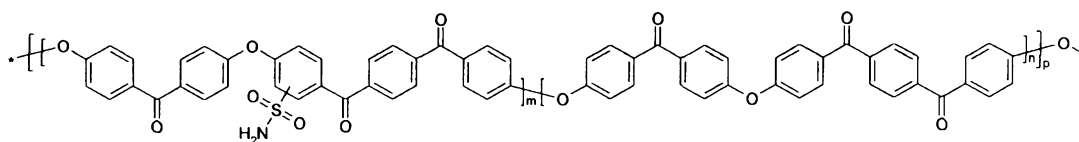


(XLVII)

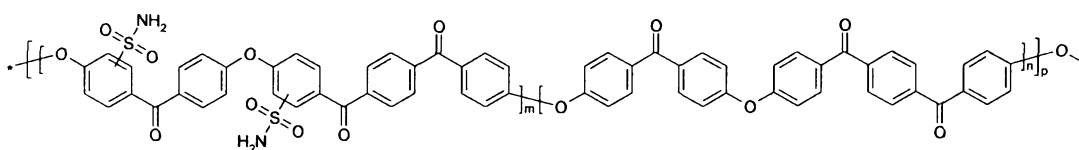


(XLVIII)

5

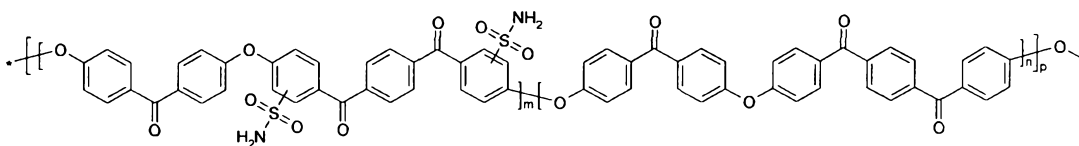


(XLIX)

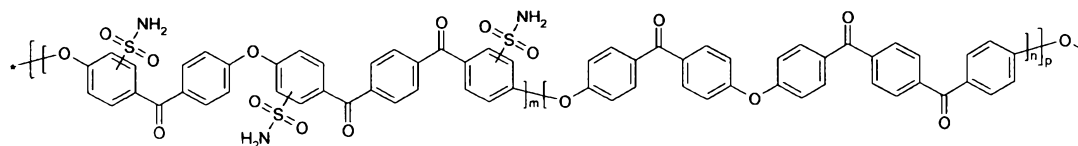


(L)

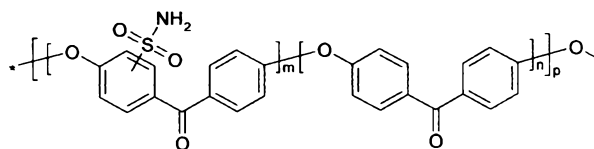
10



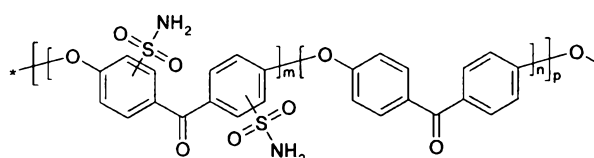
(LI)



(LII)



(LIII)



(LIV)

5

dans lesquelles :

- m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé possédant une fonction sulfonamide. Ce pourcentage varie  
10 entre 50 et 100%,

- n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle non fonctionnalisé par une fonction sulfonamide. Ce pourcentage varie entre  
15 0 et 50%,

- p représente le nombre d'unités polymériques du polymère; p varie de 40 à 300, préférentiellement entre 60 et 200.

20 Pour réaliser cette réaction avec l'ammoniac, les polymères sont solubilisés dans un solvant tel qu'un éther, un halogénoalcane, un aromatique. L'ammoniac est introduit sous forme de gaz ou de solution dans un

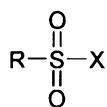
solvant de type éther, un halogénoalcane, un aromatique. Les solvants préférés sont le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le THF, le méthylTHF, le diisopropyl éther, le diéthyl éther, l'anisole, le méthanol, le dioxane, l'isopropanol. L'amination des polymères avec l'ammoniac est réalisée à une température comprise entre -20 et 60 °C. Par rapport au nombre de fonction chlorosulfonyle du polymère de formules XXIV, XXV, XXVI, XVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII, on introduit 2 à 12 équivalents d'ammoniac, préférentiellement 2 à 5 équivalents d'ammoniac. Les essais sont effectués à une température comprise entre -20°C et 60°C, de manière préférentielle entre 0 et 30 °C.

15

Les polymères de formules XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII et LIV sont des intermédiaires nouveaux.

20

3) dans un troisième temps, on fait réagir sur les polymères de formules XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII et LIV, un halogénure de sulfonyle de formule LV,



25

(LV)

dans laquelle :

30

- X représente un atome de fluor ou de chlore ou de brome ou un groupe trifluorométhanesulfonyle ou alkylsulfonyle ou arylsulfonyle;

- R représente un groupement ou des groupements différents choisi(s) parmi :



• un groupement alkyle ou cycloalkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un motif cycloalkyle, aryle, perfluoroalkyle, polyfluoroalkyle, mono ou polyéthoxylé ;

• un groupement perfluoro- ou polyfluoroalkyle éventuellement substitué par des groupes aromatiques ;

• un groupement aryle ou polyaryliques éventuellement substitués par des motifs alkyles, cycloalkyles, polyfluoro- ou perfluoroalkyles, par des fonctions nitriles, des fonctions alkyl- ou alkylsulfonyles, par des atomes de fluor ;

en présence d'une base lithiée ou sodée à une température comprise entre 0 et 80 °C, préférentiellement entre 20 et 60 °C en milieu solvant.

De manière préférentielle, on choisira comme groupement R de l'halogénure de sulfonyle (LV) un groupement alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un motif cycloalkyle, aryle ; un groupement cycloalkyle ; un groupement perfluoro- ou polyfluoroalkyle éventuellement substitué par des groupes aromatiques ; un groupement aryle ou polyarylique éventuellement substitué par des chaînes alkyles, cycloalkyles, polyfluoro- ou perfluoroalkyles, par des fonctions alcoxy, nitriles, des fonctions alkylsulfonyle, par un ou des atomes de fluor.

De manière très préférentielle, l'halogénure est choisi parmi les chlorures, bromures et fluorures de méthyle, éthyle, propyle, cyclopropyle, butyle, 1-décyle, 1-dodécyle, 1-hexanedécyl, 1-octyldécyle, (7,7-diméthyl-

2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthyle, ((1R)-7,7-diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthyle, (1S)-(7,7-diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthyle, cyclohexyleméthyle, trifluorométhyle, phényle, tolyle, 5 naphtyle, 4-trifluorométhylphényle, 3,5-bis(trifluorométhyl)phényle, trifluorophényle, 4-cyanophényle, 1,1,2,2,2-pentafluoroéthanyle, nonafluorobutyle, pentafluorophényle, 2,3,5,6-tétrafluorophényle, 4-fluorophényle, 2,4-difluorophényle, 10 3,5-difluorophényle, 2,3,4,5,6-pentafluorophényle, 4-(trifluorométhyl)phényle, 3-(trifluorométhyl)phényle, 2-(trifluorométhyl)phényle, 4-méthylphényle, 1-naphtyle, 1e 2-naphtyle, 3,5-difluorobenzyle, 4-fluorobenzyle, 3-trifluorométhylbenzyle, 4-trifluorométhylbenzyle, 2,5- 15 diméthylbenzyle, 2-phényléthyle, 4-méthoxyphényle, 4-n-butylphényle, 4-t-butylphényle, 4-butoxyphényle, 2-fluoro-5-(trifluorométhyl)phényle, 4-éthylphényle

Les bases lithiées ou sodées sont choisies 20 préférentiellement parmi la lithine, la soude, le méthylate de lithium, le méthylate de sodium, l'éthylate de lithium, l'éthylate de sodium, l'isopropylate de lithium, l'isopropylate de sodium, le tertibutylate de lithium, le tertibutylate de sodium, l'hydrure de 25 lithium, l'hydrure de sodium, le n-butyllithium, le n-butylsodium, le s-butyllithium, le diisopropylamidure de lithium, le tert-butyllithium, le méthyllithium le phényllithium, le phénylsodium, le benzyllithium, le benzylsodium, le diméthylate de lithium, le diméthylate de sodium, 30 le carbonate de lithium, le carbonate de sodium, l'acétate de lithium, l'acétate de sodium. Les bases préférées sont celles qui ne forment pas d'eau lors de la réaction.

Les solvants préférés sont le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le THF, le méthylTHF, le diisopropyl éther, le DMSO.

5

A titre d'exemple non limitatif d'agents de sulfonylation pouvant être utilisés dans l'invention, nous citerons le chlorure de 4-biphénylsulfonyle, 4-chlorobenzènesulfonyle, le chlorure de méthanesulfonyle, 10 le chlorure d'éthanesulfonyle, le chlorure de 3-fluorobenzènesulfonyle, le chlorure de 4-fluorosulfonyle, le chlorure de 4-butylbenzènesulfonyle, le chlorure de 2-naphtalènesulfonyle, le chlorure de trifluorométhanesulfonyle, le chlorure de 2,3,5,6- 15 tétrafluorobenzènesulfonyle, le chlorure de 4-fluorobenzènesulfonyle, le chlorure de 3,5-difluorobenzènesulfonyle, le chlorure de 2,3,4,5,6-pentafluorobenzènesulfonyle, le chlorure de 4-cyanobenzènesulfonyle, le chlorure de 4- 20 nitrobenzènesulfonyle, le chlorure de 4-(trifluorométhyl)benzènesulfonyle, le chlorure de 3-(trifluorométhyl)benzènesulfonyle, le chlorure de 2-(trifluorométhyl)benzènesulfonyle, le fluorure de trifluorométhanesulfonyle, le fluorure de 25 pentaéthanesulfonyle, le fluorure de nonafluorobutanesulfonyle, le bromure de méthanesulfonyle, l'anhydride triflique, l'anhydride méthanesulfonique, le bromure de 4-méthylbenzènesulfonyle.

30

Toutes les réactions sont réalisées préférentiellement avec des solvants anhydres, de préférence fraîchement distillés, et sous atmosphère

inerte et anhydre. On entend par atmosphère anhydre une atmosphère sous courant d'azote ou d'argon.

Le procédé développé par le demanderesse met en  
5 oeuvre des produits peu onéreux et conduit à des électrolytes compatibles avec les attentes du marché et dont les performances sont supérieures ou égales aux meilleurs produits.

10 De manière surprenante et inattendue, il a été constaté que les polymères de formules I , II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV étaient particulièrement filmogènes ce qui est un net avantage pour l'application visée. Ils peuvent être utilisés pour  
15 former des films d'une épaisseur comprise entre 10  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ . Les films sont préparés dans des solvants anhydres, de préférence le DMSO.

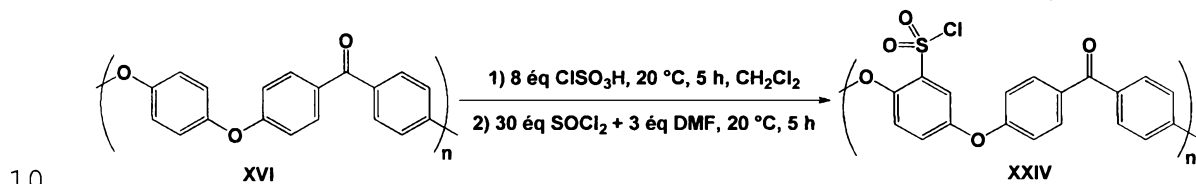
Ainsi, des films des polymères de formules I , II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et  
20 XV peuvent être facilement obtenus par évaporation d'une solution de polymère déposée sur une surface d'un matériau tel que du verre, du téflon, du plastique. L'évaporation est réalisée à une température comprise entre 20 et 80°C. L'évaporation du solvant est réalisée  
25 par chauffage, par balayage d'un gaz inerte ou par mise sous pression réduite.

Les films des polymères de formules I , II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV  
30 sont de très bons électrolytes. Les conductivités obtenues sont comprises entre  $10^{-8}$  et  $2 \times 10^{-3}$  S/cm en milieu solvant et sans solvant. Les films des polymères de formules I , II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI,

XII, XIII, XIV et XV se caractérisent par une très grande plage d'utilisation au niveau des températures allant de 20 à 100 °C.

Les exemples figurant ci-après sont présentés à titre illustratif et non limitatif de l'objet de la présente invention.

**Exemple 1 - Chlorosulfonation du PEEK. Préparation du polymère XXIV**



Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on pèse directement 1,0 g de PEEK (XVI), puis on ajoute 160 mL de dichlorométhane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEEK (XVI) de 0,022 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

L'acide chlorosulfonique (3,24 g, 8 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEEK (XVI)) est introduit à l'aide d'une seringue (1,85 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pendant 5 h. En fin de réaction, on observe la formation d'un composé visqueux orange. Le surnageant est éliminé en prenant soin de manipuler sous flux d'azote.

On introduit ensuite le chlorure de thionyle (12,29 g, 30 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEEK (XVI)) à l'aide d'une seringue (7,50 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Puis on ajoute le *N,N*-diméthylformamide (0,76 g, 3 équivalents

par rapport au nombre d'unités polymériques du PEEK (XVI)) à l'aide d'une seringue (0,81 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est de nouveau agité à 20 °C pendant 5 h, puis on ajoute  
 5 40 mL de THF distillé. En fin de réaction, on observe une solution orange.

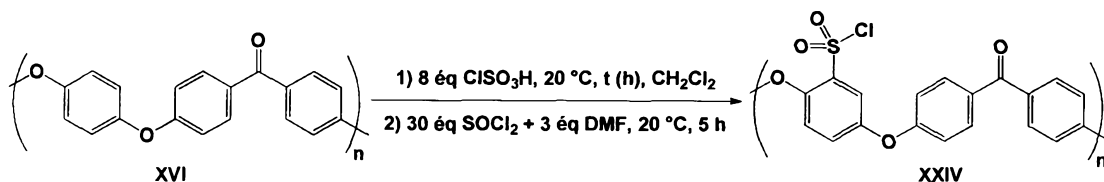
La solution orange est précipitée dans du propan-2-ol (250 mL), un précipité blanc se forme. Le solide est filtré, puis lavé avec 2 fois 50 mL de propan-2-ol et 2  
 10 fois 50 mL d'acétonitrile, puis séché pendant une nuit sous vide ( $1.10^{-2}$  mbar).

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  réalisé dans le DMSO- $\text{D}_6$  ( $^1\text{H}$  NMR (200 MHz)  $\delta$  7,92 - 7,69 (m, 4H), 7,50 (d,  $J = 2,7$  Hz, 1H), 7,36 - 6,83 (m, 6H)) confirme la structure attendue.  
 15 L'intégration du pic à 7,50 ppm en RMN  $^1\text{H}$  nous permet de connaître le taux de chlorosulfonation du PEEK (XVI). Le taux de chlorosulfonation des motifs di-oxoaryle est de 100%.

Le rendement pondéral en polymère PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) est de 98% par rapport au PEEK (XVI) engagé.  
 20

### Exemple 2-6 Préparation du polymère XXIV avec différent taux de fonctionnalisation

25 Selon le protocole décrit dans l'exemple 1 les polymères suivants ont été préparés :

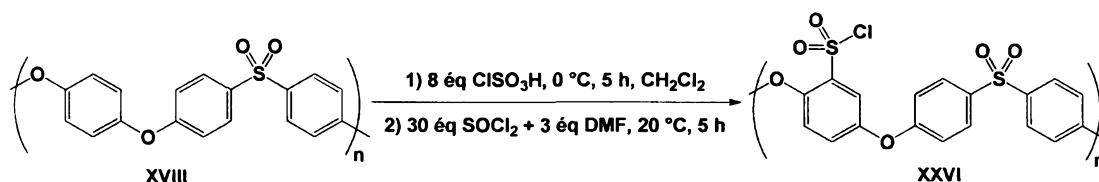


Les différences avec le protocole décrit dans l'exemple 1  
 30 sont :

- la masse de PEEK de départ
- le temps de réaction de la première étape

Exemple	m <sub>PEEK</sub> (g)	t (h)	Taux de fonctionnalisation (%)	Rendement massique (%)
2	1	3	72	91
3	2	4	81	93
4	2	5	93	97
5	5	15	96	96
6	10	15	99	96

5 **Exemple 7 - Chlorosulfonation du PEES. Préparation du polymère XXVI**



10 Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on pèse directement 1,0 g de PEES (XVIII), puis on ajoute 160 mL de dichlorométhane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEES (XVIII) de 0,019 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

15 L'acide chlorosulfonique (2,88 g, 8 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEES (XVIII)) est introduit à l'aide d'une seringue (1,64 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 0 °C pendant 5 h. En fin de

20 réaction, on observe la formation d'un composé visqueux

brun. Le surnageant est éliminé en prenant soin de manipuler sous flux d'azote.

On introduit ensuite le chlorure de thionyle (10,93 g, 30 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEES (XVIII)) à l'aide d'une seringue (6,6 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Puis on ajoute le *N,N*-diméthylformamide (0,76 g, 3 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEES (XVIII)) à l'aide d'une seringue (0,68 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est de nouveau agité à 20 °C pendant 5 h, puis on ajoute 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> distillé. En fin de réaction, on observe une solution brune.

La solution brune est précipitée dans du propan-2-ol (250 mL), un précipité blanc se forme. Le solide est filtré, puis lavé avec 2 fois 50 mL de propan-2-ol et 2 fois 50 mL d'acétonitrile, puis séché pendant une nuit sous vide ( $1 \cdot 10^{-2}$  mbar).

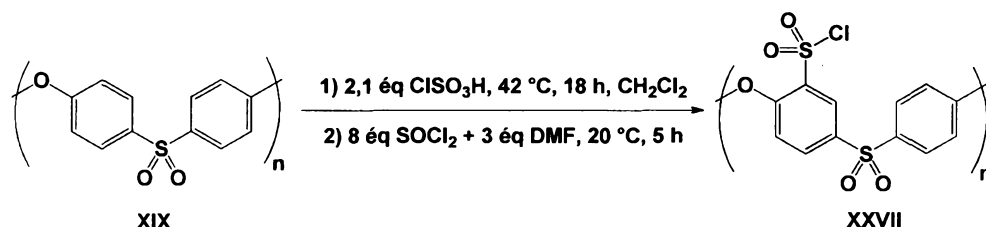
Le spectre RMN <sup>1</sup>H réalisé dans le DMSO-D<sub>6</sub> (<sup>1</sup>H NMR (200 MHz) δ 7,91 (ddd, *J* = 18,6, 8,8, 2,9 Hz, 4H), 7,44 (s, 1H), 7,18 (d, *J* = 7,2 Hz, 4H), 6,99 (d, *J* = 7,3 Hz, 2H) confirme la structure attendue.

L'intégration du pic à 7,44 ppm en RMN <sup>1</sup>H nous permet de connaître le taux de chlorosulfonation du PEES (XVIII). Le taux de chlorosulfonation des motifs di-oxoaryle est de 100%.

Le rendement pondéral en polymère PEESO<sub>2</sub>Cl (XXVI) est de 93 % par rapport au PEES (XVIII) engagé.

**Exemple 8 - Chlorosulfonation du PES. Préparation du polymère XXVII**





Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on pèse directement 0,5 g de PES (XIX), puis on ajoute 80 mL de dichlorométhane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PES (XIX) de 0,027 M, après 1 h sous agitation à 20 °C, le PES (XIX) est solubilisé. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

L'acide chlorosulfonique (0,527 g, 2,1 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PES (XIX)) est introduit à l'aide d'une seringue (0,30 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 42 °C pendant 18 h. En fin de réaction, on observe la formation d'un composé visqueux jaune. Le surnageant est éliminé en prenant soin de manipuler sous flux d'azote.

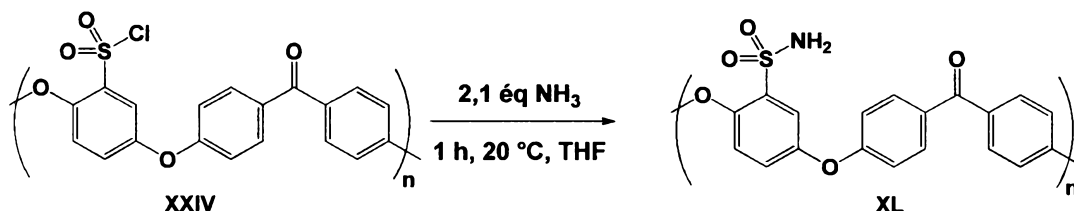
On introduit ensuite le chlorure de thionyle (2,03 g, 8 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PES (XIX)) à l'aide d'une seringue (1,24 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Puis on ajoute le *N,N*-diméthylformamide (0,47 g, 3 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PES (XIX)) à l'aide d'une seringue (0,50 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est de nouveau agité à 20 °C pendant 5 h, puis on ajoute 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> distillé. En fin de réaction, on n'observe une solution jaune.

La solution jaune est précipitée dans du propan-2-ol (80 mL), un précipité blanc se forme. Le solide est filtré, puis lavé avec 2 fois 20 mL de propan-2-ol et 3 fois 20 mL d'acétonitrile, puis séché pendant une nuit sous vide ( $1.10^{-2}$  mbar).

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  réalisé dans DMSO- $\text{D}_6$  ( $^1\text{H}$  NMR (200 MHz)  $\delta$  8,29 (s, 1H), 7,92 (s, 3H), 7,19 (s, 3H)) confirme la structure attendue. L'intégration du pic à 8,29 ppm en RMN  $^1\text{H}$  nous permet de connaître le taux de chlorosulfonation du PES (XIX). Le taux de chlorosulfonation des motifs oxoaryle est de 100%.

Le rendement pondéral en polymère PESSO<sub>2</sub>Cl (XXVII) est de 98% par rapport au PES (XIX) engagé.

#### Exemple 9 -Préparation du polymère XL : PEEKSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>



Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,300 g de PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) préparé selon l'exemple 1, dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) de 0,078 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

Cette solution est ajoutée lentement sur une solution d'ammoniac (4,2 mL, [C] = 0,5 M dans le THF, 2,1 équivalents par rapport au PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV)) dans 10 mL de tétrahydrofurane à 0 °C, puis retour à 20 °C. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pendant 1 h. En fin

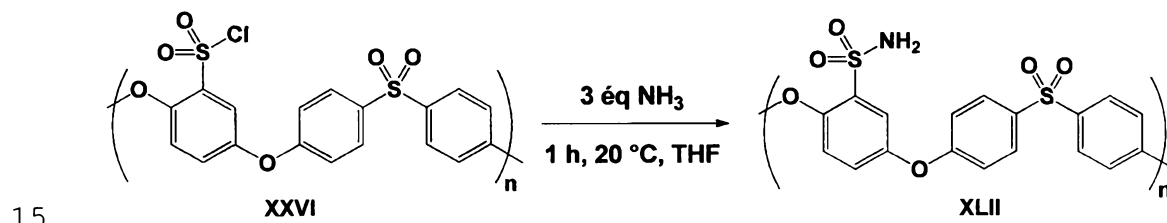
de réaction, on observe la formation d'un précipité blanc.

Le mélange réactionnel est filtré et le solide est lavé avec 2 fois 10 mL de tétrahydrofurane. Le solvant du filtrat est évaporé à l'évaporateur rotatif, puis le produit obtenu est séché pendant une nuit sous vide ( $1.10^{-2}$  mbar).

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  réalisé dans le DMSO- $\text{D}_6$  ( $^1\text{H}$  NMR (200 MHz)  $\delta$  8,07 - 7,90 (m, 4H), 7,65 - 7,29 (m, 5H), 7,29 - 7,13 (m, 4H)) confirme la structure attendue.

Le rendement pondéral en polymère PEEKSO $_2$ NH $_2$  (XL) est de 96% par rapport au polymère PEEKSO $_2$ Cl (XXIV) engagé.

#### Exemple 10 -Préparation du polymère XLII : PEESO $_2$ NH $_2$



Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,300 g de PEESO $_2$ Cl (XXVI) préparé selon l'exemple 7, dans 17 mL de tétrahydrofurane distillé et 3 mL de *N,N*-diméthylformamide de manière à avoir une concentration molaire en PEESO $_2$ Cl (XXVI) de 0,035 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

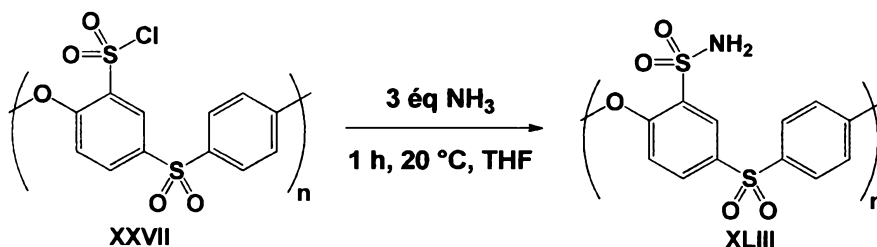
Cette solution est ajoutée lentement sur une solution d'ammoniac (8,7 mL, [C] = 0,5 M dans le THF, 3 équivalents par rapport au PEESO $_2$ Cl (XXVI)) dans 10 mL de tétrahydrofurane à 0 °C, puis retour à 20 °C. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pendant 1 h. En fin de réaction, on observe une solution laiteuse.

Le mélange réactionnel est précipité dans le méthanol, puis après filtration, le solide obtenu est lavé avec 2 fois 10 mL d'acétonitrile, puis le produit obtenu est séché pendant une nuit sous vide ( $1.10^{-2}$  mbar).

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  réalisé dans le  $\text{DMSO}-d_6$   $^1\text{H}$  NMR (200 MHz)  $\delta$  7,98 (dd,  $J = 8,7, 4,2$  Hz, 4H), 7,63 – 7,30 (m, 5H), 7,21 (dd,  $J = 8,4, 4,7$  Hz, 4H) confirme la structure attendue.

Le rendement pondéral en polymère  $\text{PESSO}_2\text{NH}_2$  (XLIII) est de 92 % par rapport au polymère  $\text{PESSO}_2\text{Cl}$  (XXVII) engagé.

#### Exemple 11 -Préparation du polymère XLIII : $\text{PESSO}_2\text{NH}_2$



15

Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,300 g de  $\text{PESSO}_2\text{Cl}$  (XXVII) préparé selon l'exemple 8, dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en  $\text{PESSO}_2\text{Cl}$  (XXVII) de 0,091 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

Cette solution est ajoutée lentement sur une solution d'ammoniac (10 mL,  $[\text{C}] = 0,5$  M dans le THF, 3 équivalents par rapport au  $\text{PESSO}_2\text{Cl}$  (XXVII)) dans 10 mL de tétrahydrofurane à  $0^\circ\text{C}$ , puis retour à  $20^\circ\text{C}$ . Le mélange réactionnel est agité à  $20^\circ\text{C}$  pendant 1 h. En fin de réaction, on observe la formation d'un précipité blanc.

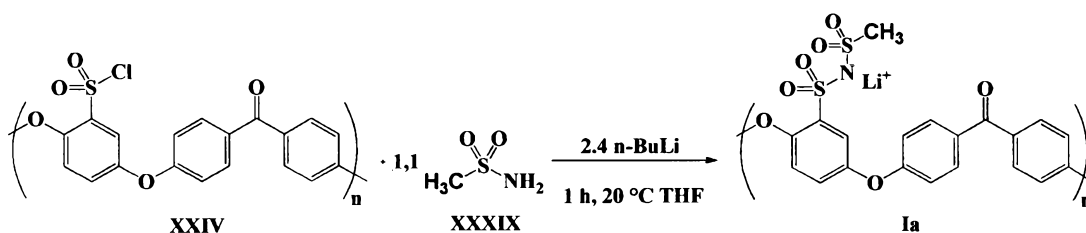
25

Le mélange réactionnel est filtré et le solide est lavé avec 2 fois 10 mL de tétrahydrofurane. Le solvant du filtrat est évaporé à l'évaporateur rotatif, puis le produit obtenu est séché pendant une nuit sous vide (1.10<sup>-2</sup> mbar).

Le spectre RMN 1H réalisé dans le DMSO-D6 (<sup>1</sup>H NMR (200 MHz) δ 7,79 (s, 3H), 7,58 (s, 1H), 7,50 - 7,35 (m, 1H), 7,33 - 7,02 (m, 4H)) confirme la structure attendue.

Le rendement pondéral en PESSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XLIII) est de 98% par rapport au PESSO<sub>2</sub>Cl (XXVII) engagé.

### Exemple 12 -Préparation du polymère Ia avec R=CH<sub>3</sub> et M=Li



Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,200 g de PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) préparé selon l'exemple 1, dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) de 0,052 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on introduit successivement 0,054 g de méthanesulfonamide (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XXXIX), 1,1 équivalents par rapport au nombre de motif SO<sub>2</sub>Cl), 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XXXIX) de 0,057 M et 0,62 mL de n-BuLi ([C] = 2 M dans l'hexane, 2,4 équivalents par rapport au PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV)) à l'aide

d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pendant 15 min. On introduit ensuite la solution de PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) préalablement préparé à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 20°C pendant 1 h. En fin de réaction, on observe un précipité blanc.

Le solvant est évaporé. Le solide obtenu est lavé avec 3 fois 10 mL de tétrahydrofurane, puis le produit obtenu est séché pendant une nuit sous vide ( $1 \cdot 10^{-2}$  mbar).

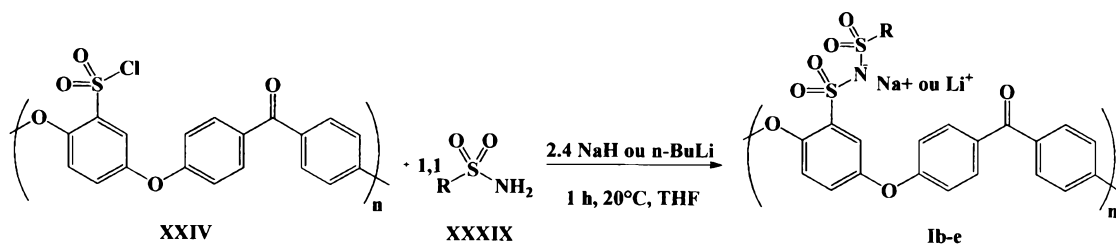
Le spectre RMN <sup>1</sup>H réalisé dans le DMSO-D<sub>6</sub> (<sup>1</sup>H NMR (200 MHz) δ 7,97 - 7,64 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,34 - 6,91 (m, 6H), 2,46 (s, 3H)) confirme la structure attendue.

Le spectre RMN du <sup>1</sup>H montre qu'il y a un groupement méthylsulfonamide par rapport au motif dioxoaryle à 2,46 ppm.

Le rendement pondéral en PEEKSO<sub>2</sub>N<sup>-</sup>(Li<sup>+</sup>)SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (Ia) est de 97% par rapport au PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) engagé.

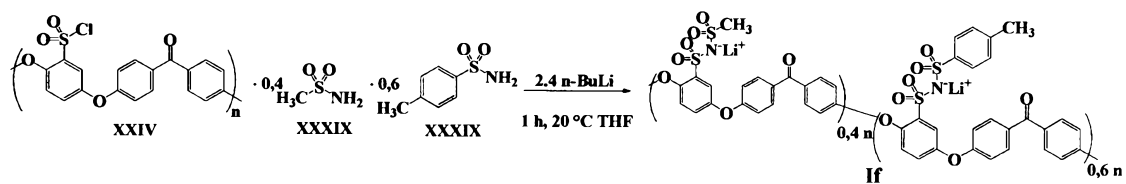
### Exemples 13 à 16 - Préparation des polymères Ib - Ie avec différentes sulfonamides

Selon le protocole décrit dans l'exemple 12 les polymères suivants ont été préparés :



Exemple	Sulfonamides	Bases	Rendement (%)	Produits
13		NaH	98	
14		<i>n</i> -BuLi	97	
15		<i>n</i> -BuLi	97	
16		<i>n</i> -BuLi	94	

**Exemple 17 - Préparation du polymère If : bi-fonctionnalisé (Méthode 1)**



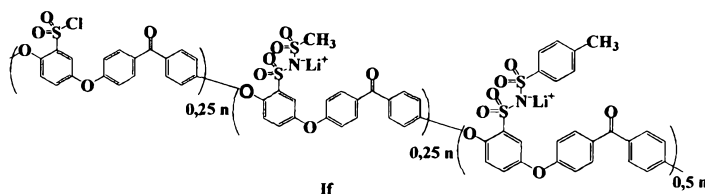
Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,200 g de PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) préparé selon l'exemple 1, dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) de 0,052 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on introduit successivement 0,0197 g de méthanesulfonamide (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XXXIX), 0,4 équivalents par rapport au nombre de motif SO<sub>2</sub>Cl), 0,0531 g de p-toluènesulfonamide (CH<sub>3</sub>PhSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XXXIX), 0,6 équivalents par rapport au nombre de motif SO<sub>2</sub>Cl), 10 mL de tétrahydrofurane distillé et 0,62 mL de *n*-BuLi ([C] = 2 M dans l'hexane, 2,4 équivalents par rapport au PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV)) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pendant 15 min. On introduit ensuite la solution de PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) préalablement préparé à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 20°C pendant 30 min. En fin de réaction, on observe un précipité blanc.

Le solvant est évaporé. Le solide obtenu est lavé avec 3 fois 10 mL de tétrahydrofurane et 2 fois 20 mL CH<sub>3</sub>CN, puis le produit obtenu est séché pendant une nuit sous vide (1.10<sup>-2</sup> mbar).

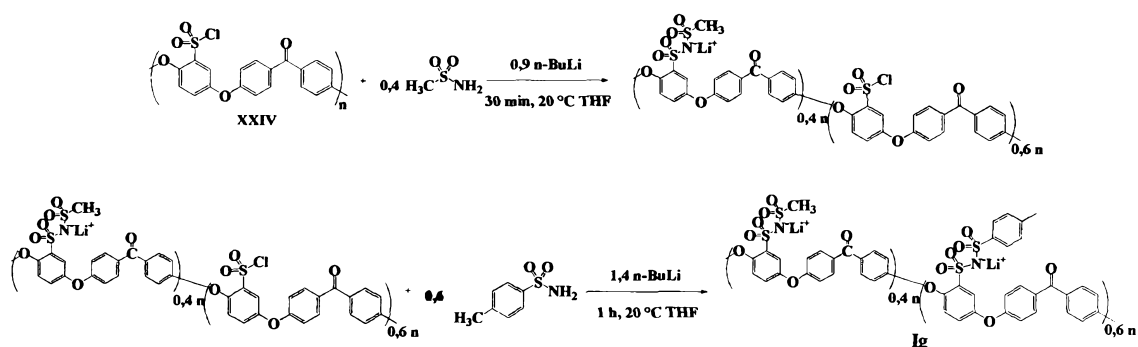
Le spectre RMN <sup>1</sup>H réalisé dans le DMSO-D<sub>6</sub> <sup>1</sup>H NMR (200 MHz) δ 7,91 - 7,66 (m, 4H), 7,57 - 7,41 (m, 2H), 7,31 - 6,92 (m, 7H), 2,43 (s, 0,75H), 2,27 (s, 1,5H), nous permet de déduire la structure suivante :





Le rendement pondéral en PEEK(SO<sub>2</sub>Cl)<sub>0,25n</sub>(SO<sub>2</sub>N<sup>-</sup>(Li<sup>+</sup>)SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>0,25n</sub>(SO<sub>2</sub>N<sup>-</sup>(Li<sup>+</sup>)SO<sub>2</sub>PhCH<sub>3</sub>)<sub>0,5n</sub> (If) est de 91% par rapport au PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) engagé.

### Exemple 18 - Préparation du polymère Ig : bi-fonctionnalisé (Méthode 2)



10

Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,200 g de PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) préparé selon l'exemple 1, dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) de 0,052 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on introduit successivement 0,0197 g de méthanesulfonamide (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XXXIX), 0,4 équivalents par rapport au nombre de motifs SO<sub>2</sub>Cl) et 10 mL de tétrahydrofurane distillé et 0,26 mL de n-BuLi ([C] = 2 M dans l'hexane, 0,9 équivalents par rapport au PEEKSO<sub>2</sub>Cl

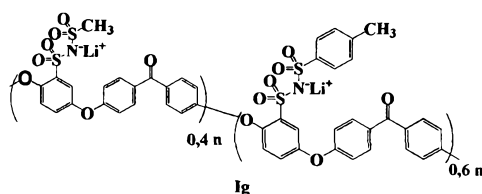
20

(XXIV)) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pendant 15 min. On introduit ensuite la solution de PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) préalablement préparée à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 20°C pendant 30 min.

On introduit ensuite successivement 0,0197 g de *p*-toluènesulfonamide (CH<sub>3</sub>PhSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XXXIX), 0,6 équivalents par rapport au nombre de motif SO<sub>2</sub>Cl) et 0,36 mL de *n*-BuLi ([C] = 2 M dans l'hexane, 1,4 équivalents par rapport au PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV)) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pendant 15 min. On introduit ensuite la solution de PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) préalablement préparé à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 20°C pendant 1 h. En fin de réaction, on observe un précipité blanc.

Le solvant est évaporé. Le solide obtenu est lavé avec 3 fois 10 mL de tétrahydrofurane, puis le produit obtenu est séché pendant une nuit sous vide (1.10<sup>-2</sup> mbar).

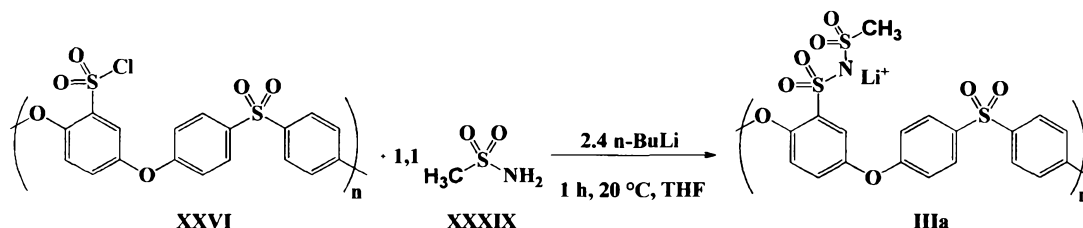
Le spectre RMN <sup>1</sup>H réalisé dans le DMSO-D<sub>6</sub> <sup>1</sup>H NMR (200 MHz) δ 7,91 - 7,69 (m, 4H), 7,60 - 7,43 (m, 2,2H), 7,31 - 6,95 (m, 7,2H), 2,44 (s, 1,2H), 2,27 (s, 1,8H) confirme la structure attendue.



Le rendement pondéral en PEEK(SO<sub>2</sub>N<sup>-</sup>(Li<sup>+</sup>)SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>0,4n</sub>(SO<sub>2</sub>N<sup>-</sup>(Li<sup>+</sup>)SO<sub>2</sub>PhCH<sub>3</sub>)<sub>0,6n</sub> (Ig) est de 89 % par rapport au PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) engagé.

5

**Exemple 19 -Préparation du polymère IIIa avec R=CH<sub>3</sub> et M=Li**



Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de  
 10 0,200 g de PEESSO<sub>2</sub>Cl (XXVI) préparé selon l'exemple 7,  
 dans 9 mL de tétrahydrofurane distillé et 1 mL *N,N*-  
 diméthylformamide distillé de manière à avoir une  
 concentration molaire en PEESSO<sub>2</sub>Cl (XXVI) de 0,052 M.  
 Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été  
 15 distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre  
 cylindrique, on introduit successivement 0,045 g de  
 méthanesulfonamide (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XXXIX), 1,1 équivalents par  
 rapport au nombre de motif SO<sub>2</sub>Cl), 10 mL de  
 20 tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une  
 concentration molaire en CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XXXIX) de 0,0472 M et  
 0, 57 mL de *n*-BuLi ([C] = 2 M dans l'hexane, 2,4  
 équivalents par rapport au PEESSO<sub>2</sub>Cl (XXVI)) à l'aide  
 d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux  
 25 d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pendant  
 15 min. On introduit ensuite la solution de PEESSO<sub>2</sub>Cl  
 (XXVI) préalablement préparée à l'aide d'une seringue en  
 prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction

se poursuit à 20°C pendant 1 h. En fin de réaction, on observe un précipité blanc.

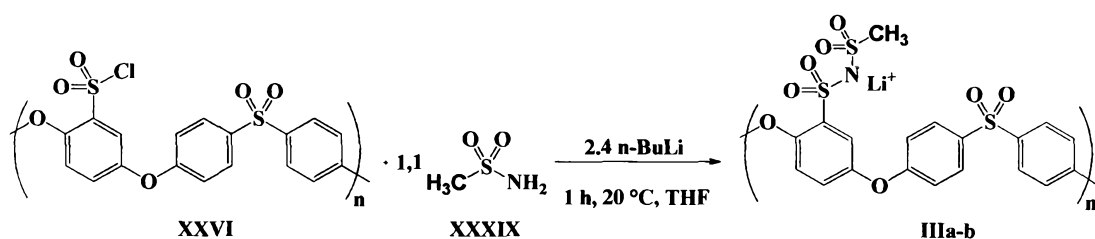
Le solvant est évaporé. Le solide obtenu est lavé avec 3 fois 10 mL de tetrahydrofurane, puis séché pendant 5 une nuit sous vide ( $1.10^{-2}$  mbar).

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  réalisé dans le DMSO- $\text{D}_6$  ( $^1\text{H}$  NMR (200 MHz)  $\delta$  8,05 - 7,78 (m, 4H), 7,44 (s, 1H), 7,33 - 6,90 (m, 6H), 2,44 (s, 3H)) confirme la structure attendue. Le spectre RMN du  $^1\text{H}$  montre qu'il y a un 10 groupement méthylsulfonamide par rapport au motif dioxoaryle à 2,44 ppm.

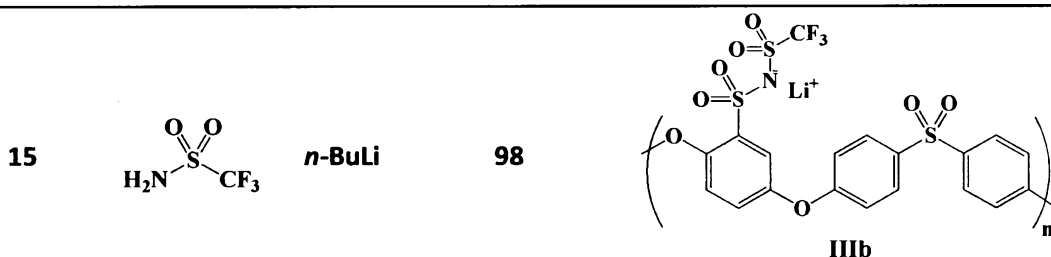
Le rendement pondéral en  $\text{PESSO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CH}_3$  (IIIa) est de 97% par rapport au  $\text{PESSO}_2\text{Cl}$  (XXVI) engagé.

## 15 Exemples 20 - Préparation des polymères IIIa-b avec différents sulfonamides

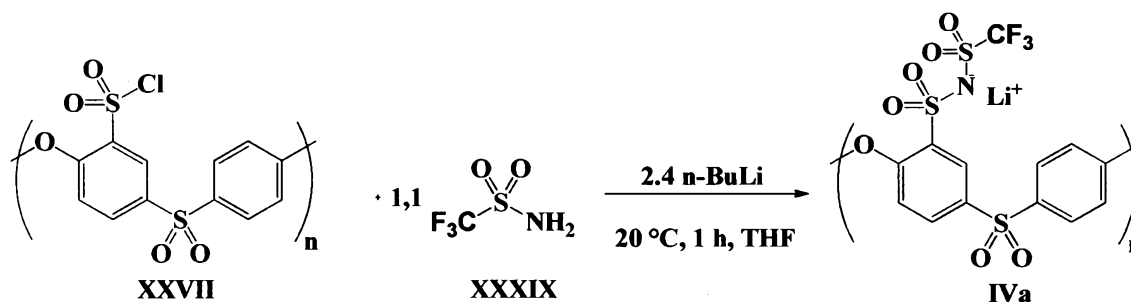
Selon le protocole décrit dans l'exemple 19 les polymères suivants ont été préparés :



Exemple	Sulfonamides	Bases	Rendement (%)	Produits
14		<i>n</i> -BuLi	97	



**Exemple 21 -Préparation du polymère IV avec R=CF<sub>3</sub> et M=Li**



5

Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,200 g de  $\text{PESSO}_2\text{Cl}$  (XXVII) préparé selon l'exemple 8, dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en  $\text{PESSO}_2\text{Cl}$  (XXVII) de 0,060 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on introduit successivement 0,099 g de méthanesulfonamide ( $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  (XXXIX), 1,1 équivalents par rapport au nombre de motif  $\text{SO}_2\text{Cl}$ ), 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  (XXXIX) de 0,066 M et 0,72 mL de  $n\text{-BuLi}$  ( $[\text{C}] = 2 \text{ M}$  dans l'hexane, 2,4 équivalents par rapport au  $\text{PESSO}_2\text{Cl}$  (XXVII)) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pendant

15 min. On introduit ensuite la solution de  $\text{PESSO}_2\text{Cl}$  (XXVII) préalablement préparé à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à  $20^\circ\text{C}$  pendant 1 h. En fin de réaction, on observe un précipité blanc.

Le solvant est évaporé. Le solide obtenu est lavé avec 3 fois 10 mL de tétrahydrofurane, puis obtenu est séché pendant une nuit sous vide ( $1.10^{-2}$  mbar).

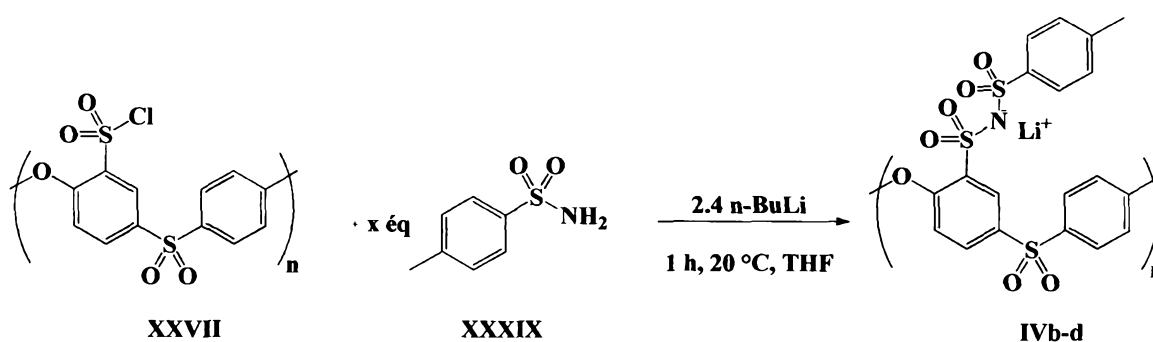
Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et du  $^{19}\text{F}$  réalisés dans le DMSO- $\text{D}_6$  ( $^1\text{H}$  NMR (200 MHz)  $\delta$  8,40 - 8,22 (m, 1H), 8,11 - 7,83 (m, 3H), 7,40 - 7,01 (m, 3H).  $^{19}\text{F}$  NMR (188 MHz)  $\delta$  -77,81 (s) confirment la structure attendue.

Le spectre RMN du  $^{19}\text{F}$  montre un seul pic correspondant au trifluorométhylsulfonamide polymérique.

Le rendement pondéral en  $\text{PESSO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CF}_3$  (IVa) est de 83% par rapport au  $\text{PESSO}_2\text{Cl}$  (XXVII) engagé.

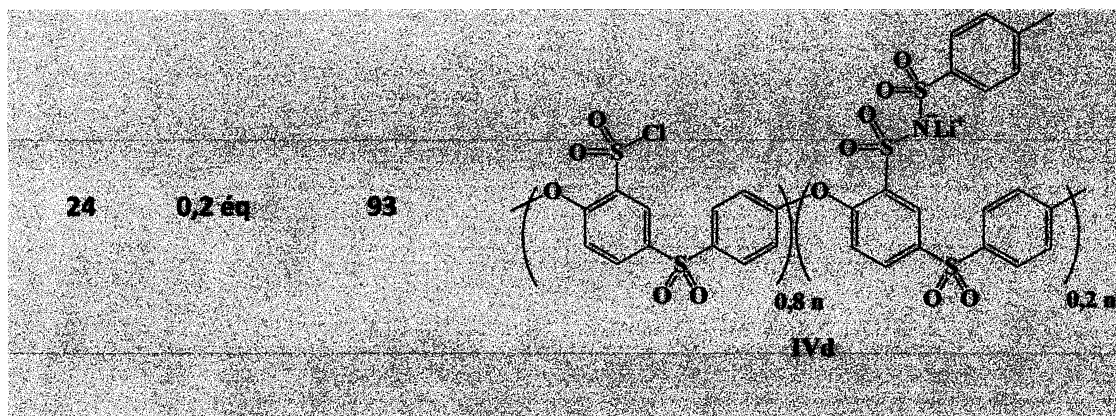
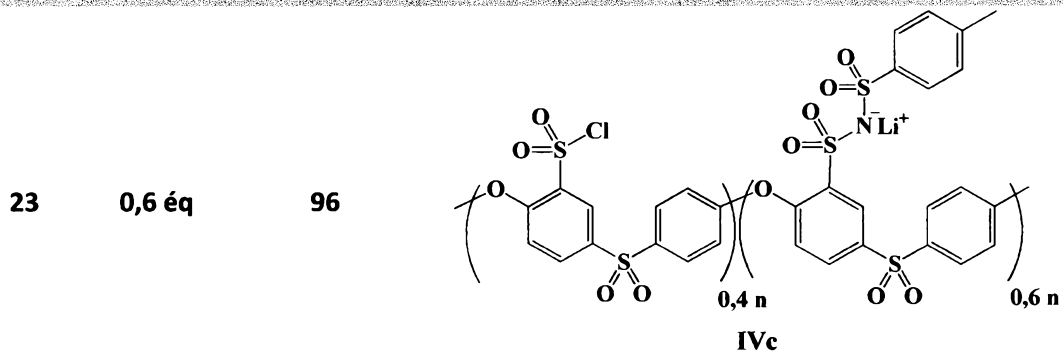
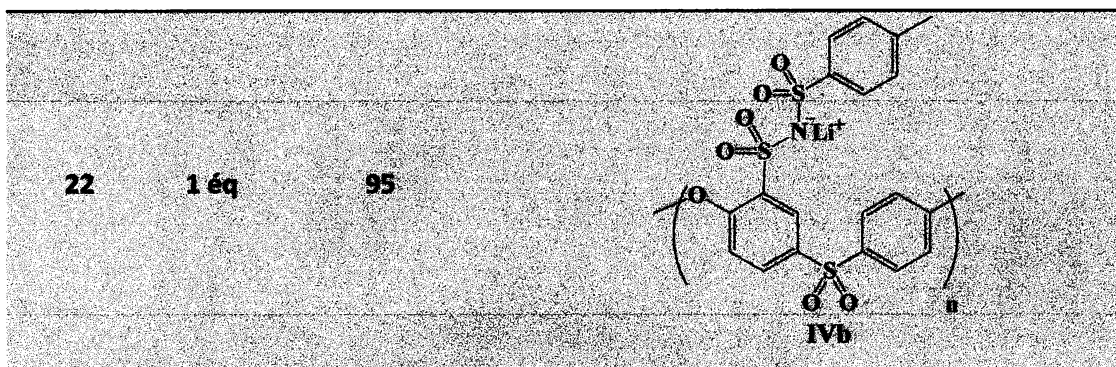
#### Exemples 22 à 24 - Préparation des polymères IVb-d avec différentes sulfonamides

Selon le protocole décrit dans l'exemple 21 les polymères suivants ont été préparés :

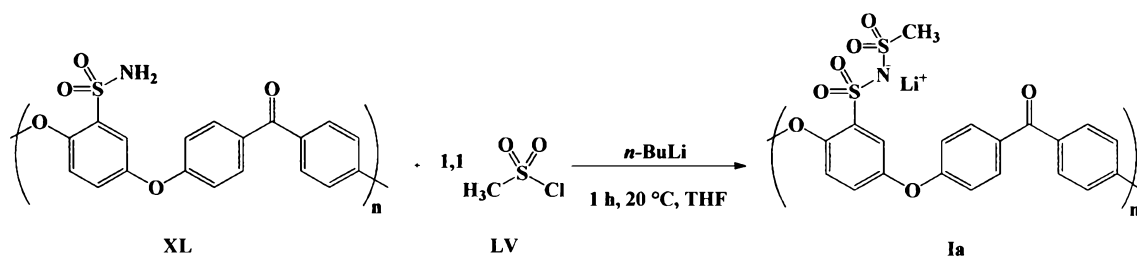


25

Exemple	x éq	Rendement (%)	Produits
---------	------	---------------	----------



**Exemples 25 -Préparation alternative du polymère Ia avec R=CH<sub>3</sub> et M=Li**



5

Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,200 g de PEEKSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XL) préparé selon l'exemple 9,

dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEEKSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XL) de 0,057 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote. Après solubilisation du PEEKSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, on ajoute 0,68 mL de *n*-BuLi ([C] = 2 M dans l'hexane, 2,4 équivalents par rapport au PEEKSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XL)) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Après 15 min à température ambiante, on introduit 0,0783 g le chlorure de méthanesulfonyle (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl (LV), 1,2 équivalent par rapport au nombre de motif SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>). La réaction se poursuit à 20°C pendant 1 h. En fin de réaction, on observe un précipité blanc.

Le solvant est évaporé. Le solide obtenu est lavé avec 3 fois 10 mL de tétrahydrofurane, puis le produit obtenu est séché pendant une nuit sous vide (1.10<sup>-2</sup> mbar).

Le spectre RMN <sup>1</sup>H réalisé dans le DMSO-D<sub>6</sub> (<sup>1</sup>H NMR (200 MHz) δ 7,97 - 7,64 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,34 - 6,91 (m, 6H), 2,46 (s, 3H)) confirme la structure attendue.

Le spectre RMN du <sup>1</sup>H montre qu'il y a un groupement méthylsulfonamide par rapport au motif dioxoaryle à 2,46 ppm.

Le rendement pondéral en PEEKSO<sub>2</sub>N<sup>-</sup>(Li<sup>+</sup>)SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (Ia) est de 35 % par rapport au PEEKSO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XL) engagé.

### Exemples 26-28 - Préparation de films de polymère

Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on pèse directement 100 mg de polymère I, III ou IV, puis on ajoute 3 mL de diméthylesulfoxyde distillé. Tous les solvants utilisés lors de ces



synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote. Après solubilisation complète du polymère, la solution est introduite dans une boîte de pétri de 5 cm de diamètre. La boîte de pétri est déposée  
5 sur une plaque chauffante à 50 °C. Après une nuit, le solvant est totalement évaporé et on obtient un film cylindrique de 5 cm de diamètre d'une épaisseur de l'ordre de 100 µm.

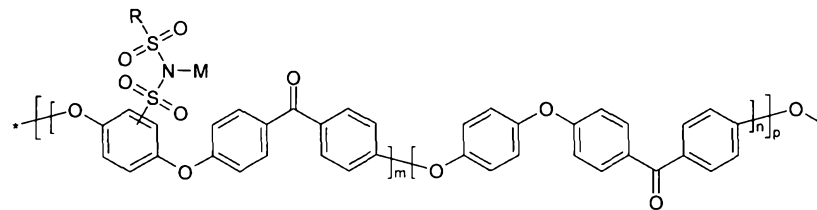
## 10 **Exemples 29 - Mesures de conductivités**

Les conductivités ioniques des polymères préparés dans les exemples 12-16 ont été déterminées par spectroscopie d'impédance. Les résultats obtenus avec le polymère  
15 décrit dans l'exemple 7 sont rapportés dans la figure 1 (page 1/1) et confrontés aux résultats obtenus dans la publication de D. Gigmes et coll. dans Nature Materials, 12, 452-457 (2013).

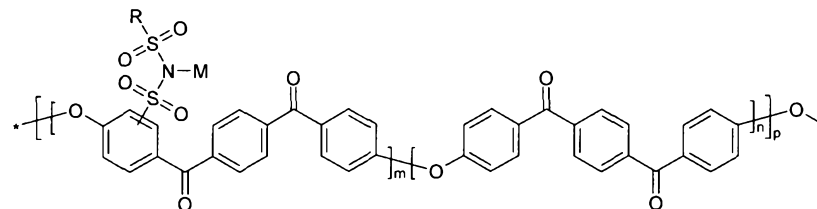
20 On peut remarquer qu'à basse température (< 45 °C), les conductivités sont supérieures aux conductivités publiées dans le brevet FR 2979630 et la publication de D. Gigmes et coll. dans Nature Materials, 12, 452-457 (2013), même sans ajout de solvant. De plus, les conductivités  
25 obtenues en présence d'un solvant plastifiant, comme l'acétonitrile ou le diméthylecarbonate (DMC), sont du même ordre de grandeur voire supérieures aux résultats décrits dans le brevet FR 2979630 et la publication de D. Gigmes et coll. dans Nature Materials, 12, 452-457 (2013)  
30 sur toute la gamme de température étudiée.

## REVENDICATIONS

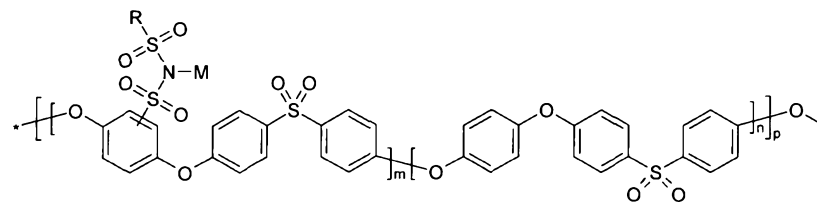
1. Polymères de la famille des polyaryle éther  
 5 cétones ou polymères polyéther sulfones contenant des  
 sels de lithium ou de sodium de bis(sulfonyl)imides  
 greffés répondant aux formules I , II, III, IV, V, VI,  
 VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV.



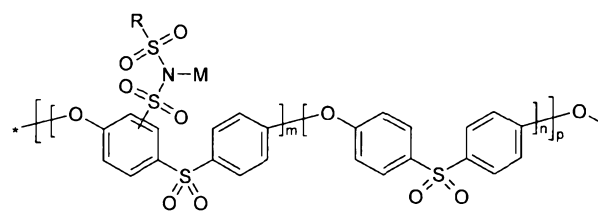
(I)



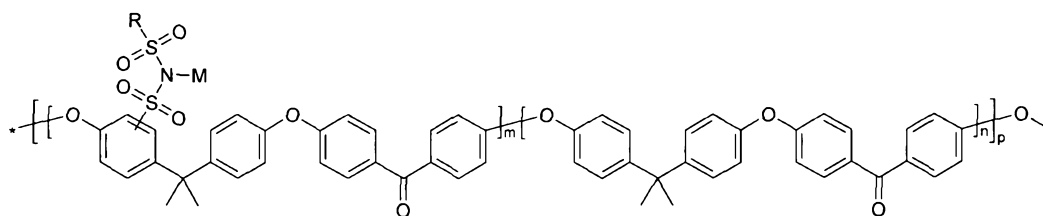
(II)



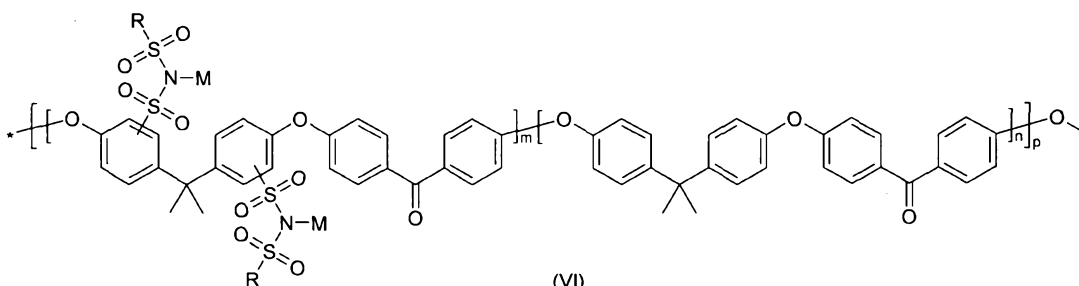
(III)



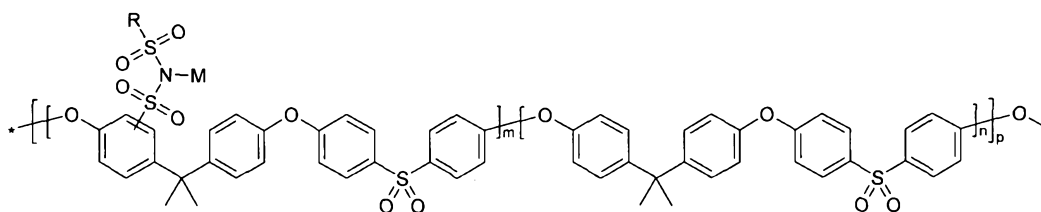
(IV)



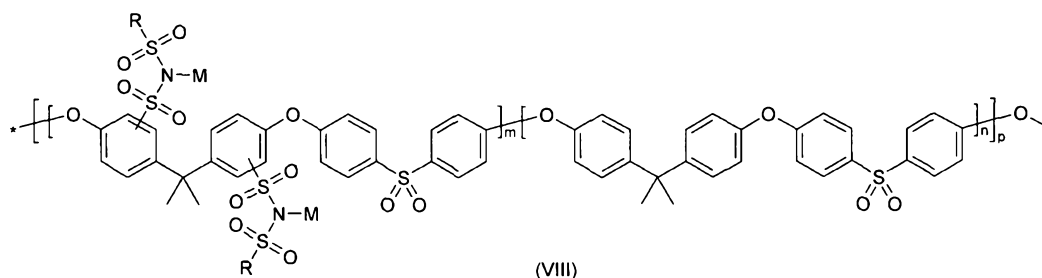
(V)



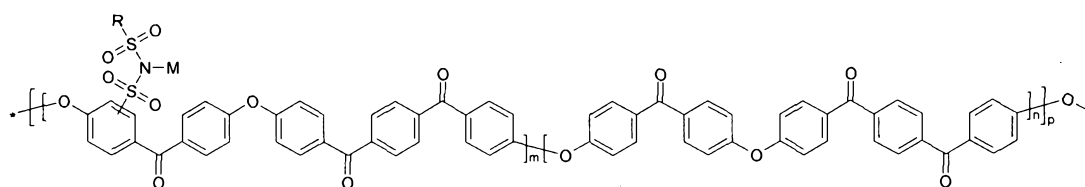
(VI)



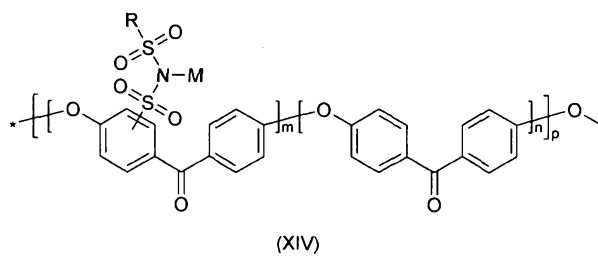
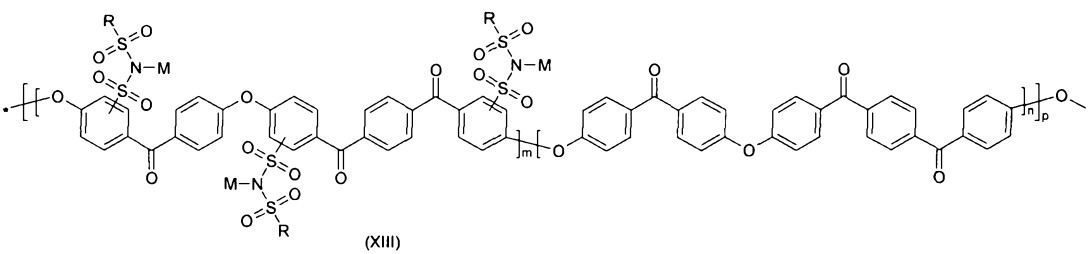
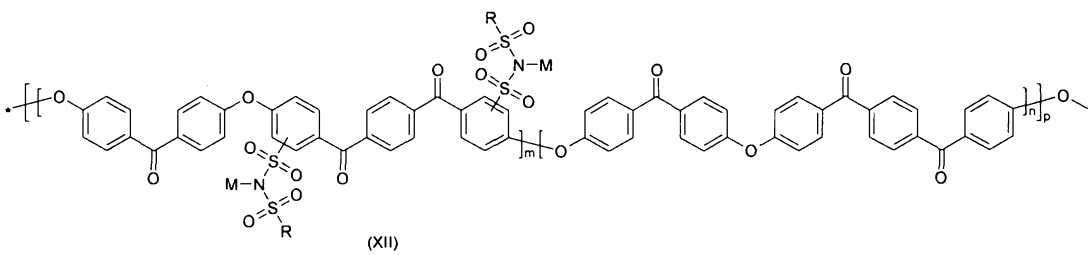
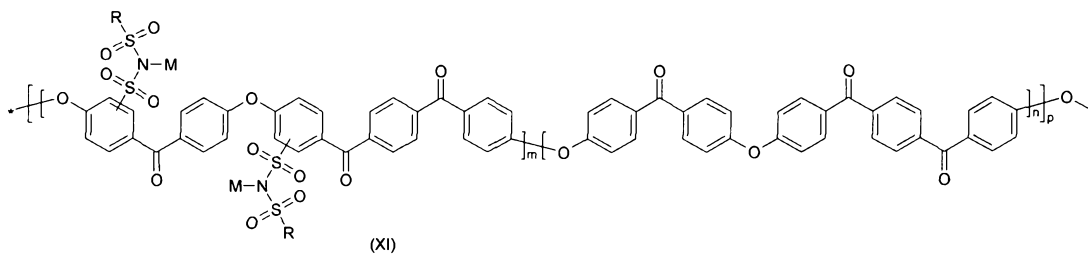
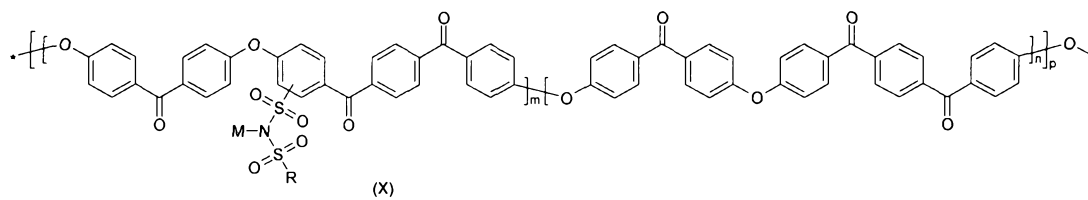
(VII)

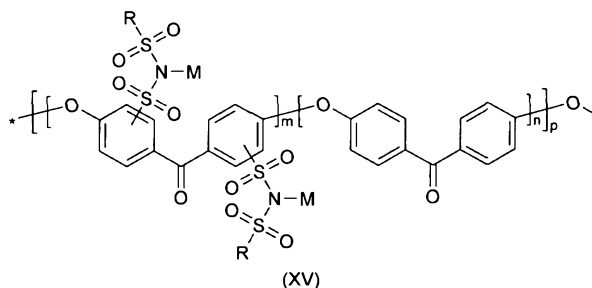


(VIII)



(IX)





dans lesquelles :

- M représente un atome de lithium ou de sodium
- 5      - R représente un groupement ou des groupements différents choisi(s) parmi :
  - un groupement alkyle ou cycloalkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un motif cycloalkyle, aryle,
  - 10      perfluoroalkyle, polyfluoroalkyle, mono ou polyéthoxylé ;
  - un groupement perfluoro- ou polyfluoroalkyle éventuellement substitué par des groupes aromatiques ;
  - 15      • un groupement aryle ou polyarylique éventuellement substitué par des motifs alkyles, cycloalkyles, polyfluoro- ou perfluoroalkyles, par des fonctions nitriles, des fonctions alkyl- ou alkylsulfonyles, par des atomes de fluor ;
  - 20      - m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle possédant un sel de bis(sulfonyl)imidure greffé, ce pourcentage variant entre 50 et 100%,
    - n représente le pourcentage d'unités polymériques
    - 25      ayant aucun motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé par un motif bis(sulfonyl)imide, ce pourcentage variant entre 0 et 50%,

- p représente le nombre d'unités polymériques du polymère, p variant de 40 à 300.

5           2. Polymères selon la revendication 1, caractérisées en ce que :

- M représente un atome de lithium ou de sodium,

- R représente un groupement ou des groupements différents choisi(s) parmi :

10       • un groupement alkyle ou cycloalkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un motif cycloalkyle, aryle, perfluoroalkyle, polyfluoroalkyle, mono ou polyéthoxylé ;

15       • un groupement perfluoro- ou polyfluoroalkyle éventuellement substitué par des groupes aromatiques ;

20       • un groupement aryle ou polyarylique éventuellement substitué par des motifs alkyles, cycloalkyles, polyfluoro- ou perfluoroalkyles, par des fonctions nitriles, des fonctions alkyl- ou alkylsulfonyles, par des atomes de fluor ;

25       - m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé par un motif bis(sulfonyl)imide, ce pourcentage variant entre 90 et 100%.

30       - n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle non fonctionnalisé par un motif bis(sulfonyl)imide, ce pourcentage variant entre 0 et 10%.

- p représente le nombre d'unités polymériques du polymère, P variant de 40 à 300.

3. Polymères selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisés en ce que:

- M représente un atome de lithium ou de sodium,
- R représente un groupement ou des groupements  
5 différents choisi(s) parmi :
  - un alkyle de 1 à 10 atomes de carbone comme les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, éthylhexyle ;
  - un groupe trifluorométhyle, pentafluoroéthyle,  
10 nonafluorobutyle, 1,1,2,2-tétrafluoroéthyle ;
  - un groupe aryle de type phényle, tolyle, naphtyle, trifluorométhylphényle, bis(trifluorométhyl)phényle, cyanophényle, alkylsulfonylphényle, arylsulfonylphényle, méthoxyphényle, butoxyphényle,  
15 pentafluorophényle, alkylsulfonylphényle, fluorophényle,
- m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé par un motif bis(sulfonyl)imide, ce pourcentage variant entre  
20 90 et 100%,
- n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle non fonctionnalisé par un motif bis(sulfonyl)imide, ce pourcentage variant entre 0 et 10%,
- 25 - p représente le nombre d'unités polymériques du polymère, p variant de 60 à 200.

4. Polymères selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que:

- 30 - M représente un atome de lithium ou de sodium,
- R est un groupe méthyle, éthyle, propyle, cyclopropyle, butyle, 1-décyle, 1-dodécyle, 1-hexanedécyl, 1-octyldécyle, (7,7-diméthyl-2-

oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthyle, ((1R)-7,7-diméthyl-  
 2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthyle, (1S)-(7,7-  
 diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthyle,  
 cyclohexyleméthyle, trifluorométhyle, phényle, tolyle,  
 5 naphtyle, 4-trifluorométhylphényle, 3,5-  
 bis(trifluorométhyl)phényle, 4-cyanophényle, 1,1,2,2,2-  
 pentafluoroéthanyle, nonafluorobutyle, pentafluorophényle,  
 2,3,5,6-tétrafluorophényle, 4-fluorophényle, 2,4-  
 difluorophényle, 3,5-difluorophényle, 2,3,4,5,6-  
 10 pentafluorophényle, 4-cyanophényle, 4-  
 (trifluorométhyl)phényle, 3-(trifluorométhyl)phényle, 2-  
 (trifluorométhyl)phényle, 4-méthylphényle, 1-naphtyle, le  
 2-naphtyle, 3,5-difluorobenzyle, 4-fluorobenzyle, 3-  
 trifluorométhylbenzyle, 4-trifluorométhylbenzyle, 2,5-  
 15 diméthylbenzyle, 2-phényléthyle, 4-méthoxyphényle, 4-n-  
 butylphényle, 4-t-butylphényle, 4-butoxyphényle, 2-  
 fluoro-5-(trifluorométhyl)phényle, 4-éthylphényle,

- m représente le pourcentage d'unités polymériques  
 ayant un motif dioxoaryle fonctionnalisé par un  
 20 bis(sulfonyl)imide, ce pourcentage variant entre 90 et  
 100%,

- n représente le pourcentage d'unités polymériques  
 ayant un motif dioxoaryle non fonctionnalisé par un  
 bis(sulfonyl)imide, ce pourcentage variant entre 0 et  
 25 10%.

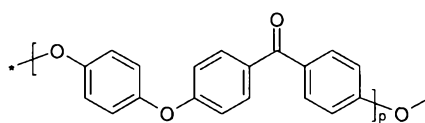
- p représente le nombre d'unités polymériques du  
 polymère, p variant de 60 à 200.

5. Procédé de synthèse des polymères selon l'une des  
 30 revendications 1 à 4, caractérisé en ce que :

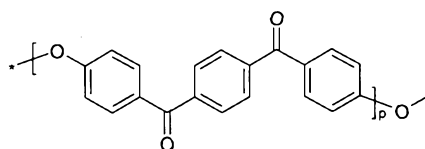
on réalise dans une première étape la  
 chlorosulfonation d'un polymère de formules XVI, XVII,  
 XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII par un mélange d'acide



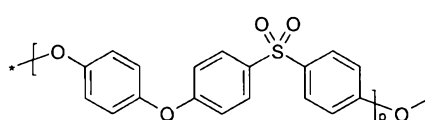
chlorosulfonique, de chlorure de thionyle et d'un formamide



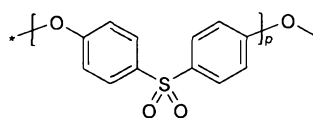
(XVI)



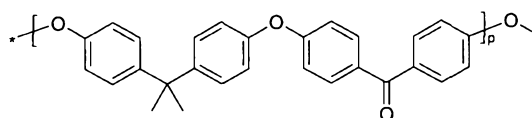
(XVII)



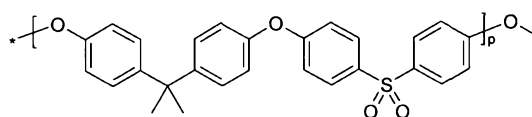
(XVIII)



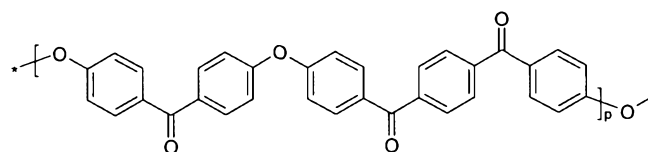
(XIX)



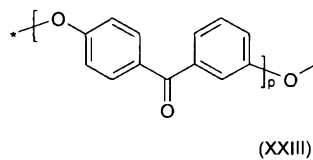
(XX)



(XXI)



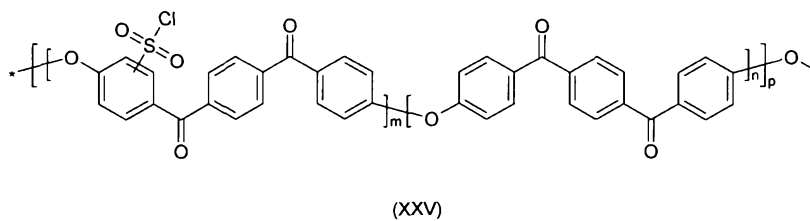
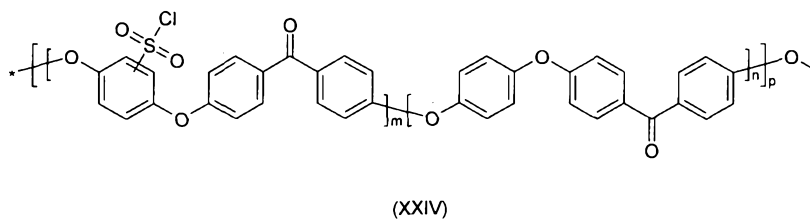
(XXII)



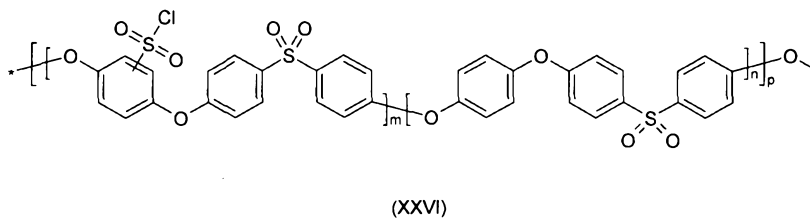
dans lesquelles :

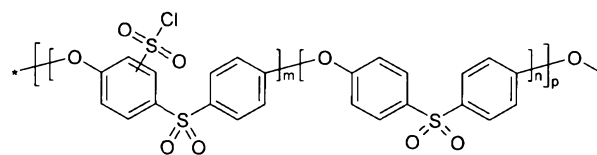
5        p représente le nombre d'unités polymériques du polymère, p variant de 40 à 300, préférentiellement entre 60 et 200,

pour obtenir les polymères de formules XXIV, XXV, XXVI, XVII, XXVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII, XXIV, 10 XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII

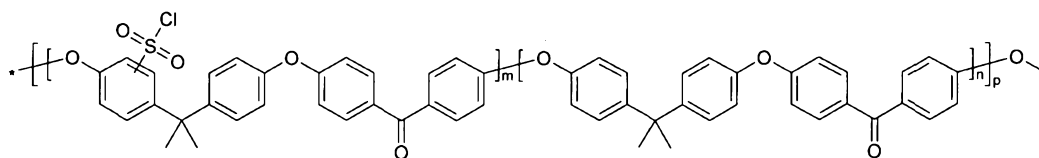


15

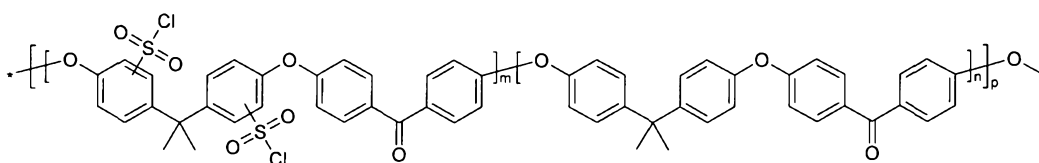




(XXVII)

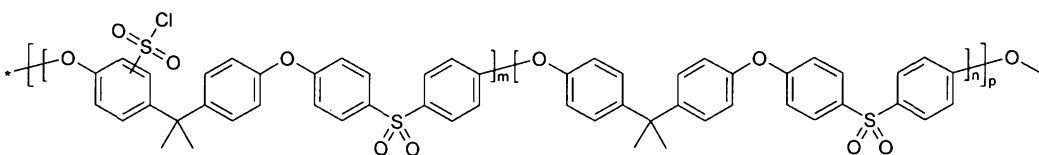


(XXVIII)

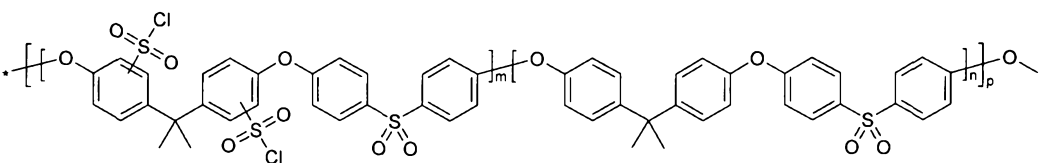


(XXIX)

5

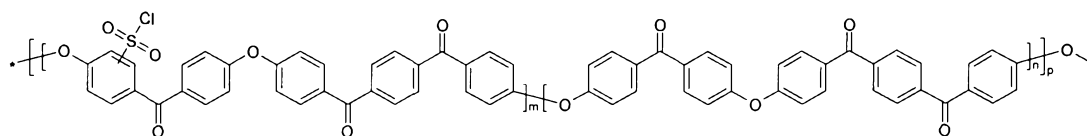


(XXX)

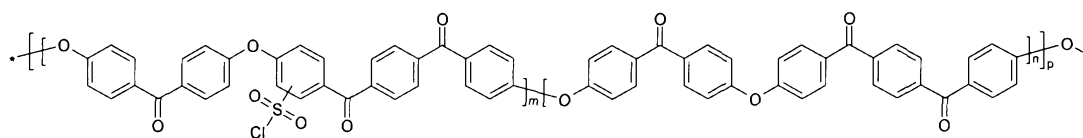


(XXXI)

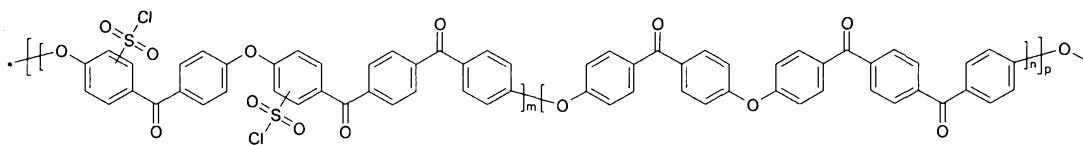
10



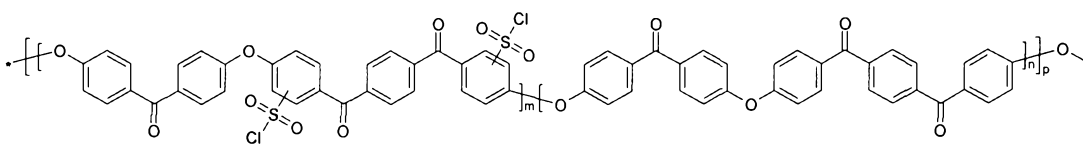
(XXXII)



(XXXIII)

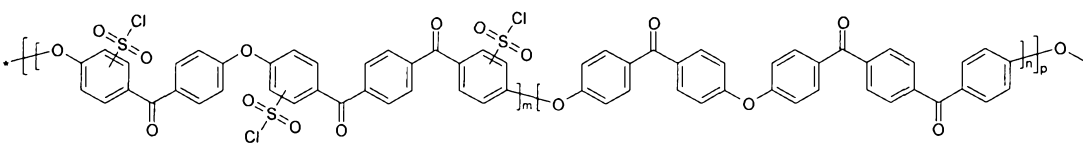


(XXXIV)

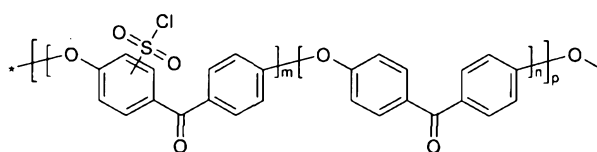


(XXXV)

5

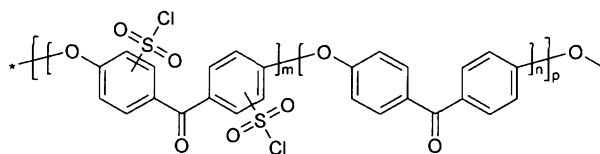


(XXXVI)



(XXXVII)

10



(XXXVIII)

dans lesquelles :

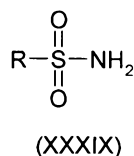
- m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé par un groupement chlorosulfoné, ce pourcentage variant entre 50 et 100%,

5        - n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif dioxoaryle non fonctionnalisé par un groupement chlorosulfoné, ce pourcentage variant entre 0 et 50%,

10       - p représente le nombre d'unités polymériques du polymère, p variant de 40 à 300.

dans une deuxième étape, on fait réagir sur les polymères de formules XXIV, XXV, XXVI, XVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII un sulfonamide de formule XXXIX en milieu solvant

15



dans lesquelles :

20       - R représente un groupement ou des groupements différents choisi(s) parmi:

- un groupement alkyle ou cycloalkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un motif cycloalkyle, aryle, perfluoroalkyle, polyfluoroalkyle, mono ou
- 25       polyéthoxylé ;
- un groupement perfluoro- ou polyfluoroalkyle éventuellement substitué par des groupes aromatiques ;
- un groupement aryle ou polyaryliques éventuellement
- 30       substitués par des motifs alkyles, cycloalkyles,

polyfluoro- ou perfluoroalkyles, par des fonctions nitriles, des fonctions alkyl- ou alkylsulfonyles, par des atomes de fluor ;

- m représente le pourcentage d'unités polymériques  
5 ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle possédant un sel de bis(sulfonyl)imidure greffé, ce pourcentage variant entre 50 et 100%,

en présence d'une base lithiée ou sodée.

10 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on l'on fait réagir un sulfonamide de formules XXXIX sur les polymères de formules XXIV, XXV, XXVI, XVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII dans lesquelles :

15 - m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé par un groupement chlorosulfoné, ce pourcentage variant entre 90 et 100%.

- n représente le pourcentage d'unités polymériques  
20 ayant un motif dioxoaryle non fonctionnalisé par un groupement chlorosulfoné, ce pourcentage variant entre 0 et 10%,

- p représente le nombre d'unités polymériques du polymère, p variant de 60 à 200,

25 en présence d'une base lithiée ou sodée.

7. Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que le groupement R du sulfonamide XXXIX est choisi parmi les groupes méthyle, éthyle,  
30 propyle, cyclopropyle, butyle, 1-décyle, 1-dodécyle, 1-hexanedécyle, 1-octyldécyle, (7,7-diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthyle, ((1R)-7,7-diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthyle, (1S)-(7,7-

diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthyle,  
 cyclohexylméthyle, trifluorométhyle, phényle, tolyle,  
 naphtyle, 4-trifluorométhylphényle, 3,5-  
 bis(trifluorométhyl)phényle, 2,5-  
 5 bis(trifluorométhyl)phényle, 4-cyanophényle, 1,1,2,2,2-  
 pentafluoroéthanyle, nonafluorobutyle,  
 pentafluorophényle, 2,3,5,6-tétrafluorophényle, 4-  
 fluorophényle, 2,4-difluorophényle, 3,5-difluorophényle,  
 2,3,4,5,6-pentafluorophényle, 4-cyanophényle, 3-  
 10 (trifluorométhyl)phényle, 2-(trifluorométhyl)phényle, 4-  
 méthylphényle, 1-naphtyle, le 2-naphtyle, 3,5-  
 difluorobenzyle, 4-fluorobenzyle, 3-  
 trifluorométhylbenzyle, 4-trifluorométhylbenzyle, 2,5-  
 diméthylbenzyle, 2-phényléthyle, 4-méthoxyphényle, 4-n-  
 15 butylphényle, 4-t-butylphényle, 4-butoxyphényle, 2-  
 fluoro-5-(trifluorométhyl)phényle, 4-éthylphényle.

8. Procédé de synthèse des polymères selon l'une  
 20 des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que :

dans une première étape, on réalise la  
 chlorosulfonation d'un polymère de formules XVI, XVII,  
 XVIII, XIX, XX, XXI, XXII et XXIII dans lesquelles :

- p représente le nombre d'unités polymériques du  
 25 polymère, p variant de 40 à 300,

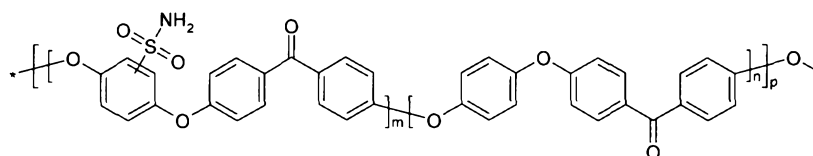
pour obtenir les polymères chlorosulfonés de  
 formules XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX, XXX, XXXI,  
 XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII dans  
 lesquels :

30 - m représente le pourcentage d'unités polymériques  
 ayant un motif dioxoaryle fonctionnalisé par un  
 groupement chlorosulfoné, ce pourcentage variant entre 50  
 et 100%,

- n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif dioxoaryle non fonctionnalisé par un groupement chlorosulfoné, ce pourcentage variant entre 0 et 50%,

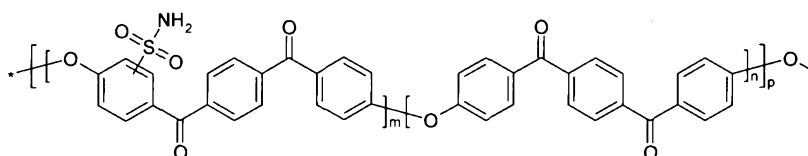
5 - p représente le nombre d'unités polymériques du polymère, p variant de 40 à 300,

dans un deuxième temps, on fait réagir sur les polymères de formules XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII  
10 et XXXVIII en solution de l'ammoniac gaz ou une solution d'ammoniac pour obtenir les polymères de formules XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII et LIV,

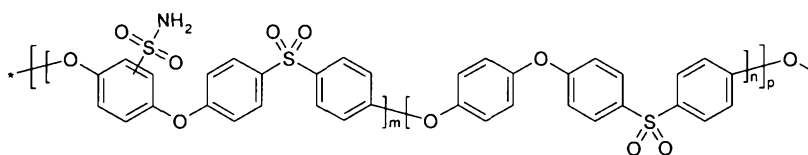


15

(XL)



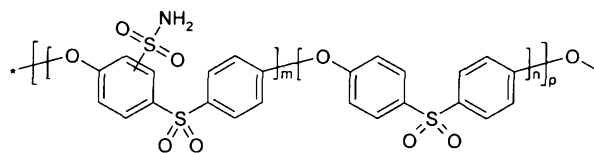
(XLI)



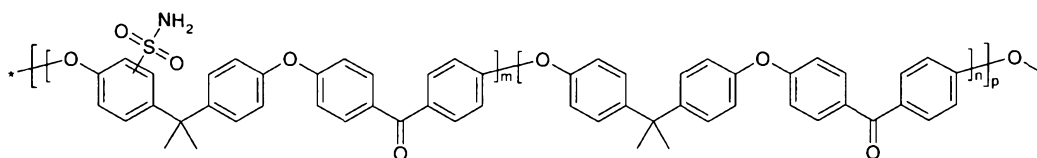
(XLII)

20

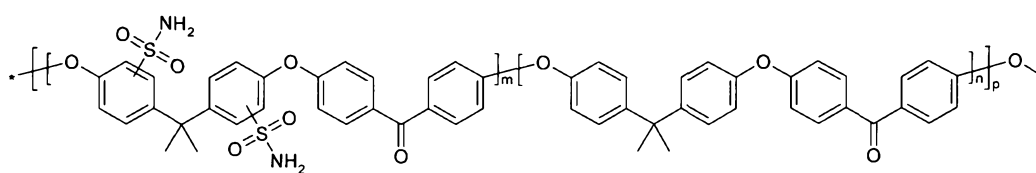




(XLIII)

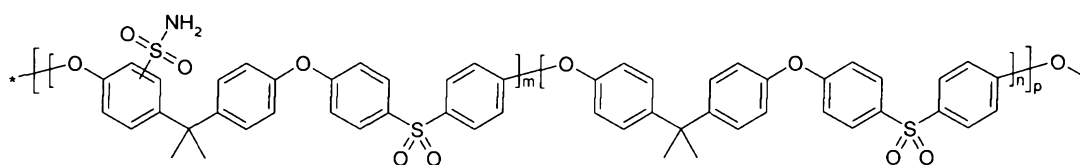


(XLIV)

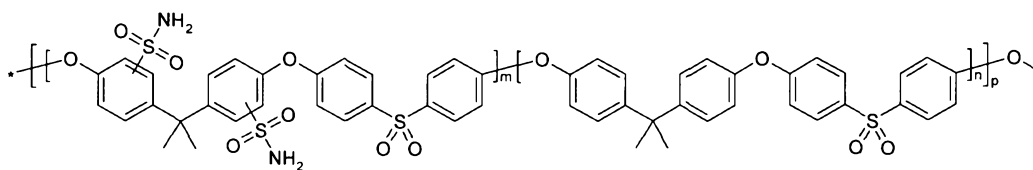


(XLV)

5

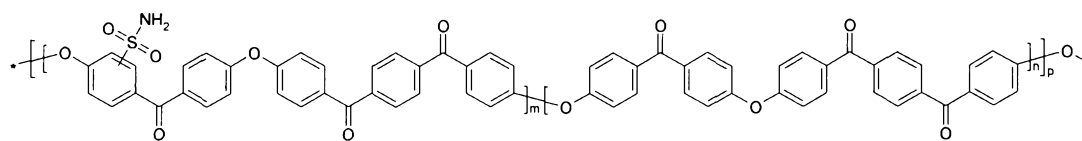


(XLVI)

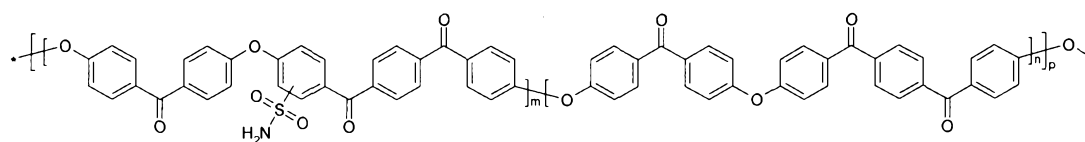


(XLVII)

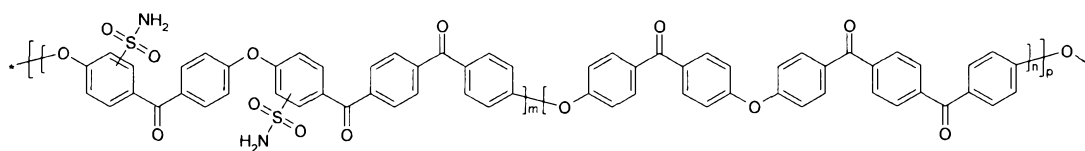
10



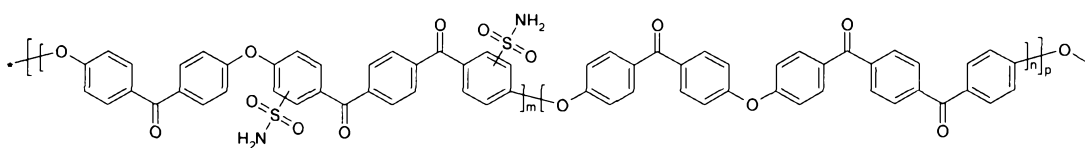
(XLVIII)



(XLIX)

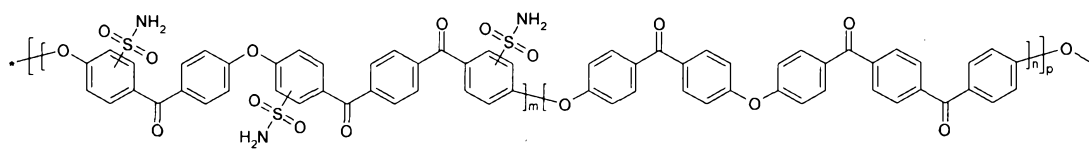


(L)

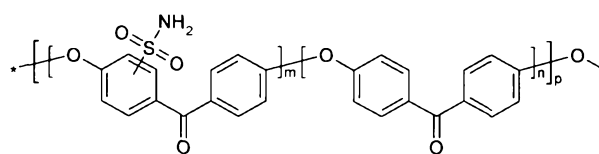


(LI)

5

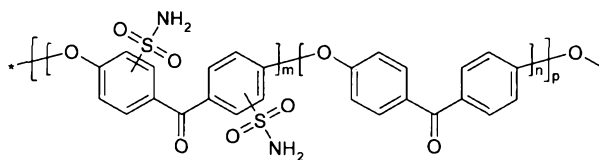


(LII)



(LIII)

10



(LIV)

dans lesquelles :

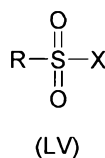
- m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisées possédant une fonction sulfonamide, ce pourcentage variant entre 50 et 100%,

5        - n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle non fonctionnalisé par une fonction sulfonamide, ce pourcentage variant entre 0 et 50%,

10       - p représente le nombre d'unités polymériques du polymère, p variant de 40 à 300.

dans un troisième temps, on fait réagir sur les polymères de formules XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII et LIV, un halogénure de sulfonyle de formule LV

15



dans laquelle :

20       - X représente un atome de fluor ou de chlore ou de brome ou un groupe groupe trifluorométhanesulfonyle ou alkylsulfonyle ou arylsulfonyle;

- R représente un groupement ou des groupements différents choisi(s) parmi :

25       • un groupement alkyle ou cycloalkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un motif cycloalkyle, aryle, perfluoroalkyle, polyfluoroalkyle, mono ou polyéthoxylé ;

30       • un groupement perfluoro- ou polyfluoroalkyle éventuellement substitué par des groupes aromatiques ;

- un groupement aryle ou polyaryliques éventuellement substitués par des motifs alkyles, cycloalkyles, polyfluoro- ou perfluoroalkyles, par des fonctions nitriles, des fonctions alkyl- ou alkylsulfonyles, par des atomes de fluor ;

en présence d'une base lithiée ou sodée à une température comprise entre 0 et 80°C, préférentiellement entre 20 et 60 °C en milieu solvant.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le groupement R de l'halogénure de sulfonyle (LV) représente un groupement alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone linéaire ou ramifiée éventuellement substitué par un motif cycloalkyle, aryle ; un groupement cycloalkyle ; un groupement perfluoro- ou polyfluoroalkyle éventuellement substitué par des groupes aromatiques ; un groupement aryle ou polyaryliques éventuellement substitué par des chaînes alkyles, cycloalkyles, polyfluoro- ou perfluoroalkyles, par des fonctions alcoxy, nitriles, des fonctions alkylsulfonyle, par un ou des atomes de fluor.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que le groupement R de l'halogénure de sulfonyle est un groupe méthyle, éthyle, propyle, cyclopropyle, butyle, 1-décyle, 1-dodécyle, 1-hexanedécyl, 1-octyldécyle, (7,7-diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthyle, ((1R)-7,7-diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthyle, (1S)-(7,7-diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthyle, cyclohexyleméthyle, trifluorométhyle, phényle, tolyle, naphthyle, 4-trifluorométhylphényle, 3,5-bis(trifluorométhyl)phényle, trifluorophenyle, 4-

cyanophényle, 1,1,2,2,2-pentafluoroéthanyle,  
nonafluorobutyle, pentafluorophényle, 2,3,5,6-  
tétrafluorophényle, 4-fluorophényle, 2,4-difluorophényle,  
3,5-difluorophényle, 2,3,4,5,6-pentafluorophényle, 4-  
5 (trifluorométhyl)phényle, 3-(trifluorométhyl)phényle, 2-  
(trifluorométhyl)phényle, 4-méthylphényle, 1-naphtyle, le  
2-naphtyle, 3,5-difluorobenzyle, 4-fluorobenzyle, 3-  
trifluorométhylbenzyle, 4-trifluorométhylbenzyle, 2,5-  
diméthylbenzyle, 2-phényléthyle, 4-méthoxyphényle, 4-n-  
10 butylphényle, 4-t-butylphényle, 4-butoxyphényle, 2-  
fluoro-5-(trifluorométhyl)phényle, 4-éthylphényle

11. Procédé selon l'une des revendications 5 à 10,  
caractérisé en ce que la chlorosulfonation est réalisée à  
15 une température comprise entre 0 et 80°C

12. Procédé selon l'une des revendications 5 à 11,  
caractérisé en ce que la chlorosulfonation est réalisée à  
une température comprise entre 0 et 80°C par un mélange  
20 de 1 à 10 équivalents d'acide chlorosulfonique, 1 à 30  
équivalents de chlorure de thionyle en présence de 1 à 10  
équivalents d'un amide.

13. Procédé selon l'une des revendications 5 à 12,  
25 caractérisé en ce que la base est choisie parmi la  
lithine, la soude, le méthylate de lithium, le méthylate  
de sodium, l'éthylate de lithium, l'éthylate de sodium,  
l'isopropylate de lithium, l'isopropylate de sodium, le  
tertiobutylate de lithium, le tertibutylate de sodium,  
30 l'hydruure de lithium, l'hydruure de sodium, le n-  
butyllithium, le n-butylysodium, le s-butyllithium, le  
diisopropylamidure de lithium, le tert-butyllithium, le  
méthyllithium le phényllithium, le phénylsodium, le

benzylolithium, le benzylsodium, le dimesylate de lithium, le dimesylate de sodium, le carbonate de lithium, le carbonate de sodium, l'acétate de lithium, l'acétate de sodium, les bases préférées étant celles qui ne forment pas d'eau lors de la réaction.

14. Procédé selon l'une des revendications 5 à 13, caractérisé en ce que la chlorosulfonation est réalisée en présence d'un amide préférentiellement le *N,N*-diméthylformamide.

15. Procédé selon l'une des revendications 5 à 14 caractérisé en ce que la réaction de chlorosulfonation est effectuée dans un solvant de préférence le THF, le méthylTHF, le dichlorométhane, le dichloroéthane ou un mélange de solvants.

16. Procédé selon l'une des revendications 8 à 15, caractérisé en ce que la réaction de l'amination des polymères chlorosulfonés de formules XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII pour former les polymères sulfonamides de formules XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII et LIV est réalisée en milieu solvant par de l'ammoniac gaz ou par une solution d'ammoniac dans un solvant tel que le THF, le méthylTHF, le méthanol, le dioxane, l'isopropanol.

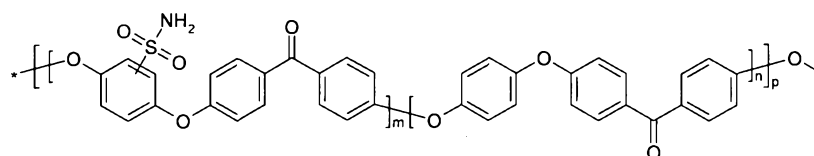
17. Procédé selon l'une des revendications 5 à 16, caractérisé en ce que la réaction de l'amination des polymères chlorosulfonés de formules XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII avec le sulfonamide de

formule XXXIX est réalisée à une température comprise entre -20 et 60°C.

18. Procédé selon l'une des revendications 8 à 17, caractérisé en ce que la réaction du chlorure de sulfonyle de formule LV avec les polymères XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII et LIV, est réalisée à une température comprise entre 0 et 80°C.

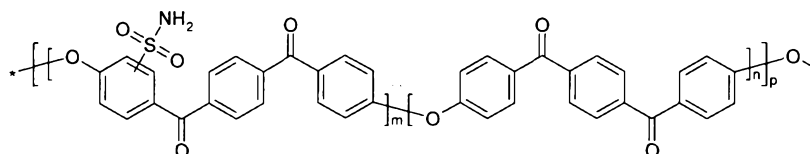
10

19. Polymères de formules XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII et LIV

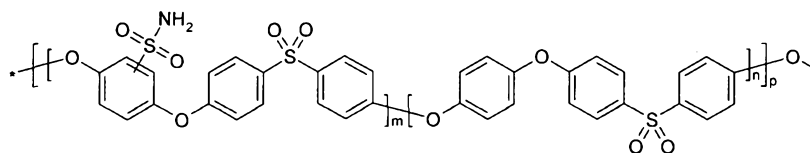


15

(XL)

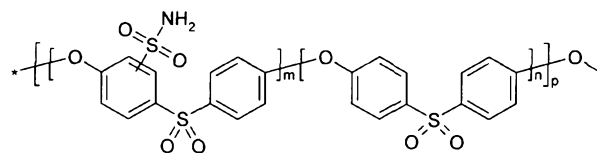


(XLI)

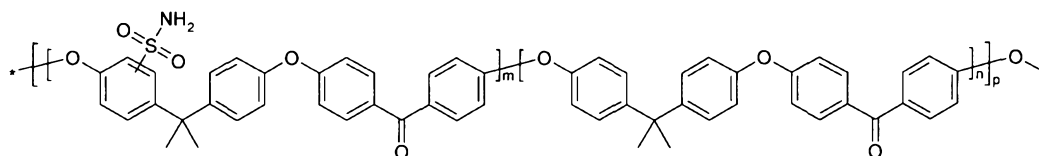


(XLII)

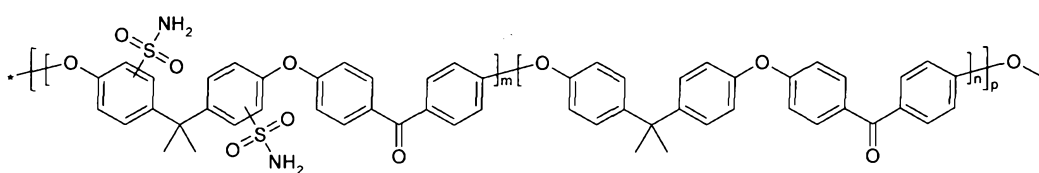
20



(XLIII)

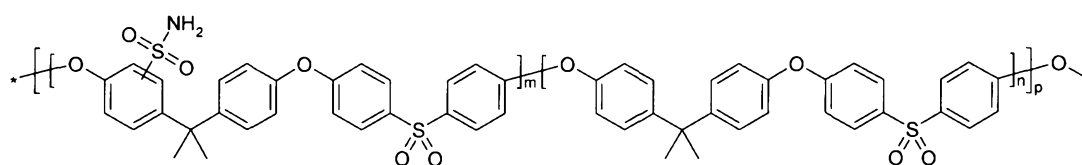


(XLIV)

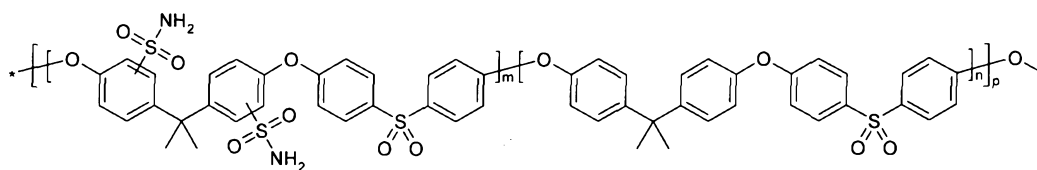


(XLV)

5

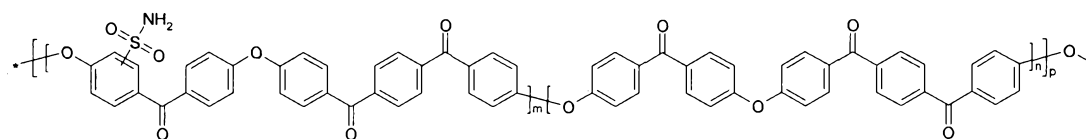


(XLVI)



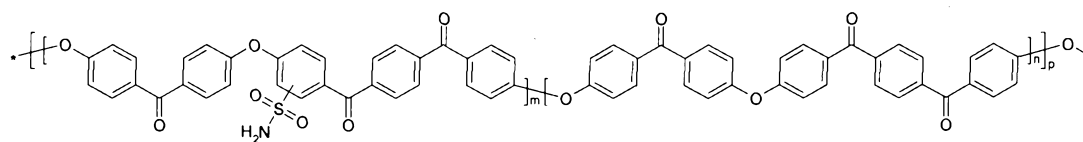
(XLVII)

10

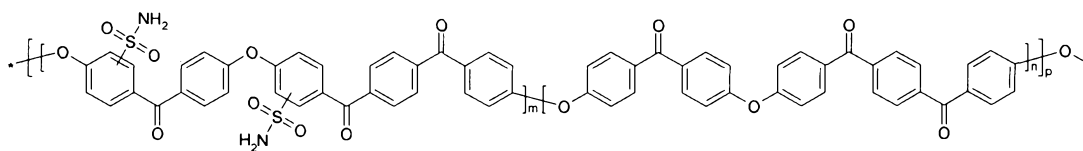


(XLVIII)

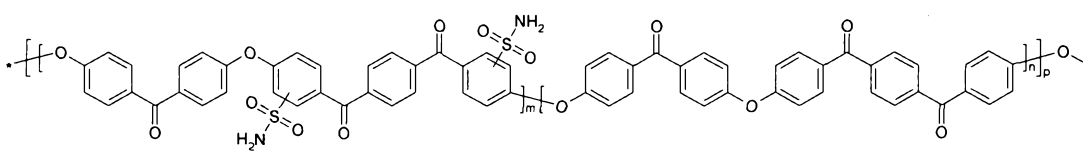




(XLIX)

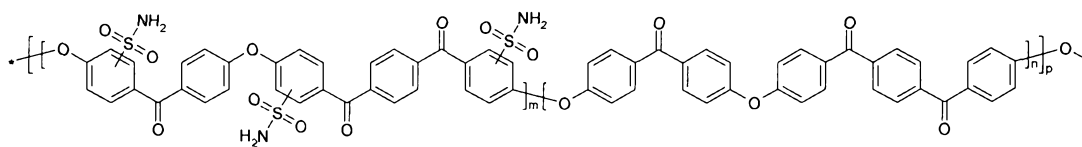


(L)

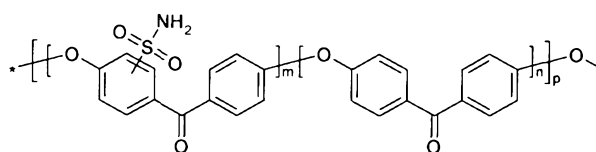


(LI)

5

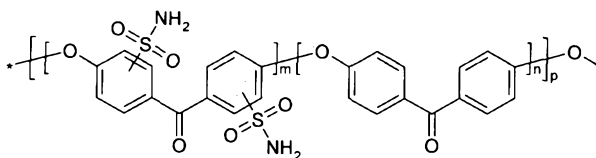


(LII)



(LIII)

10



(LIV)

dans lesquelles :

- m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé possédant une fonction sulfonamide, ce pourcentage variant entre 50 et 100%,

5        - n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle non fonctionnalisé par une fonction sulfonamide, ce pourcentage variant entre 0 et 50%,

10       - p représente le nombre d'unités polymériques du polymère, p variant de 40 à 300.

20.    Polymères selon la revendication 19, caractérisés en ce que :

15       - m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé possédant une fonction sulfonamide, ce pourcentage variant entre 90 et 100%,

20       - n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle non fonctionnalisé par une fonction sulfonamide, ce pourcentage variant entre 0 et 10%,

      - p représente le nombre d'unités polymériques du polymère, p variant de 60 et 200.

25       21. Utilisation des polymères selon l'une des revendications 1 à 4 pour former des films d'une épaisseur comprise entre 10  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ .

30       22. Procédé de préparation de films servant d'électrolytes, caractérisé en ce que l'on opère dans un milieu en l'absence de traces d'eau et d'humidité en solubilisant un des polymères selon l'une des revendications 1 à 4 dans un solvant anhydre, en déposant

sur un support solide la solution de polymères et ensuite en évaporant le solvant.

23. Procédé selon la revendication 22 caractérisé en  
5 ce que le solvant est le DMSO.

24. Procédé selon l'une des revendications 22 ou 23, caractérisé en ce que l'évaporation du solvant est réalisée à une température comprise entre 20 et 80 °C.  
10

25. Procédé selon l'une des revendications 22 à 24, caractérisé en ce que l'évaporation du solvant est réalisée par chauffage, par balayage d'un gaz inerte ou par mise sous pression réduite.  
15

26. Electrolytes, caractérisés en ce qu'ils comportent des films de polymères selon l'une des revendications 1 à 4, et en ce qu'ils présentent une conductivité comprise entre  $10^{-8}$  et  $2 \times 10^{-3}$  S/cm en  
20 milieu solvant et sans solvant.

27. Electrolytes, caractérisés en ce qu'ils comportent des films de polymères selon l'une des revendications 1 à 4 et sont utilisés dans une gamme de  
25 température comprise entre 20 et 100°C.

1/1

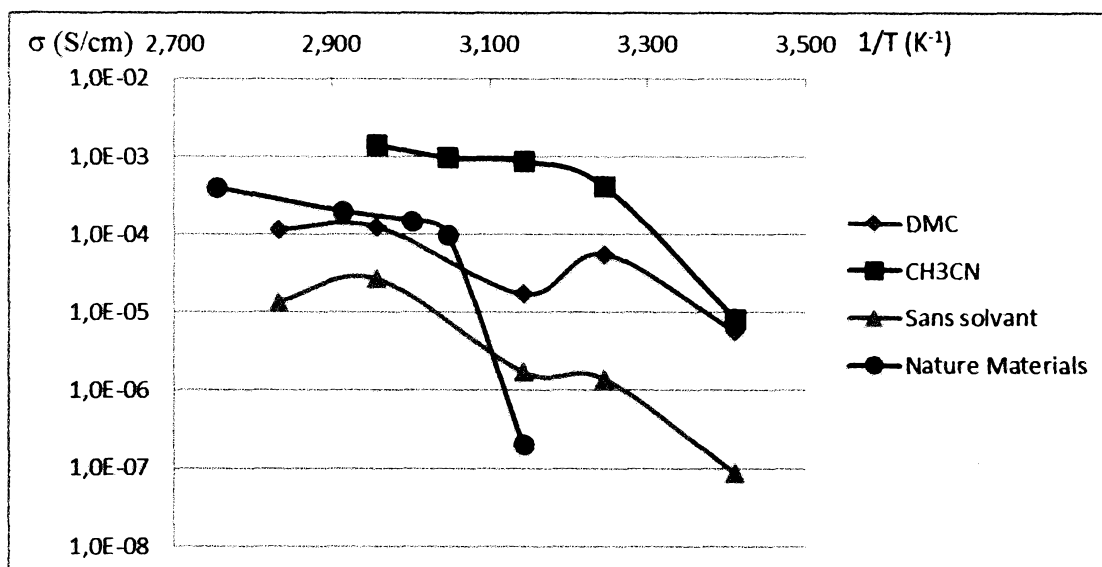


Figure 1 : conductivité du polymère décrit dans l'exemple 7 en fonction de la température et comparaison avec un électrolyte polymère décrit dans la littérature (Nature Materials).

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

- ☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Le demandeur a maintenu les revendications.
- ☒ Le demandeur a modifié les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- ☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- ☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

FR 2 979 630 A1 (UNIV PROVENCE AIX MARSEILLE I [FR])  
8 mars 2013 (2013-03-08)

WO 99/61141 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US])  
2 décembre 1999 (1999-12-02)

EP 0 574 791 A2 (HOECHST AG [DE] AVENTIS RES & TECH GMBH & CO [DE])  
22 décembre 1993 (1993-12-22)

JP 2002 324559 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV [JP])  
8 novembre 2002 (2002-11-08)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT