



등록특허 10-2441687



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

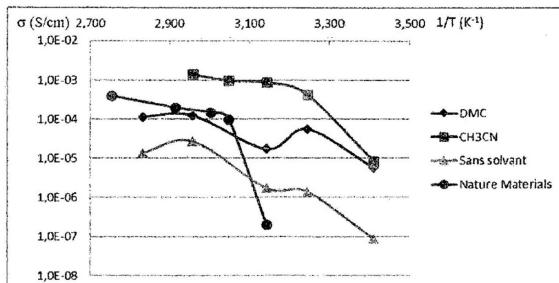
(45) 공고일자 2022년09월07일  
(11) 등록번호 10-2441687  
(24) 등록일자 2022년09월05일

- (51) 국제특허분류 (Int. Cl.)  
*C08G 65/40* (2006.01) *C08G 65/48* (2006.01)  
*C08J 5/22* (2006.01) *C08L 71/00* (2006.01)  
*H01B 1/12* (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 10/0563* (2010.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08G 65/4012* (2013.01)  
*C08G 65/4056* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7005111
- (22) 출원일자(국제) 2015년07월20일  
 심사청구일자 2020년07월14일
- (85) 번역문제출일자 2017년02월23일
- (65) 공개번호 10-2017-0065493
- (43) 공개일자 2017년06월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/FR2015/000154
- (87) 국제공개번호 WO 2016/012670  
 국제공개일자 2016년01월28일
- (30) 우선권주장  
 14/01710 2014년07월23일 프랑스(FR)
- (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020170048354 A\*  
 (뒷면에 계속)
- 전체 청구항 수 : 총 19 항
- 심사관 : 윤종화
- (54) 발명의 명칭 **그래프트된 비스(설포닐)이미드 나트륨 또는 리튬염을 포함하는 새로운 고분자, 이의 제조 방법 및 전지용 전해질과 같은 용도**

**(57) 요 약**

본 발명은 그래프트된 나트륨 또는 리튬 비스(설포닐)이미드를 함유하는 새로운 고분자, 이의 제조 방법 및 전지에서의 전해질로서의 그것의 용도에 관한 것이다.

**대 표 도** - 도1



(52) CPC특허분류

*C08G 65/4093* (2013.01)  
*C08G 65/48* (2013.01)  
*C08J 5/22* (2021.05)  
*C08L 71/00* (2013.01)  
*H01B 1/128* (2013.01)  
*H01M 10/052* (2013.01)  
*H01M 10/0563* (2013.01)  
*C08G 2650/40* (2013.01)  
*Y02T 10/70* (2020.08)

(72) 발명자

**크나우트 필립**

프랑스, 13907 마르세유, 불바르 텔린 87

**모리셔 빈센트**

프랑스, 29870 라닐리스, 팔루텐 419

**올리베로 산드라**

프랑스, 06100 니스, 애비뉴 장 드 라 풍텐 라 세  
구라나 25

(56) 선행기술조사문헌

JP2002324559 A  
KR100308846 B1  
KR1020010043654 A  
KR1020140061501 A

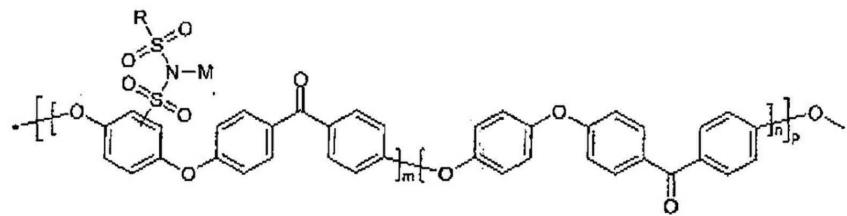
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

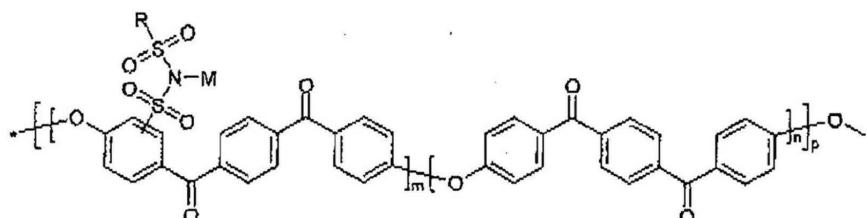
## 청구범위

## 청구항 1

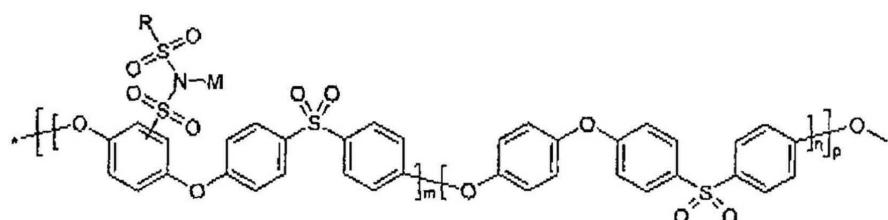
화학식 I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV 또는 XV을 만족하는 그래프트된 비스(설포닐)이미드 리튬 또는 나트륨염을 함유하는 폴리아릴 에테르 케톤계 고분자 또는 폴리에테르 셀론 고분자:



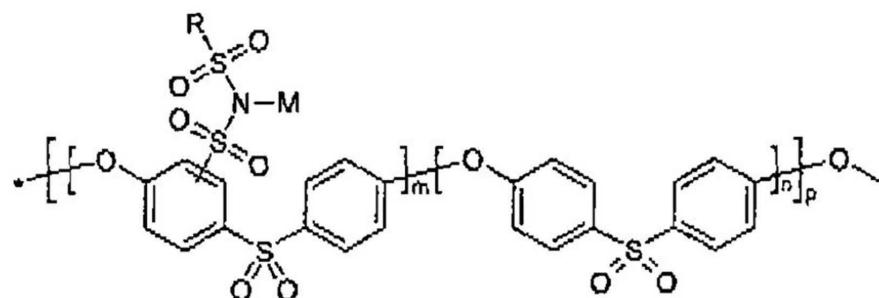
(I)



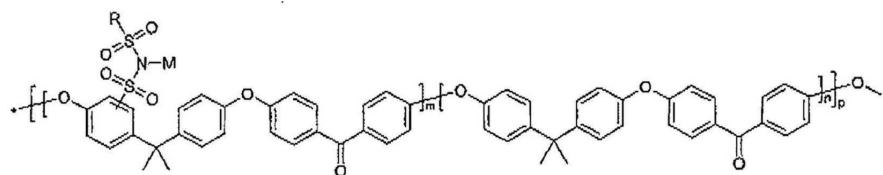
(II)



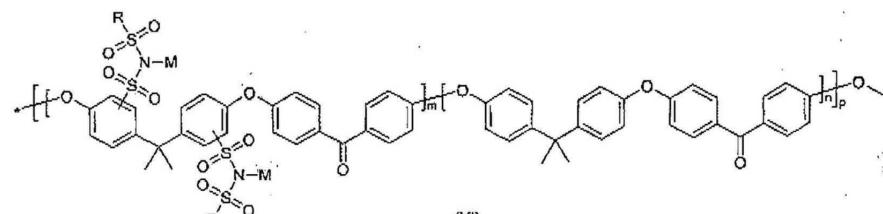
(III)



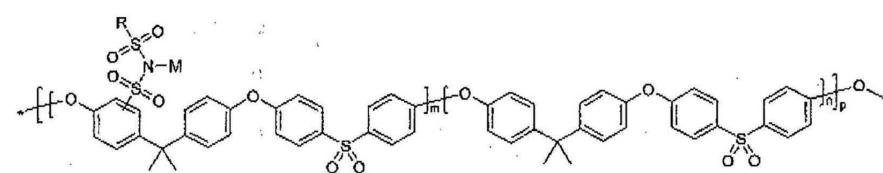
(IV)



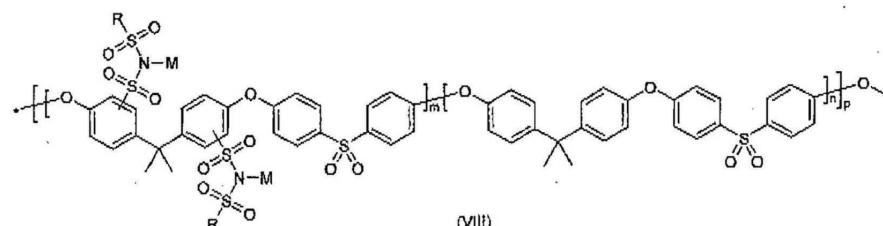
(V)



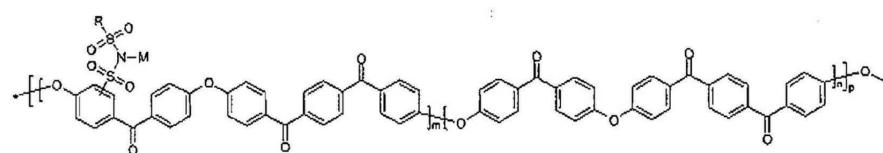
(VI)



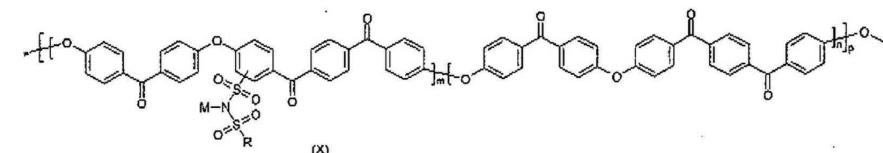
(VII)



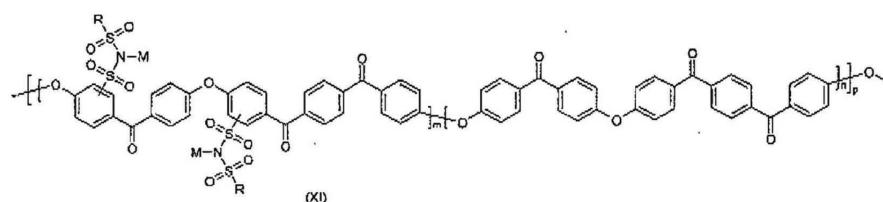
(VIII)



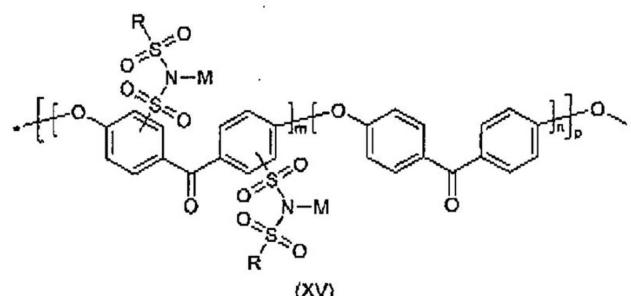
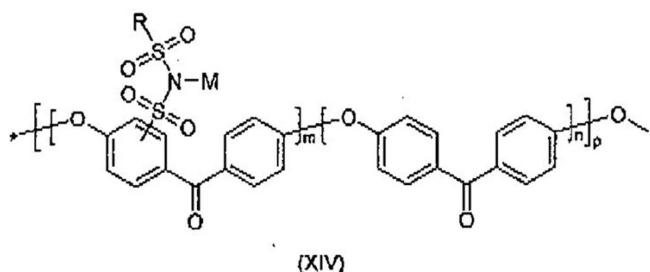
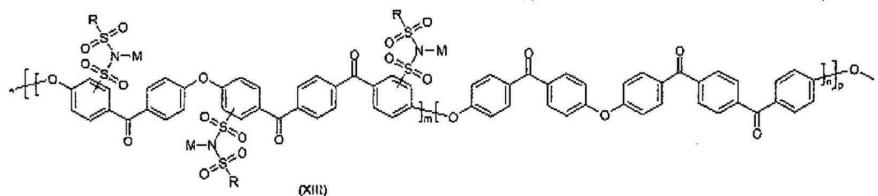
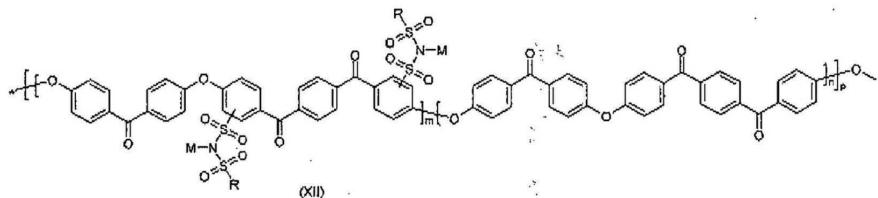
(IX)



(X)



(XI)



상기 화학식들에서,

- M은 리튬 또는 나트륨 원자를 나타내고,
- R은 하기로부터 선택된 작용기(group)를 나타내고:

사이클로알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬 폴리플루오로알킬, 모노 또는 폴리에톡실화된 모티프로 치환되거나 치환되지 않은 1 내지 30의 선형 또는 분지형 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 사이클로알킬기; 또는

방향족기로 치환되거나 치환되지 않은 퍼플루오로- 또는 폴리플루오로알킬기; 또는

알킬, 사이클로알킬, 폴리플루오로- 또는 퍼플루오로알킬 사슬, 니트릴기, 알킬 또는 알킬설포닐기, 또는 불소원자로 치환되거나 치환되지 않은 아릴 또는 폴리아릴기;

- m은 그래프트된 비스(설포닐)이미드염을 구비하는 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 50 내지 100%이고,

- n은 비스(설포닐)이미드 모티프로 기능화된 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖지 않는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 0 내지 50%이고,

- p는 상기 고분자의 고분자 유닛의 수를 나타내고, p는 40 내지 300이다.

## 청구항 2

청구항 1에 있어서,

- M은 리튬 또는 나트륨 원자를 나타내고,
- R은 하기로부터 선택된 작용기를 나타내고:

메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 사이클로헥실, 또는 에틸헥실기들에서 선택되는 1 내지 10의 탄소 원자를 갖는 알킬기; 또는

트라이플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 노나플루오로부틸, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸기; 또는

페닐, 톨릴, 나프틸, 트라이플루오로메틸페닐, 비스(트라이플루오로메틸)페닐, 시아노페닐, 알킬설포닐페닐, 아릴설포닐페닐, 메톡시페닐, 부톡시페닐, 펜타플루오로페닐, 알킬설포닐페닐, 또는 플루오로페닐형의 아릴기,

- m은 비스(설포닐)이미드 모티프로 기능화된 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 90 내지 100%이고,

- n은 비스(설포닐)이미드 모티프로 기능화되지 않은 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 0 내지 10 %이고,

- p는 상기 고분자의 고분자 유닛의 수를 나타내고, p는 60 내지 200인 고분자.

### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

- M은 리튬 또는 나트륨 원자를 나타내고,

- R은 메틸, 에틸, 프로필, 사이클로프로필, 부틸, 1-데실, 1-도데실, 1-헥산데실, 1-옥틸데실, (7,7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일) 메틸, ((1R)-7, 7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일) 메틸, (1S) - (7,7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일) 메틸, 사이클로헥실메틸, 트라이플루오로메틸, 페닐, 톨릴, 나프틸, 4-트라이플루오로메틸페닐, 3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐, 4-시아노페닐, 1,1,2,2,2-펜타플루오로에탄일(1,1,2,2,2-pentafluoroethane), 노나플루오로부틸, 펜타플루오로페닐, 2,3,5,6-테트라플루오로페닐, 4-플루오로페닐, 2,4-다이플루오로페닐, 3,5-다이플루오로페닐, 2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐, 4-시아노페닐, 4-(트라이플루오로메틸)페닐, 3-(트라이플루오로메틸)페닐, 2-(트라이플루오로메틸)페닐, 4-메틸페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 3,5-다이플루오로벤질, 4-플루오로벤질, 3-트라이플루오로메틸벤질, 4-트라이플루오로메틸벤질, 2,5-다이메틸벤질, 2-페닐에틸, 4-메톡시페닐, 4-n-부틸페닐, 4-t-부틸페닐, 4-부톡시페닐, 2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐, 또는 4-에틸페닐그룹이고;

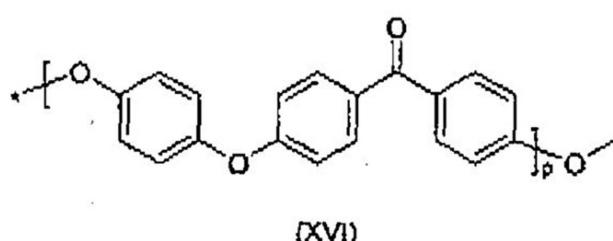
- m은 비스(설포닐)이미드로 기능화된 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 90 내지 100%이고,

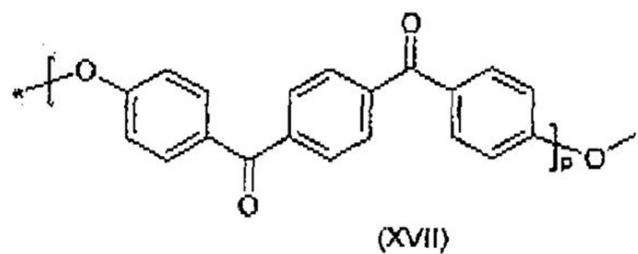
- n은 비스(설포닐)이미드로 기능화되지 않은 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 0 내지 10 %이고,

- p는 상기 고분자의 고분자 유닛의 수를 나타내고, p는 60 내지 200인 고분자.

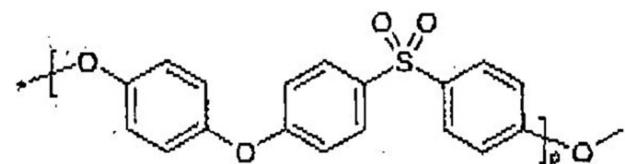
### 청구항 4

제1 단계에서, 클로로설포닉산, 염화티오닐 및 포름아미드의 혼합물을 사용하여 화학식 XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, 또는 XXIII로 나타낸 고분자의 클로로설포화반응을 수행하여,

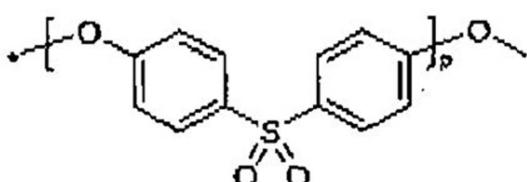




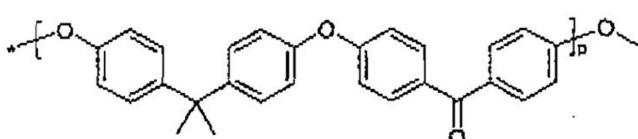
(XVII)



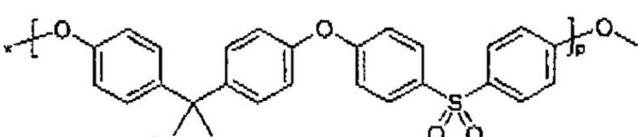
(XVIII)



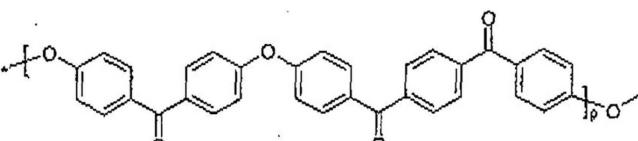
(XIX)



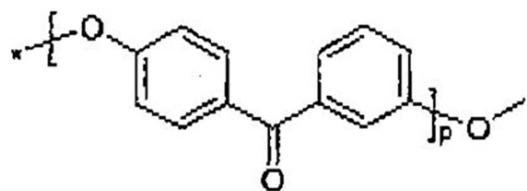
(XX)



(XXI)



(XXII)

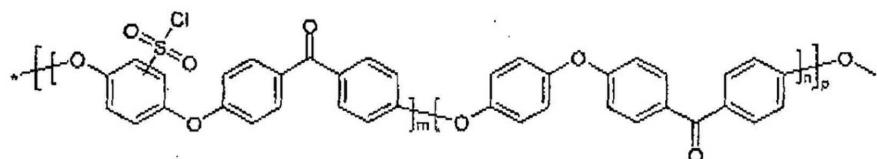


(XXIII)

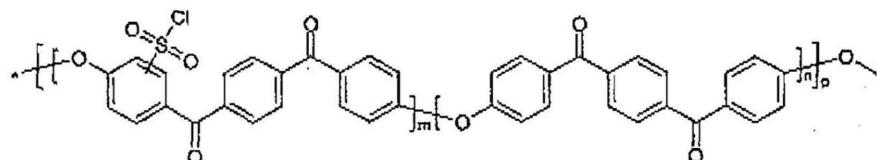
여기서,

- p 는 상기 고분자의 고분자 유닛의 수를 나타내고, p는 40 내지 300이고,

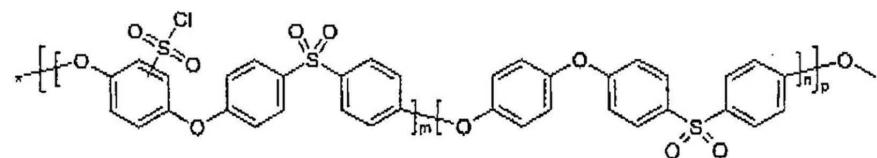
화학식 XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII 또는 XXXVIII으로 나타낸 고분자를 얻는 단계;



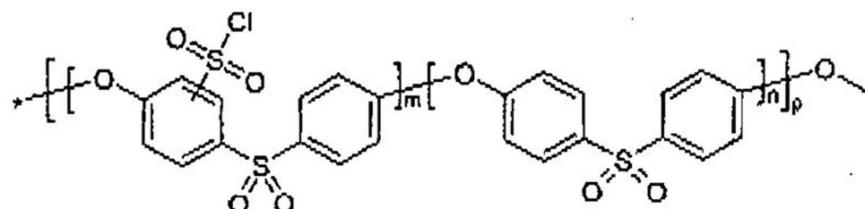
(XXIV)



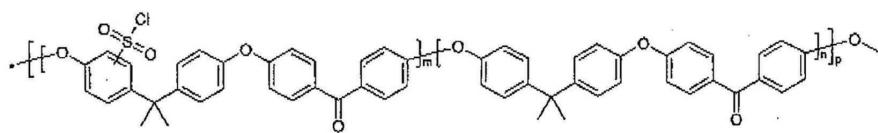
(XXV)



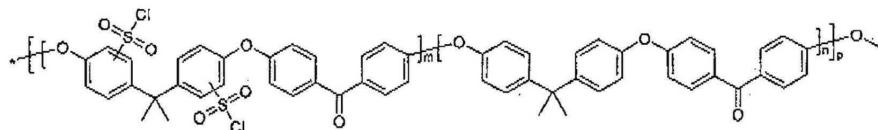
(XXVI)



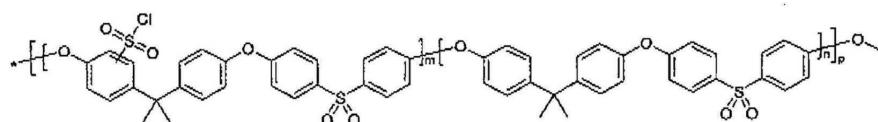
(XXVII)



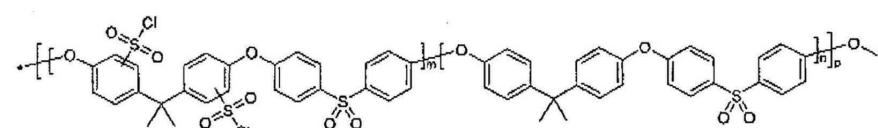
(XXVIII)



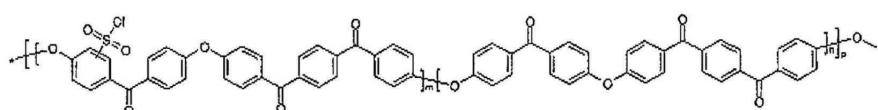
(XXIX)



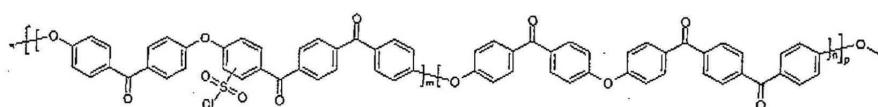
(XXX)



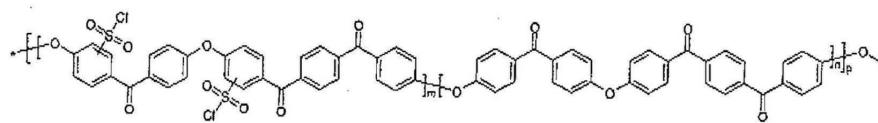
(XXXI)



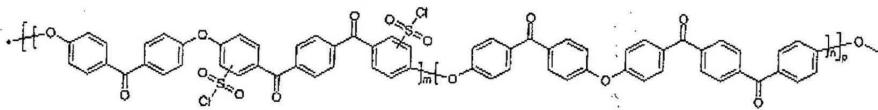
(XXXII)



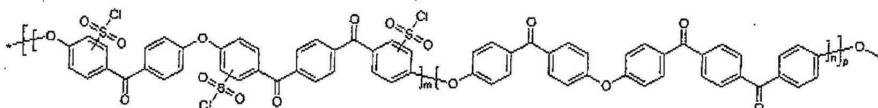
(XXXIII)



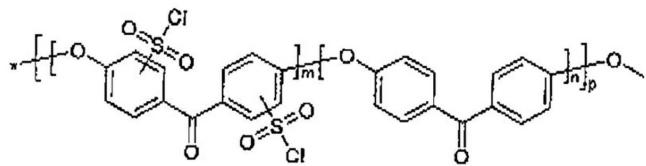
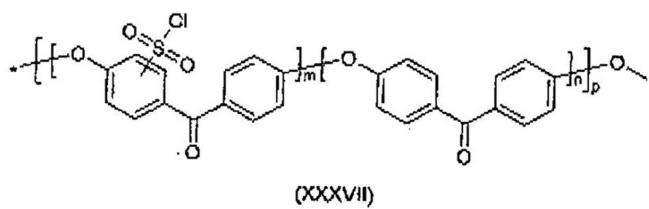
(XXXIV)



(XXXV)



(XXXVI)

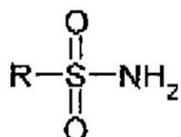


(XXXVIII)

여기서,

- m은 클로로설휴화 그룹으로 기능화된 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 50 내지 100%이고,
- n은 클로로설휴화 그룹으로 기능화되지 않은 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 0 내지 50%이고,
- p는 상기 고분자의 고분자 유닛의 수를 나타내고, p는 40 내지 300이고,

제2 단계에서, 리튬 또는 나트륨 염기 존재하에서, 용매 매질 내에서 화학식 XXXIX로 나타낸 설휴아미드를 사용하여 화학식 XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII 또는 XXXVIII로 나타낸 고분자 상에서 반응이 일어나는 단계를 포함하는 청구항 1에 따른 고분자의 합성 방법:



(XXXIX)

여기서,

- R은 하기로부터 선택된 작용기를 나타내고:

사이클로알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 폴리플루오로알킬, 모노 또는 폴리에톡실 모티프로 치환되거나 치환되지 않은 1 내지 30의 선형 또는 분지형 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 사이클로알킬기; 또는

방향족기로 치환되거나 치환되지 않은 퍼플루오로- 또는 폴리플루오로알킬기; 또는

알킬, 사이클로알킬, 폴리플루오로- 또는 퍼플루오로알킬, 모티프로, 니트릴 작용기로, 알킬- 또는 알킬설휴닐 작용기로, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 아릴 또는 폴리아릴기이다.

## 청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 화학식 XXXIX 설휴아미드의 R기는 메틸, 에틸, 프로필, 사이클로프로필, 부틸, 1-데실, 1-도데실, 1-헥산데실, 1-옥틸데실, (7,7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일) 메틸, ((1R)-7, 7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일) 메틸, (1S) - (7,7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일) 메틸, 사이클로헥실메틸, 페닐, 톨릴, 나프틸, 4-트라이플루오로메틸페닐, 3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐, 2,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐, 4-시아노페닐, 1,1,2,2,2-펜타플루오로에탄일(1,1,2,2,2-pentafluoroethyl), 노나

플루오로부틸, 펜타플루오로페닐, 2,3,5,6-테트라플루오로페닐, 4-플루오로페닐, 2,4-다이플루오로페닐, 3,5-다이플루오로페닐, 2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐, 4-시아노페닐, 3-(트라이플루오로메틸)페닐, 2-(트라이플루오로메틸)페닐, 4-메틸페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 3,5-다이플루오로벤질, 4-플루오로벤질, 3-트라이플루오로메틸벤질, 4-트라이플루오로메틸벤질, 2,5-다이메틸벤질, 2-페닐에틸, 4-메톡시페닐, 4-n-부틸페닐, 4-t-부틸페닐, 4-부톡시페닐, 2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐, 또는 4-에틸페닐기들로부터 선택되는 고분자의 합성 방법.

### 청구항 6

제1 단계로서, 화학식 XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII 또는 XXIII로 나타낸 고분자의 클로로설휴화반응을 수행하되,

- p는 상기 고분자의 고분자 유닛의 수를 나타내고, p는 40 내지 300이고,

화학식 XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII 또는 XXXVIII로 나타낸 클로로설휴화된 고분자를 얻는 단계;

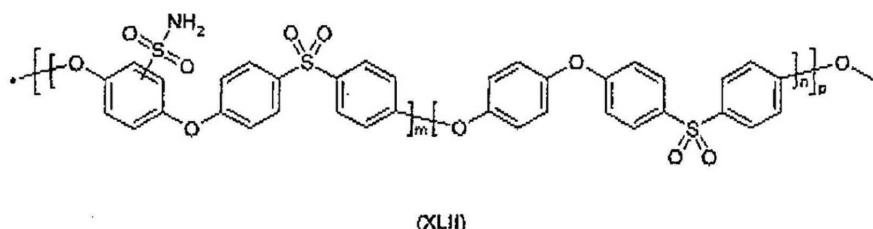
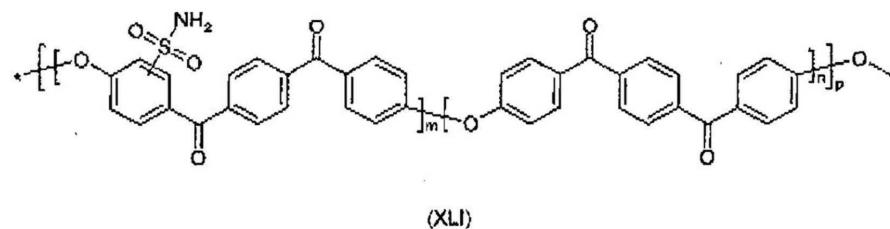
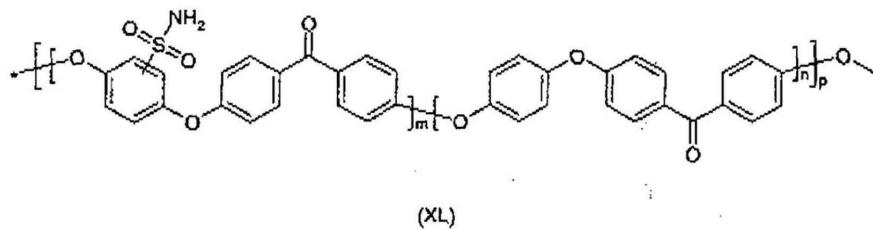
여기서,

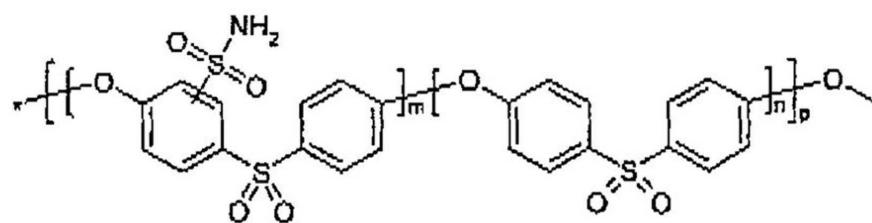
- m은 클로로설휴화된 그룹으로 기능화된 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 50 내지 100%이고,

- n은 클로로설휴화된 그룹으로 기능화되지 않은 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 0 내지 50%이고,

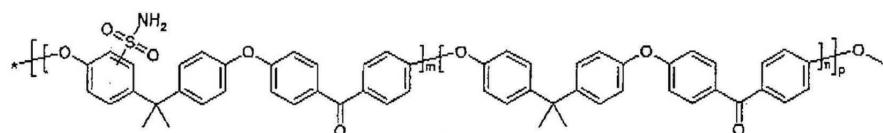
- p는 상기 고분자의 고분자 유닛의 수를 나타내고, p는 40 내지 300이고,

제2 단계로서, 암모니아 가스를 갖는 용액 또는 암모니아 용액 내에서 화학식 XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII 또는 XXXVIII로 나타낸 고분자 상에서 반응이 일어나, 화학식 XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII 또는 LIV로 나타낸 고분자를 얻는 단계;

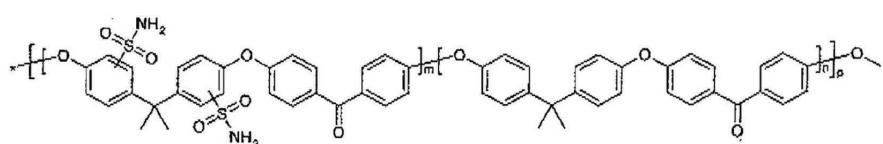




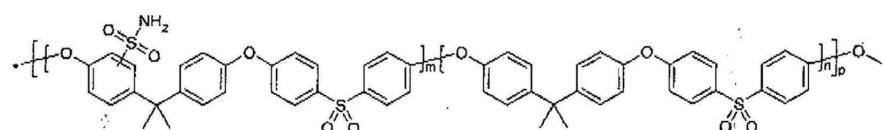
(XLIII)



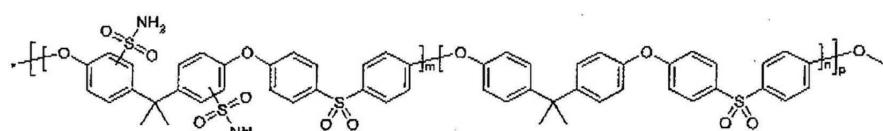
(XLIV)



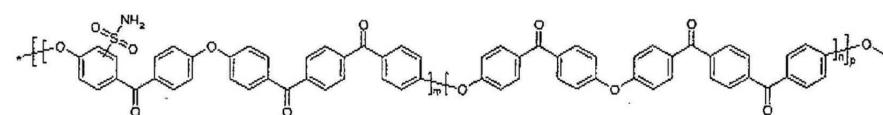
(XLV)



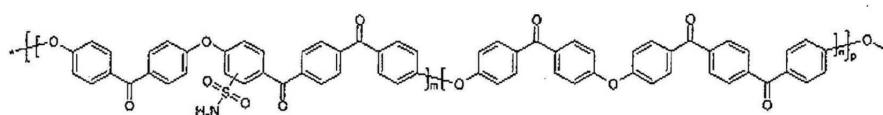
(XLVI)



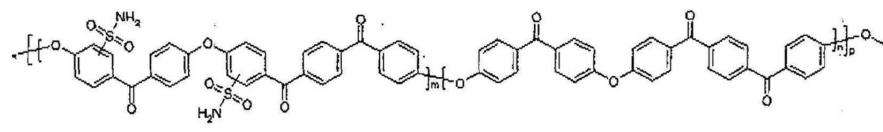
(XLVII)



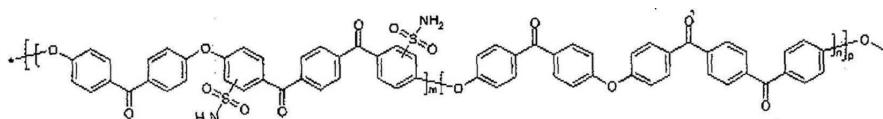
(XLVIII)



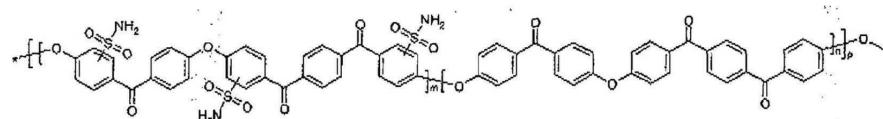
(XLIX)



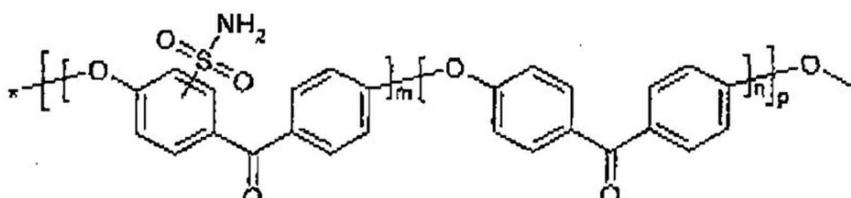
(L)



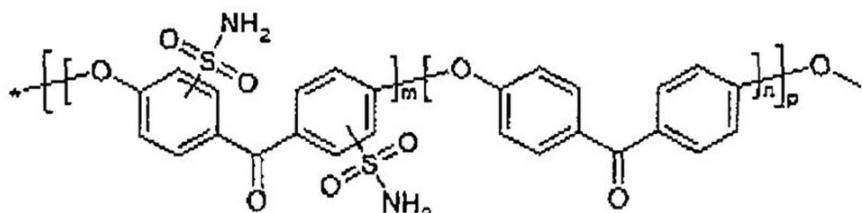
(LI)



(LII)



(LIII)

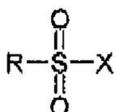


(LIV)

여기서,

- $m$ 은 셀폰아미드기를 갖는 기능화된 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 50 내지 100%이고,
- $n$ 은 셀폰아미드기로 기능화되지 않은 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 0 내지 50%이고,
- $p$ 는 상기 고분자의 고분자 유닛의 수를 나타내고,  $p$ 는 40 내지 300이고,

제3 단계로서, 용매 매질 내에서 0 내지 80 °C의 온도에서 리튬 또는 나트륨 염기 존재하에서, 화학식 LV로 나타낸 셀포닐 할로제나이드(sulfonyl halogenide)를 사용하여 화학식 XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII 또는 LIV로 나타낸 고분자 상에서 반응이 일어나는 단계를 포함하는 청구항 1의 고분자의 합성 방법:



(LV)

여기서,

- $\text{X}$ 는 불소 또는 염소 또는 브롬 원자 또는 트라이플루오로메탄셀포닐 또는 알킬셀포닐 또는 아릴셀포닐기를 나타내고;

- R은 하기로부터 선택된 작용기를 나타낸다:

사이클로알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 폴리플루오로알킬, 모노 또는 폴리에톡실 모티프로 치환되거나 치환되지 않은 1 내지 30의 선형 또는 분지형 탄소 원자를 갖는 알킬기, 사이클로알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 폴리플루오로알킬, 모노 또는 폴리에톡실 모티프로 치환되거나 치환되지 않은 1 내지 30의 선형 또는 분지형 탄소 자를 갖는 사이클로알킬기; 또는

방향족기로 치환되거나 치환되지 않은 퍼플루오로- 또는 폴리플루오로알킬기; 또는

알킬, 사이클로알킬, 폴리플루오로- 또는 퍼플루오로알킬, 모티프로, 니트릴 작용기로, 알킬- 또는 알킬설포닐 작용기로, 또는 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 아릴 또는 폴리아릴기.

## 청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 설포닐 할로게나이드의 상기 R기는 메틸, 에틸, 프로필, 사이클로프로필, 부틸, 1-데실, 1-도데실, 1-헥산데실, 1-옥틸데실, (7,7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일) 메틸, ((1R)-7, 7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일) 메틸, (1S)-(7,7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일) 메틸, 사이클로헥실메틸, 트라이플루오로메틸, 폐닐, 툴릴, 나프틸, 트라이플루오로페닐, 4-트라이플루오로메틸페닐, 3,5-비스(트라이플루오로메틸) 폐닐, 4-시아노페닐, 1,1,2,2,2-펜타플루오로에탄일, 노나플루오로부틸, 펜타플루오로페닐, 2,3,5,6-테트라플루오로페닐, 4-플루오로페닐, 2,4-다이플루오로페닐, 3,5-다이플루오로페닐, 2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐, 4-(트라이플루오로메틸) 폐닐, 3-(트라이플루오로메틸) 폐닐, 2-(트라이플루오로메틸) 폐닐, 4-메틸페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 3,5-다이플루오로벤질, 4-플루오로벤질, 3-트라이플루오로메틸벤질, 4-트라이플루오로메틸벤질, 2,5-다이메틸벤질, 2-페닐에틸, 4-메톡시페닐, 4-n-부틸페닐, 4-t-부틸페닐, 4-부톡시페닐, 2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸) 폐닐, 또는 4-에틸페닐기를 나타내는 고분자의 합성 방법.

## 청구항 8

청구항 4 또는 청구항 6에 있어서,

상기 클로로설폰화반응은 1 내지 10 당량의 아미드의 존재 하에서 1 내지 10 당량의 클로로설포닉산과 1 내지 30 당량의 염화티오닐의 혼합물에 의해 0 내지 80 °C의 온도에서 수행하는 고분자의 합성 방법.

## 청구항 9

청구항 4 또는 청구항 6에 있어서, 상기 염기는 리튬 (lithine), 소다 (soda), 리튬 메틸레이트, 나트륨 메틸레이트, 리튬 에틸레이트, 나트륨 에틸레이트, 리튬 이소프로필레이트, 나트륨 이소프로필레이트, 리튬 터티오부틸레이트(lithium tertiobutylate), 나트륨 터티오부틸레이트(sodium tertiobutylate), 리튬 하이드라이드, 나트륨 하이드라이드, n-부틸리튬, n-부틸나트륨, s-부틸리튬, 리튬 다이이소프로필아미드, 터트(tert)-부틸리튬, 메틸리튬, 폐닐리튬, 폐닐나트륨, 벤질리튬, 벤질나트륨, 리튬 디실레이트, 나트륨 디실레이트로부터 선택되는 고분자의 합성 방법.

## 청구항 10

청구항 4 또는 청구항 6에 있어서, 상기 클로로설폰화반응은 N,N-다이메틸포름아미드의 존재 하에서 수행하는 고분자의 합성 방법.

## 청구항 11

청구항 6에 있어서, 상기 리튬 또는 나트륨 염기 존재하에서의 반응은, THF, 메틸 THF, 다이클로로메탄, 다이클로로에탄 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 용매 내에서 수행하는 고분자의 합성 방법.

## 청구항 12

청구항 6에 있어서, 화학식 XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII 또는 LIV으로 나타낸 설폰아미드 고분자를 형성하기 위해, 화학식 XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII 또는 XXXVIII로 나타낸 클로로설폰화된 고분자의 아민화 반응은 THF, 메틸 THF, 메탄올, 디옥산 또는 이소프로판올로부터 선택되는 용매 내의 암모니아 용액 또는 암

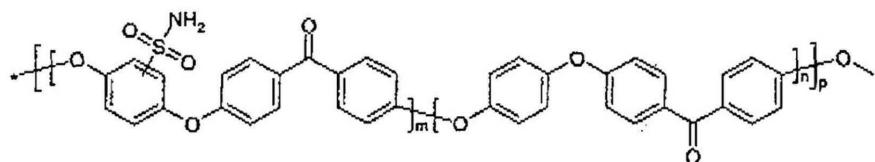
모니아 가스를 갖는 용매 매질 내에서 수행하는 고분자의 합성 방법.

### 청구항 13

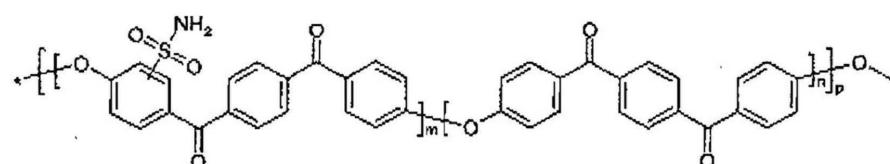
청구항 6에 있어서, 화학식 XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII 또는 XXXVIII으로 나타낸 고분자의 화학식 XXXIX로 나타낸 셀론아미드와의 아민화 반응은 -20 내지 60 °C의 온도에서 수행되는 고분자의 합성 방법.

### 청구항 14

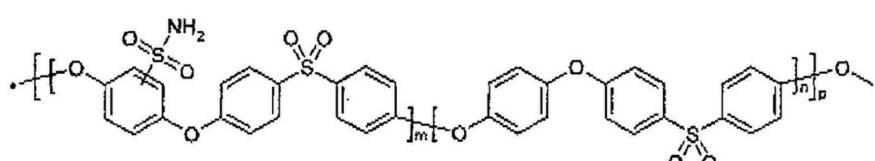
하기 화학식 XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII 또는 LIV으로 나타낸 고분자:



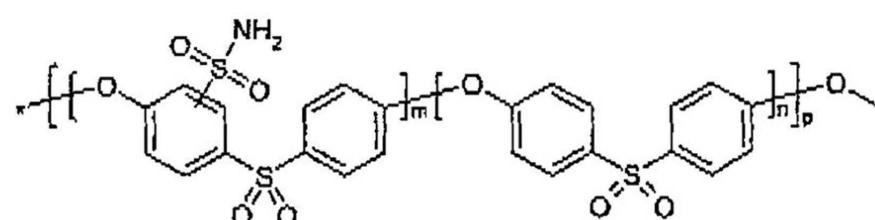
(XL)



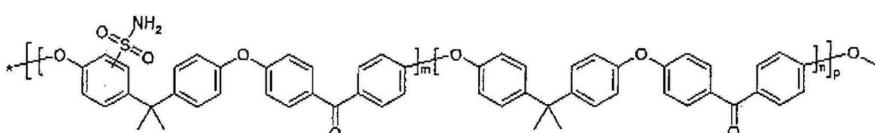
(XLI)



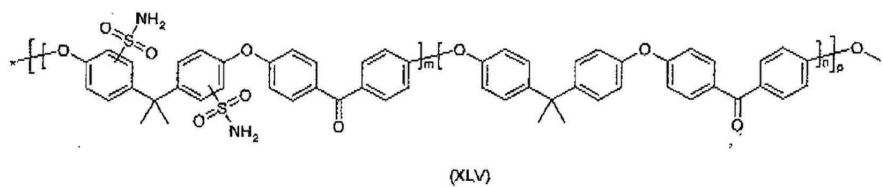
(XLII)



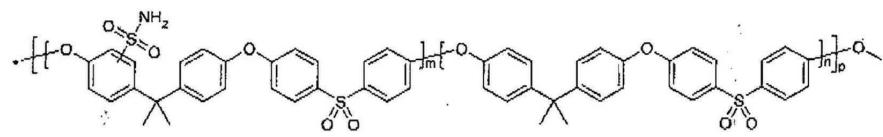
(XLIII)



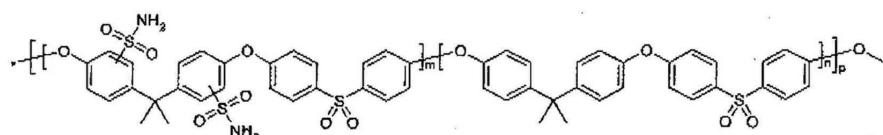
(XLIV)



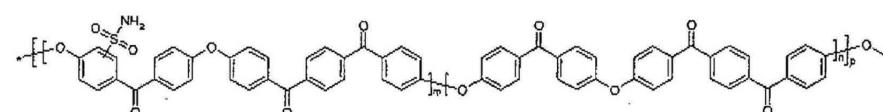
(XLV)



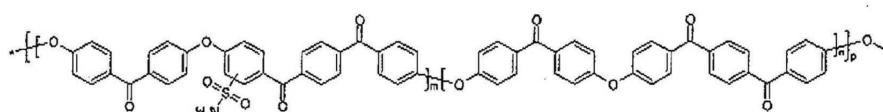
(XLVI)



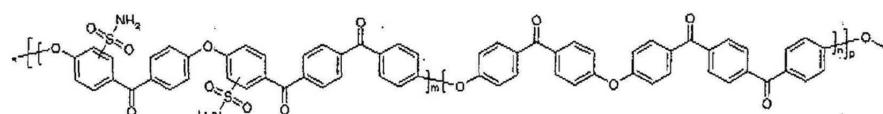
(XLVII)



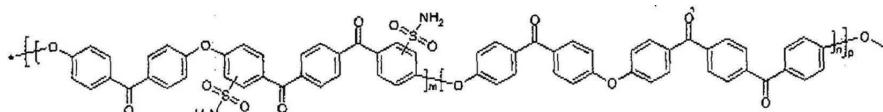
(XLVIII)



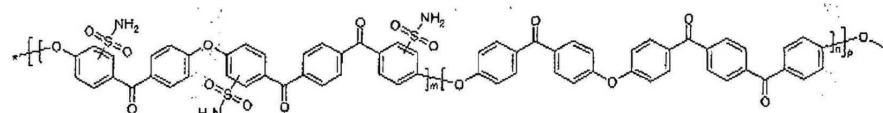
(XLIX)



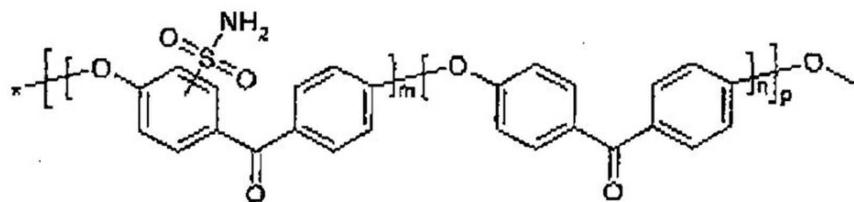
(L)



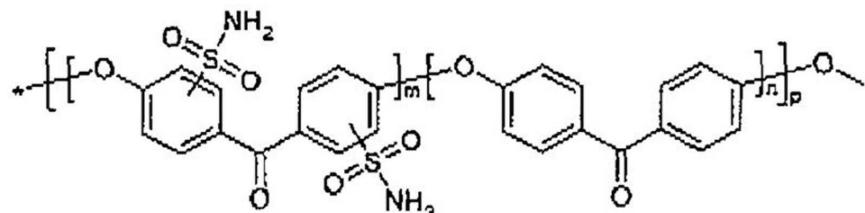
(LI)



(LII)



(LIII)



(LIV)

상기 화학식들에서,

- m은 셀론아미드 모티프(들)로 기능화된 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 50 내지 100%이고,
- n은 셀론아미드 모티프로 기능화되지 않은 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 0 내지 50%이고,
- p는 상기 고분자의 고분자 유닛의 수를 나타내고, p는 40 내지 300이다.

#### 청구항 15

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항의 고분자를 사용하여  $10 \mu\text{m}$  내지  $200 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 필름을 형성하는 방법.

#### 청구항 16

물 및 습기의 흔적이 없는 매질 내에서, 무수 용매 내에서 청구항 1 내지 3에 따른 고분자들 중 어느 하나를 용해하여 고분자 용액을 준비하고, 상기 고분자 용액을 고체 기판 상에 적층하고, 상기 용매를 가열, 불활성 가스 스위핑 (inert gas sweeping) 또는 감압의 적용에 의해 증발시켜, 배터리용 전해질로 기능하는 필름을 제조하는 방법.

#### 청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 용매는 DMSO인 방법.

#### 청구항 18

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항의 고분자로부터 얻어진 고분자 필름을 구비하고, 상기 고분자 필름의 전도도는 용매 매체에서 또는 용매 없이  $10^{-8}$  의 오더 내지  $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 을 갖는 배터리용 전해질.

#### 청구항 19

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항의 고분자로부터 얻어진 고분자 필름을 구비하고,  $20$  내지  $100^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 사용되는 배터리용 전해질.

#### 청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 그래프트된 비스(설포닐)이미드 리튬 또는 나트륨염을 함유하는 새로운 고분자, 이의 제조 방법 및 리튬 또는 나트륨 전지에서의 전해질로서의 그것의 용도에 관한 것이다.

[0002] 보다 구체적으로, 본 발명은 시판 중인 고분자로부터 얻어진 신규한 고분자 전해질 및 신규한 리튬 고분자 또는 나트륨 고분자-타입 전지에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 납 전지는 수십년 동안 가장 일반적으로 사용되어 왔다. 그러나, 납 기술은 전지의 무게, 납의 독성 및 부식성 액체의 사용과 관련된 많은 단점을 가지고 있다. 이것은 알칼리 전지의 개발로 이어지는데, 이의 전극은 니켈 및 카드뮴 (니켈-카드뮴 전지), 또는 최근에는 니켈 및 금속 수소화물 (니켈-수소화물 전극), 또는 아연, 카드뮴 또는 철과 결합된 은 산화물을 기초로 한다. 이러한 모든 기술은 수산화칼륨 용액을 전해질로 사용하며, 전화 및 컴퓨터와 같은 휴대용 장비의 개발과 관련한 요구 대비 상대적으로 낮은 질량 에너지 밀도(mass energy density)를 갖는 단점이 있다. 또한, 이러한 전지의 무게는 전기 자동차에서의 사용면에서 불리하다.

[0004] 따라서, 제조자는 리튬이 삽입되는 탄소 기반의 음극, 및 양극으로서 높은 산화 전위를 갖는 금속 산화물, 특히 코발트를 사용하는 리튬 전지를 기반으로 하는 새로운 라인을 개발했다. 작동 원리는 다음과 같다:

[0005] 전지의 전기화학적 충전 중에, 리튬 이온은 이온전도체이면서 전기결연체인 전해질을 통과하고, 일반적으로 흑연으로 형성된 음극 물질 내에 삽입되며(intercalated), 전지의 방전 중에 즉, 사용하는 동안에는 역 현상이 발생한다. 리튬이온은 탈리된다(deintercalated).

[0006] 배터리에서, 전극들을 분리하는 이온전도체 또는 전해질은 핵심 요소이다. 한편으로는 이의 액체, 고체 또는 젤화된 상태는 시스템의 안전성에 영향을 미치고, 다른 한편으로 이의 전도성은 작동 온도 범위를 결정한다.

[0007] 리튬 전지에서, 다이메틸렌카보네이트(dimethylenecarbonate) 또는 에틸렌카보네이트(ethylenecarbonate)와 같은 유기 용매에 기초한 액체 전해질, 그리고 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF<sub>6</sub>) 또는 리튬 비스 (트리플루오로

메탄설포닐)이미드(bis (trifluoromethanesulfonyl) imide,  $(CF_3SO_2)_2NLi$ )와 같은 용해된 염이 일반적으로 사용된다. 그러나 부식성 및 인화성 액체의 취급과 관련된 최적의 안전 조건이 확보되지 않았다. 더욱이, 이들 시스템은 전지 충전 중에 수상 돌기를 형성할 수 있는 단점을 가지며, 이는 전지의 단락 및 파괴를 유발할 수 있다.

[0008]

이러한 주요 단점을 극복하기 위해, 고체 리튬 애노드 고분자 전해질을 기반으로 한 새로운 기술이 개발되어 "리튬 고분자 전지(lithium polymer battery)"라는 이름을 얻게 되었다. 따라서, 특히 FR 2853320은 전해질 염의 존재 하에서 광개시제에 의한 폴리 유기실록산(polyorganosiloxanes)의 중합에 의해 얻어진 전해질을 기술한다. 음이온이 고정되지 않고 전해질로 이동하여 전극에서 분극 현상을 일으키는 사실 외에도, 이 기술은 특히 독성인 요오드늄 촉매(iodonium catalysts)를 필요로 한다. 따라서, Chung-Bo Tsai, Yan-Ru Chen, Wen-Hsien Ho, Kuo-Feng Chiu, Shih-Hsuan Su 는 US 2012/0308899A1에서 SPEEK로의 PEEK의 설포화 및 상용하는 리튬염의 제조에 대해 기술하였다. 이 간단한 기술로는 설포네이트 기능기 상의 음전하의 충분한 비편재화(delocalization)가 가능하지 않으며 리튬 이온은 설포네이트 기능기에 너무 배위(coordinated)되어 있어 매우 높은 전도도에는 도달할 수 없다. 보다 최근에는, 몇몇 연구자들에 의해 전해질 역할을 하는 리튬염을 함유하는 단량체의 중합에 의해 음이온을 고정화시키려는 또 다른 접근법이 개시되었다. 특히 FR 2979630 및 D. Gigmes 등의 논문 [Nature Materials, 12, 452457 (2013)]에는 음이온이 고분자에 결합된 전해질을 함유하는 블록 공중합체의 합성이 기재되어 있다. 제시된 전도도는 리튬 폴리머 배터리에 대해 지금까지 얻은 최상의 결과이다. 이러한 유형의 전해질의 합성에서, 시작 단량체(starting monomers)는 상용화되지 않았으며 몇 단계로 제조되어야 한다. 또한, 블록 중합체를 제조하기 위한 중합 기술은 다른 중합 기술에 비해 비용이 많이 듈다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

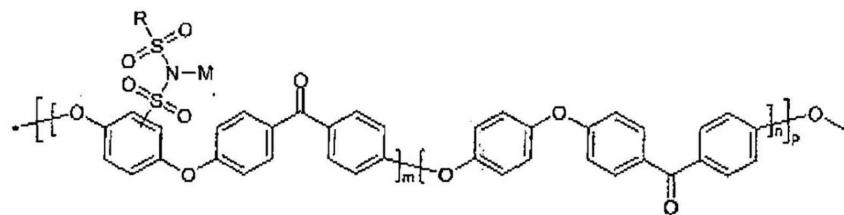
[0009]

이러한 단점을 극복하기 위해, 출원인은 비용이 덜 드는 기준 고분자의 방향으로 나아가기를 선호했다.

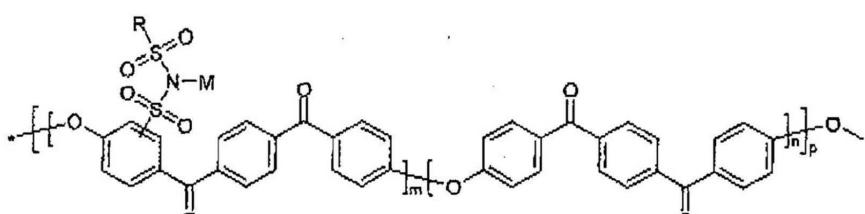
### 과제의 해결 수단

[0010]

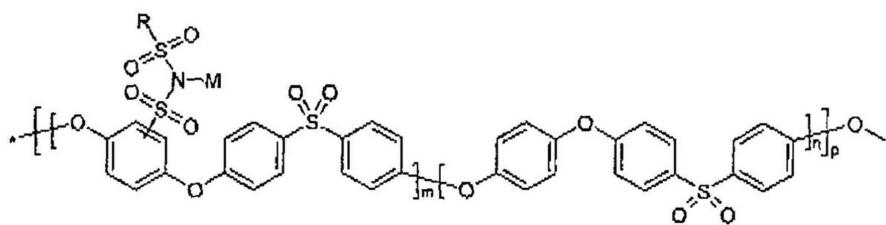
본 발명은 전지용 전해질 또는 전도성 고분자로 사용되는 화학식 I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV 및 XV로 표시되는 새로운 고분자에 관련된다:



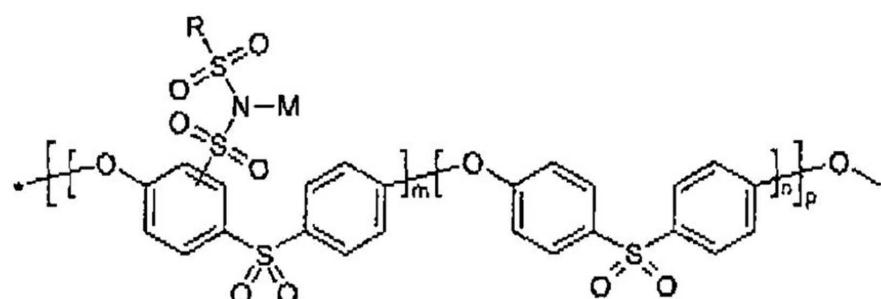
[0011]



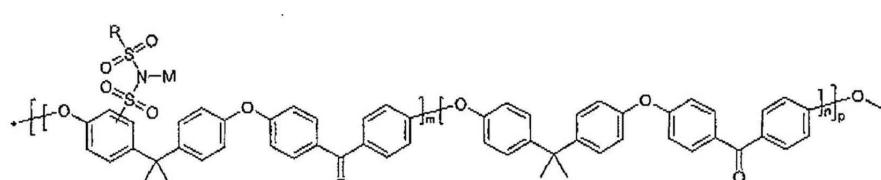
[0012]



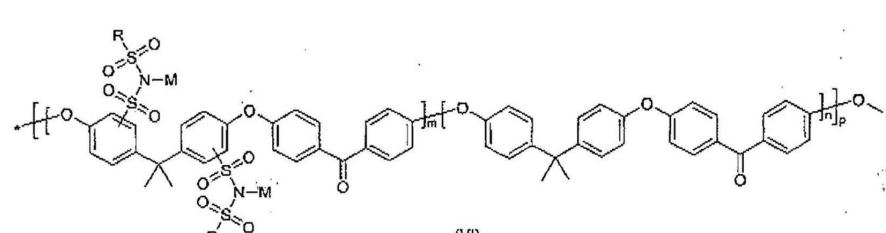
(III)



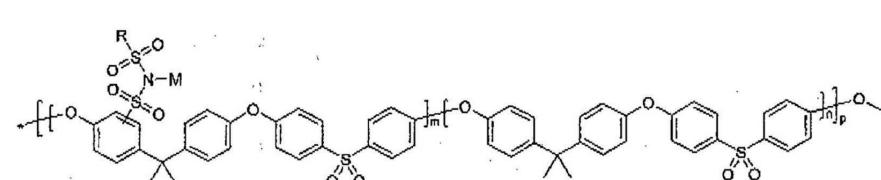
(IV)



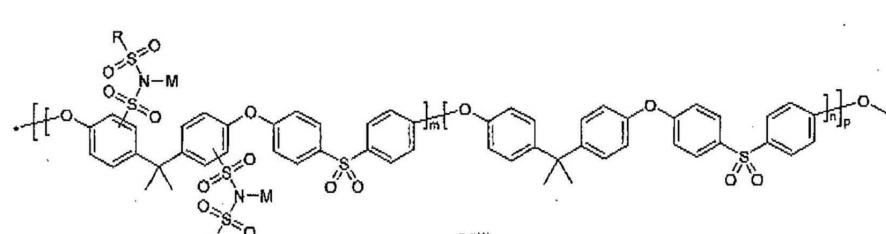
(V)



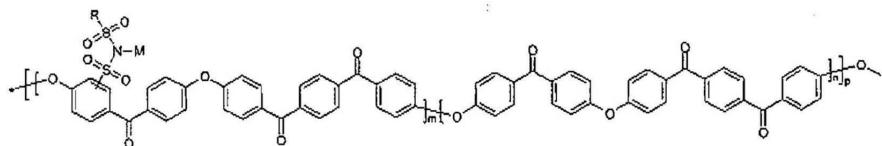
(VI)



(VII)

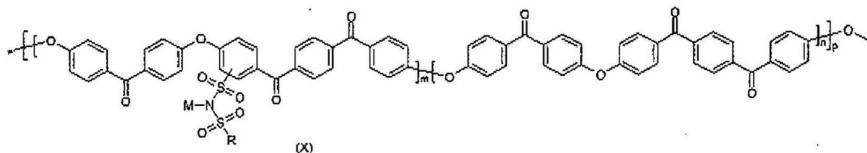


(VIII)



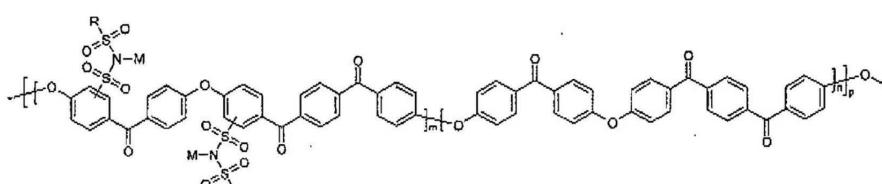
[0019]

(IX)



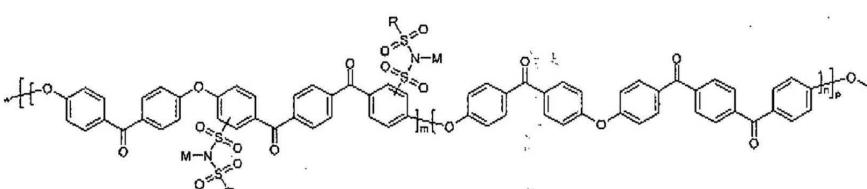
[0020]

(X)



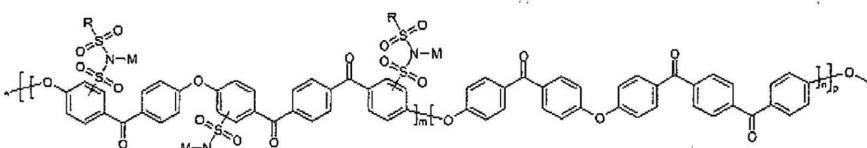
[0021]

(XI)



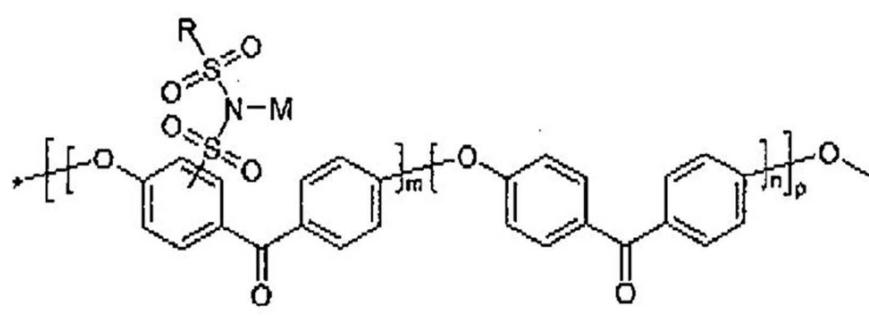
[0022]

(XII)



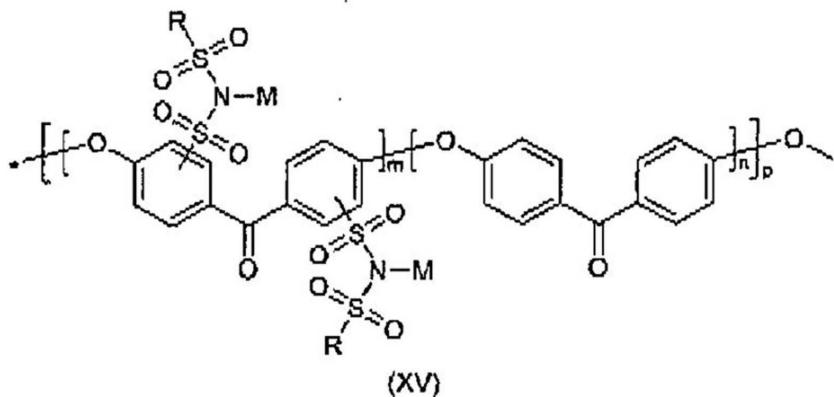
[0023]

(XIII)



[0024]

(XIV)



[0025]

상기 화학식들에서,

[0026]

- M은 리튬 또는 나트륨 원자를 나타내고,

[0027]

- R은 하기로부터 선택된 작용기(group) 또는 서로 다른 작용기들을 나타내고:

[0028]

사이클로알킬(cycloalkyl), 아릴(aryl), 퍼플루오로알킬(perfluoroalkyl), 폴리플루오로알킬(polyfluoroalkyl), 모노 또는 폴리에톡실화된(mono or polyethoxylated) 모티프(motif)로 치환되거나 치환되지 않은(optionally substituted) 1 내지 30의 선형 또는 분지형 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 사이클로 알킬기;

[0029]

방향족기로 치환되거나 치환되지 않은 퍼플루오로- 또는 폴리플루오로알킬기;

[0030]

알킬, 사이클로알킬, 폴리플루오로- 또는 퍼플루오로알킬 사슬, 니트릴(nitrile)기, 알킬 또는 알킬설포닐기, 불소원자로 치환되거나 치환되지 않은 아릴 또는 폴리아릴기(polyaryl group);

[0031]

- m은 그래프트된 비스(설포닐)이미드염(bis(sulfonyl)imidide salt)을 구비하는 옥소아릴(oxoaryl) 또는 다이옥소아릴(dioxoaryl) 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 50 내지 100%, 바람직하게는 90 내지 100 %일 수 있고,

[0032]

- n은 비스(설포닐)이미드 모티프로 기능화된 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖지 않는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 0 내지 50%, 바람직하게는 0 내지 10 %일 수 있고,

[0033]

- p는 상기 고분자의 고분자 유닛의 수를 나타내고, p는 40 내지 300, 바람직하게는 60 내지 200일 수 있다.

[0034]

바람직하게는 화학식 I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV 및 XV로 표시된 고분자가 선택될 것이고, 여기서;

[0035]

- M은 리튬 또는 나트륨 원자를 나타내고,

[0036]

- R은 하기로부터 선택된 작용기 또는 서로 다른 작용기들을 나타내고:

[0037]

사이클로알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 폴리플루오로알킬, 모노 또는 폴리에톡실화된 모티프로 치환되거나 치환되지 않은 1 내지 10의 선형 또는 분지형 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 사이클로 알킬기;

[0038]

방향족기로 치환되거나 치환되지 않은 퍼플루오로- 또는 폴리플루오로알킬기;

[0039]

알킬, 사이클로알킬, 폴리플루오로- 또는 퍼플루오로알킬 모티프, 니트릴기, 알킬- 또는 알킬설포닐기, 불소원자로 치환되거나 치환되지 않은 아릴 또는 폴리아릴기;

[0040]

- m은 비스(설포닐)이미드 모티프로 기능화된 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 90 내지 100%일 수 있고,

[0041]

- n은 비스(설포닐)이미드 모티프로 기능화되지 않은 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 0 내지 10 %일 수 있고,

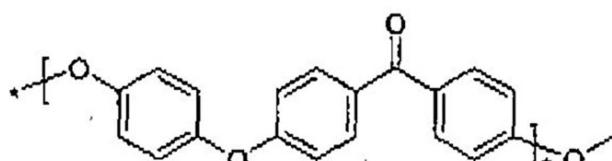
[0042]

- p는 상기 고분자의 고분자 유닛의 수를 나타내고, p는 40 내지 300일 수 있다.

[0043]

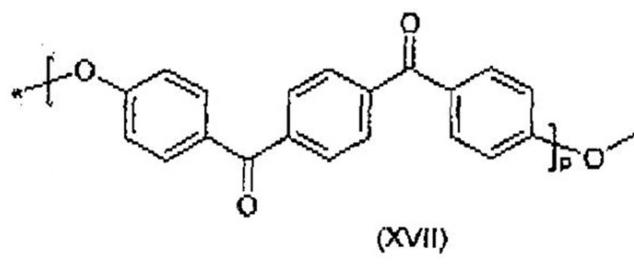
더 바람직하게는 청구항 1에 따른 화학식 I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV 및 XV로 표시된 고분자가 선택될 것이고, 여기서:

- [0045] - M은 리튬 또는 나트륨 원자를 나타내고,
- [0046] - R은 하기로부터 선택된 작용기 또는 서로 다른 작용기들을 나타내고:
- [0047] 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 사이클로헥실, 에틸헥실기와 같은 1 내지 10의 탄소 원자를 갖는 알킬기;
- [0048] 트라이플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 노나플루오로부틸, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸기;
- [0049] 폐닐, 톨릴(tolyl), 나프틸, 트라이플루오로메틸페닐, 비스(트라이플루오로메틸)페닐, 시아노페닐, 알킬설포닐페닐, 아릴설포닐페닐, 메톡시페닐, 부톡시페닐, 펜타플루오로페닐, 알킬설포닐페닐, 플루오로페닐 유형의 아릴기,
- [0050] - m은 비스(설포닐)이미드 모티프로 기능화된 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 90 내지 100%일 수 있고,
- [0051] - n은 비스(설포닐)이미드 모티프로 기능화되지 않은 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 0 내지 10 %일 수 있고,
- [0052] - p는 상기 고분자의 고분자 유닛의 수를 나타내고; p는 60 내지 200일 수 있다.
- [0053] 일 예로서, 상기 R 그룹은 메틸, 에틸, 프로필, 사이클로프로필, 부틸, 1-데실, 1-도데실, 1-헥산데실, 1-옥틸데실, (7,7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일) 메틸, ((1R)-7,7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일) 메틸, (1S)-(7,7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일) 메틸, 사이클로헥실메틸, 폐닐, 톨릴, 나프틸, 4-트라이플루오로메틸페닐, 3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐, 4-시아노페닐, 노나플루오로부틸, 펜타플루오로페닐, 2,3,5,6-테트라플루오로페닐, 4-플루오로페닐, 2,4-다이플루오로페닐, 3,5-다이플루오로페닐, 2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐, 4-시아노페닐, 4-(트라이플루오로메틸)페닐, 3-(트라이플루오로메틸)페닐, 2-(트라이플루오로메틸)페닐, 4-메틸페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 3,5-다이플루오로벤질, 4-플루오로벤질, 3-트라이플루오로메틸벤질, 4-트라이플루오로메틸벤질, 2,5-다이메틸벤질, 2-페닐에틸, 4-메톡시페닐, 4-n-부틸페닐, 4-t-부틸페닐, 4-부톡시페닐, 2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐, 4-에틸페닐 그룹들로부터 선택된다.
- [0054] 본 발명은 또한 전술한 고분자에 의해 형성된 전지용 전해질 그리고 그 전해질을 포함하는 전지에 관한 것이다.
- [0055] 본 발명에 따른 상기 전술한 고분자는 설포닉 모티프 (sulfonic motifs) (-SO<sub>3</sub>H)를 구비하지 않는다. 이러한 강도가 너무 제한되어 있는 모티프 형태 산 작용기는 양이온 특히, 리튬 이온과 너무 결합한다. 본 발명에 따른 상기 고분자의 상기 비스(설포닐)이미드 모티프는 설포닉 모티프의 강도보다 큰 강도를 갖는 산 작용기를 형성하고, 양이온들 특히, 리튬 이온들을 덜 현저히 결합하여, 그들의 전해질로의 이동을 용이하게 할 수 있다.
- [0056] 제1 변형예에 따라, 화학식 I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV 및 XV로 표시된 고분자가 수득될 수 있다:
- [0057] 1) 제1 단계에서, 케팅화된 방법에 따라 클로로설포닉산, 염화티오닐(thionyl chloride) 및 포름아미드의 혼합물을 사용하여 화학식 XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII 및 XXIII로 나타낸 고분자의 클로로설포화반응을 수행하여,

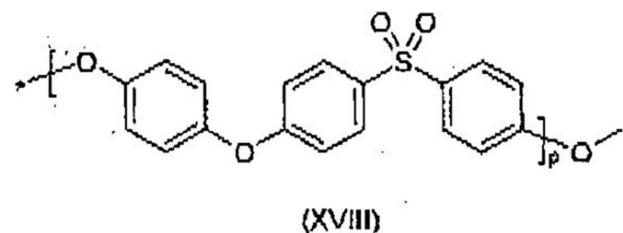


(XVI)

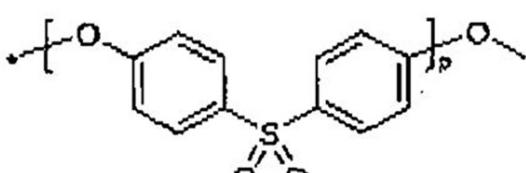
- [0058]



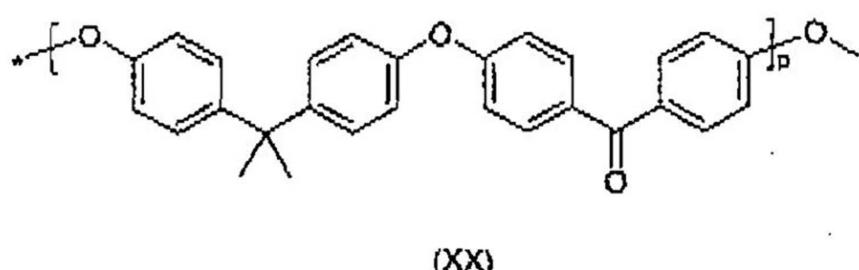
[0059]



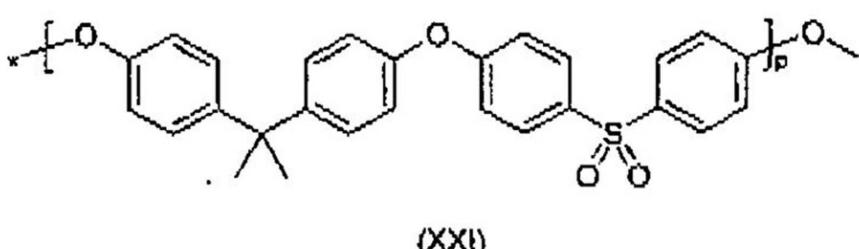
[0060]



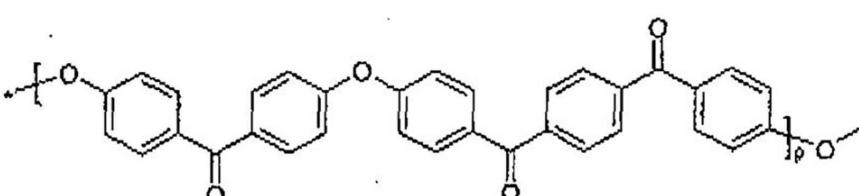
[0061]



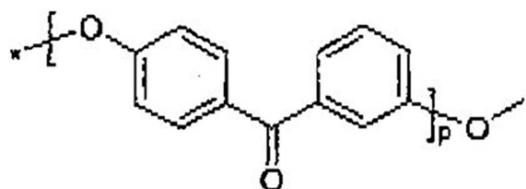
[0062]



[0063]



[0064]



(XXIII)

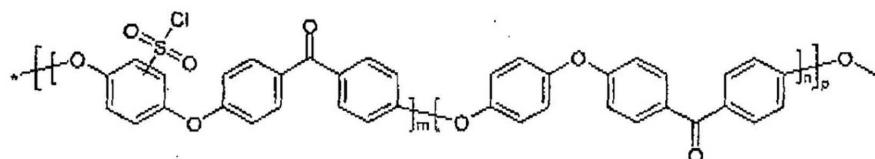
[0065]

상기 화학식들에서:

- p 는 상기 고분자의 고분자 유닛의 수를 나타내고; p는 40 내지 300, 바람직하게는 60 내지 200일 수 있다.

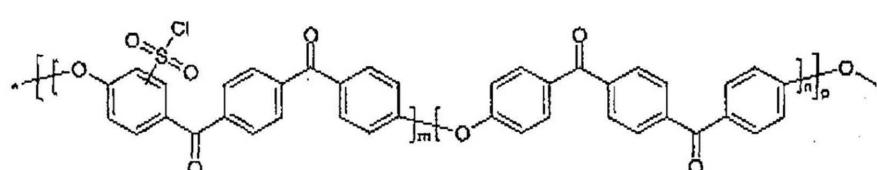
[0068]

화학식 XXIV, XXV, XXVI, XVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII 및 XXXVIII로 나타낸 고분자를 얻을 수 있다:



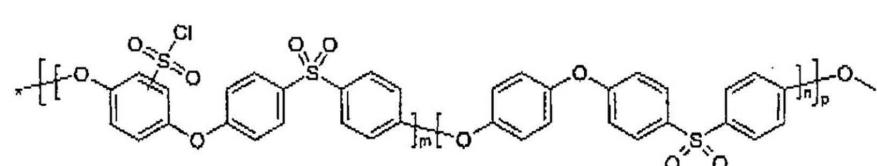
(XXIV)

[0069]



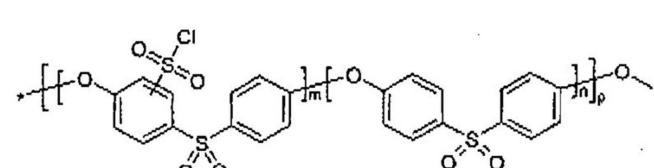
(XXV)

[0070]



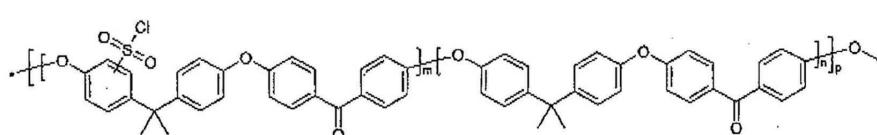
(XXVI)

[0071]



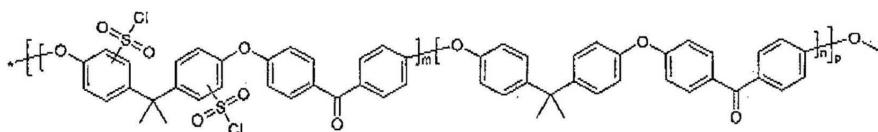
(XXVII)

[0072]



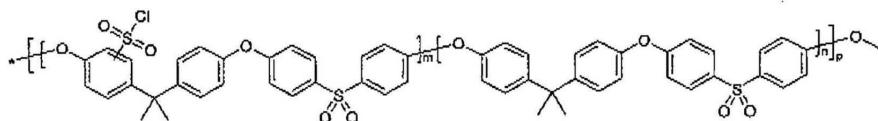
(XXVIII)

[0073]



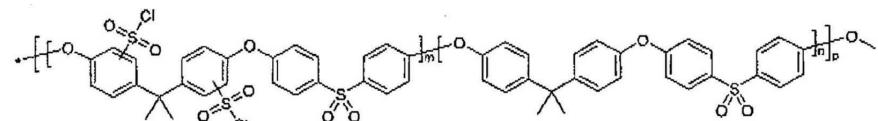
[0074]

(XXIX)



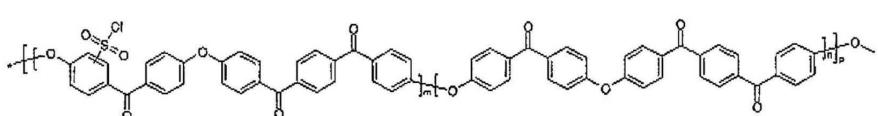
[0075]

(XXX)



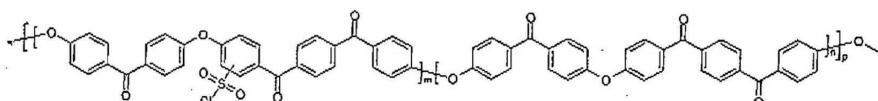
[0076]

(XXXI)



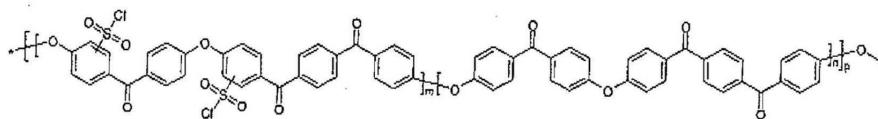
[0077]

(XXXII)



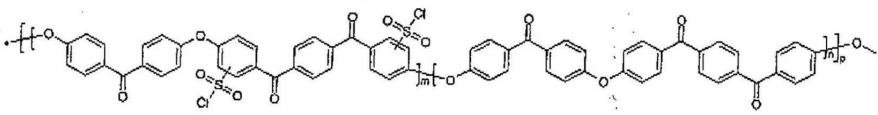
[0078]

(XXXIII)



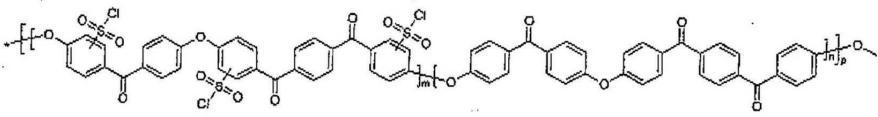
[0079]

(XXXIV)



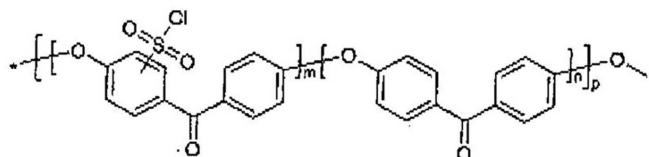
[0080]

(XXXV)



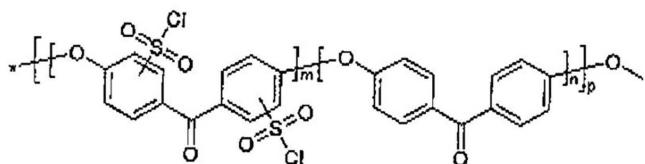
[0081]

(XXXVI)



(XXXVII)

[0082]



(XXXVIII)

[0083]

상기 화학식들에서:

[0085]

- m은 클로로설휘화된 그룹(chlorosulfonated group)으로 기능화된 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 50 내지 100%, 바람직하게는 90 내지 100%일 수 있고,

[0086]

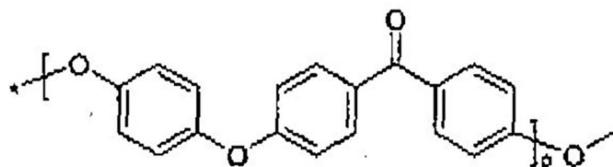
- n은 클로로설휘화된 그룹으로 기능화되지 않은 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 0 내지 50%, 바람직하게는 0 내지 10 %일 수 있고,

[0087]

- p는 상기 고분자의 고분자 유닛의 수를 나타내고, p는 40 내지 300, 바람직하게는 60 내지 200일 수 있다.

[0088]

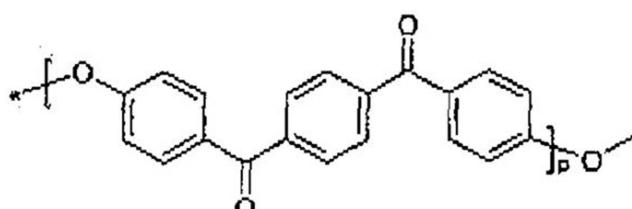
상기 시작 고분자들은 상용화된 제품들일 수 있다. 화학식 XVI로 나타낸 고분자는 상업적으로 알려진 폴리(에테르 에테르 케톤) 또는 PEEK이고,



(XVI)

[0089]

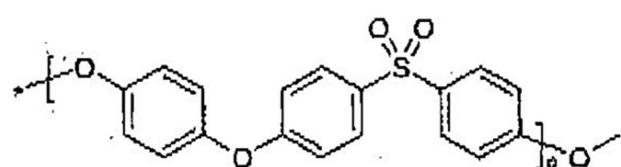
화학식 XVII로 나타낸 고분자는 상업적으로 알려진 폴리(에테르 케톤 케톤) 또는 PEKK이고,



(XVII)

[0091]

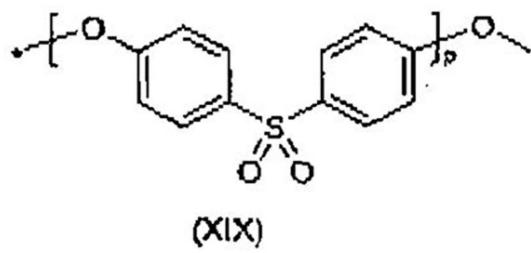
화학식 XVIII로 나타낸 고분자는 상업적으로 알려진 폴리(에테르 에테르 설휘화) 또는 PEES이고,



(XVIII)

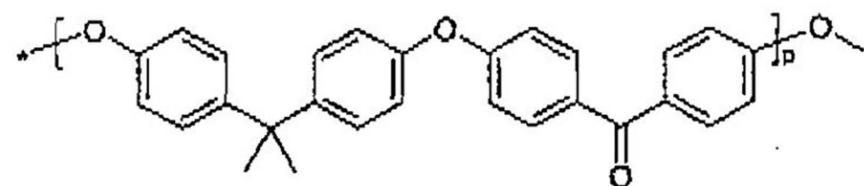
[0093]

[0094] 고분자 XIX는 상업적으로 알려진 폴리(에테르 셀론) 또는 PES이고,



[0095]

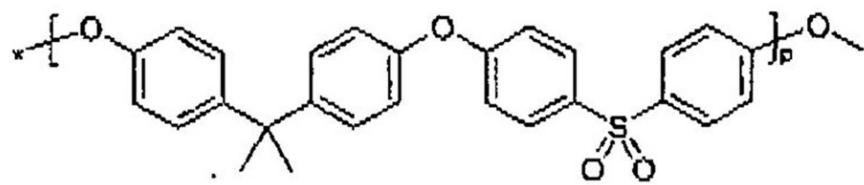
[0096] 고분자 XX는 폴리(아렌 에테르 케톤)(poly(arene ether ketone)) 계열에 속하며 폴리(비스페놀 A PAEK)로 상업적으로 알려졌고,



(XX)

[0097]

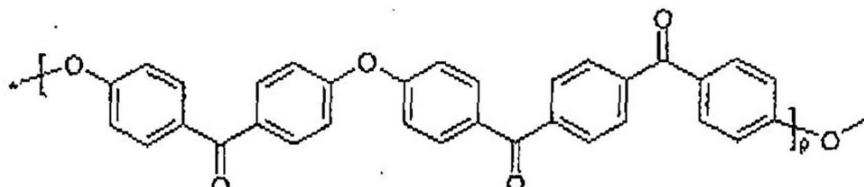
[0098] 고분자 XXI는 폴리(아렌 에테르 셀론) 계열에 속하며 폴리(비스페놀 A PAES)로 상업적으로 알려졌고,



(XXI)

[0099]

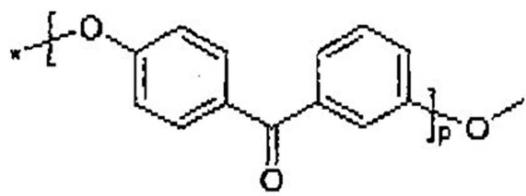
[0100] 고분자 XXII는 상업적으로 알려진 폴리(에테르 케톤 에테르 케톤 케톤) 또는 PEKEKK이고,



(XXII)

[0101]

[0102] 고분자 XXIII는 상업적으로 알려진 폴리(에테르 케톤) 또는 PEK이고,



(XXIII)

[0103]

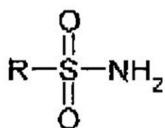
[0104] 이 고분자 목록은, 폴리(아릴 에테르 케톤), 폴리(아릴 에테르 살폰) 계열 내에 상업적으로 입수 가능하거나 그렇지 않은 다른 많은 고분자들이 있기 때문에 완전한 것은 아니다. 본 발명에 따르면, 바람직한 고분자는, 큰 입수 가능성으로 인해, PEEK, PEK, PES, PEKK 및 PEKEKK일 수 있다.

[0105]

상기 클로로설폰화반응은, 0 내지 80 °C의 온도에서, 용매와 함께 혹은 용매 없이, 1 내지 10 당량의 클로로설포닉산, 1 내지 30 당량의 염화티오닐, 1 내지 10 당량의 아미드, 바람직하게는 N,N-다이메틸포름아미드를 사용하여 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 바람직한 용매는 THF, 메틸 THF, 디아클로로메탄, 디아클로로에탄일 수 있다. 특정 고분자의 클로로설포화반응은 다양한 이성질체들의 혼합물을 유도할 수 있다. 이는 고분자 XXII 또는 PEKEKK의 경우 특히 그렇다. 상기 클로로설포화된 고분자들 XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV 및 XXXVI는 예시적으로 제시된다. 클로로설포화반응동안 다른 이성질체들이 형성될 수 있다.

[0106]

2) 제2 단계에서, 리튬 또는 나트륨 염기 존재하에서, 용매 매질 내에서 화학식 XXXIX로 나타낸 살폰아미드를 사용하여 화학식 XXIV, XXV, XXVI, XVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII 및 XXXVIII로 나타낸 고분자들 상에서 반응이 일어난다:



(XXXIX)

[0107]

[0108] 상기 화학식에서:

[0109] - R은 하기로부터 선택된 작용기 또는 서로 다른 작용기들을 나타내고:

[0110] 사이클로알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 폴리플루오로알킬, 모노 또는 폴리에톡실 모티프로 치환되거나 치환되지 않은 1 내지 30의 선형 또는 분지형 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 사이클로알킬기;

[0111] 방향족기로 치환되거나 치환되지 않은 퍼플루오로- 또는 폴리플루오로알킬기;

[0112] 알킬, 사이클로알킬, 폴리플루오로- 또는 퍼플루오로알킬, 모티프로, 니트릴 작용기로, 알킬- 또는 알킬설포닐 작용기로, 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 아릴 또는 폴리아릴기;

[0113] - m은 그래프트된 비스(설포닐)이미드(bis(sulfonyl)imidide)를 구비하는 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 50 내지 100%, 바람직하게는 90 내지 100%일 수 있다.

[0114]

본 발명에서 사용될 수 있는 아민의 비제한적인 예로서, 메탄설폰아미드, 에탄설폰아미드, 프로판설폰아미드, 부탄설폰아미드, 1-데칸설폰아미드, 1-도데칸설폰아미드, (7,7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일) 메탄설폰아미드, ((1R)-7,7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일) 메탄설폰아미드, (1S)- (7,7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일) 메탄설폰아미드, 사이클로헥실메탄설폰아미드, 벤젠설폰아미드, 톨루엔설폰아미드, 나프탈렌설폰아미드, 트라이플루오로벤젠설폰아미드, 3,5-비스(트라이플루오로)벤젠설폰아미드, 2,5-비스(트라이플루오로메틸)벤젠설폰아미드, 4-시아노벤젠설폰아미드 1,1,2,2,2-펜타플루오로에탄설폰아미드, 노나플루오로부탄설폰아미드, 펜타플루오로벤젠설폰아미드, 2,3,5,6-테트라플루오로벤젠설폰아미드, 4-플루오로벤젠설폰아미드, 2,4-다이플루오로벤젠설폰아미드, 3,5-다이플루오로벤젠설폰아미드, 2,3,4,5,6-펜타플루오로벤

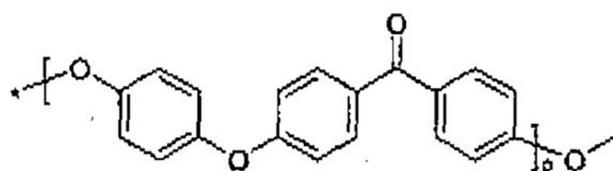
젠텔론아미드, 4-(트라이플루오로메틸)벤젤텔론아미드, 3-(트라이플루오로메틸)벤젤텔론아미드, 2-(트라이플루오로메틸)벤젤텔론아미드, 4-메틸벤젤텔론아미드, 1-나프탈렌설폰아미드, 2-나프탈렌설폰아미드, 3,5-다이플루오로페닐메탄설폰아미드, 4-플루오로페닐메탄설폰아미드, 3-트라이플루오로메틸페닐메탄설폰아미드, 4-트라이플루오로메틸페닐메탄설폰아미드, 2,5-다이메틸페닐메탄설폰아미드, 2-페닐에탄설폰아미드, 4-메톡시벤젤텔론아미드, 4-n-부틸벤젤텔론아미드, 4-t-부틸벤젤텔론아미드, 4-부톡시벤젤텔론아미드, 2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)벤젤텔론아미드, 및 4-에틸벤젤텔론아미드를 들 수 있다.

[0115] 바람직하게는 상기 리튬 또는 나트륨 염기는 리튬 (lithine), 소다 (soda), 리튬 메틸레이트, 나트륨 메틸레이트, 리튬 에틸레이트, 나트륨 에틸레이트, 리튬 이소프로필레이트, 나트륨 이소프로필레이트, 리튬 터티오부틸레이트(lithium tertiobutylate), 나트륨 터티오부틸레이트(sodium tertiobutylate), 리튬 하이드라이드, 나트륨 하이드라이드, n-부틸리튬, n-부틸나트륨, s-부틸리튬, 리튬 다이이소프로필아미드(lithium diisopropylamide), 터트-부틸리튬, 메틸리튬, 페닐리튬, 페닐나트륨, 벤질리튬, 벤질나트륨, 리튬 딥실레이트 (lithium dimsylate), 나트륨 딥실레이트 (sodium dimsylate), 리튬 카보네이트, 나트륨 카보네이트, 리튬 아세테이트, 나트륨 아세테이트에서 선택될 수 있다. 바람직한 염기는 반응과정에서 물을 형성하지 않는 것들일 수 있다.

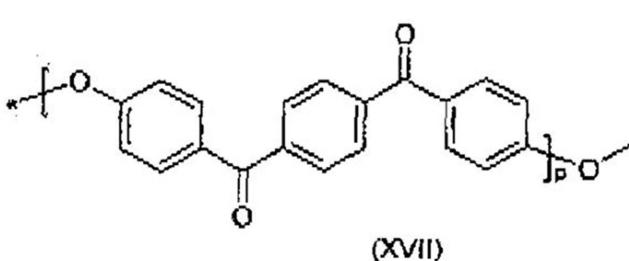
[0116] 화학식 XXXIX의 아민과 화학식 XXIV, XXV, XXVI, XVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII 및 XXXVIII의 클로로설폰화된 고분자의 축합 반응을 위해 사용되는 용매는 극성 비양성자성 용매(polar aprotic solvents)일 수 있다. 바람직한 용매는 THF, 메틸 THF, 디옥산, 다이클로로메탄 및 다이클로로에탄, 다이메틸설폴사이드일 수 있다.

[0117] 제2 변형예에 따라, 화학식 I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV 및 XV로 표시된 고분자가 수득될 수 있다:

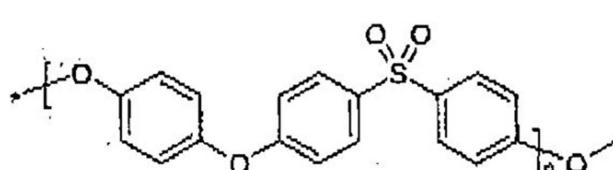
[0118] 1) 제1 단계에서, 최적화된 방법에 따라 클로로설포닉산, 염화티오닐 및 포름아미드의 혼합물을 사용하여 화학식 XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII 및 XXIII로 나타낸 고분자의 클로로설폰화반응을 수행하여,



(XVI)

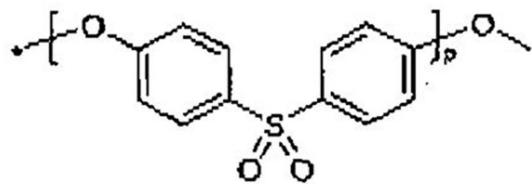


(XVII)



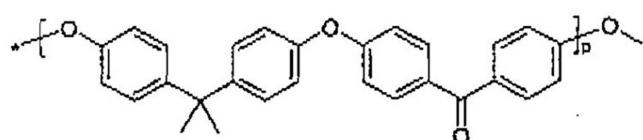
(XVIII)

[0121]



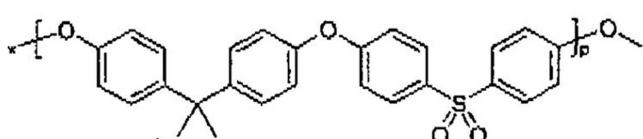
(XIX)

[0122]



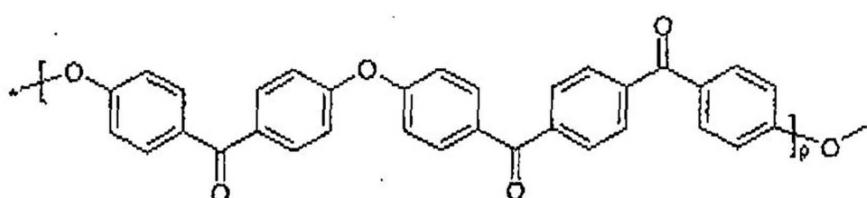
(XX)

[0123]



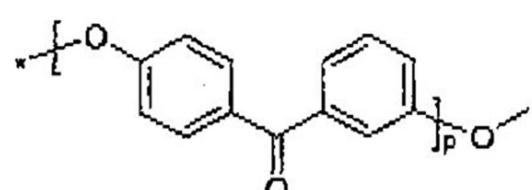
(XXI)

[0124]



(XXII)

[0125]



(XXIII)

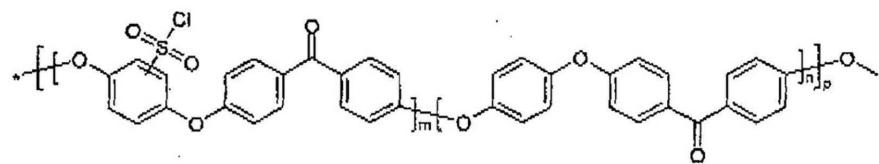
[0126]

상기 화학식들에서:

- p 는 상기 고분자의 고분자 유닛의 수를 나타내고; p는 40 내지 300, 바람직하게는 60 내지 200일 수 있다.

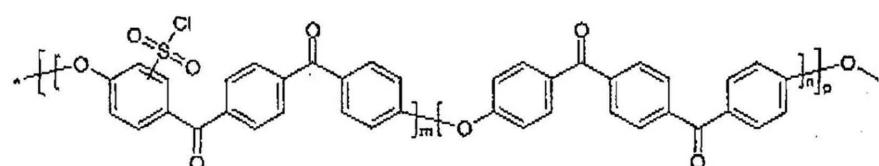
[0129]

화학식 XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII 및 XXXVIII로 나타낸 고분자를 얻을 수 있다:



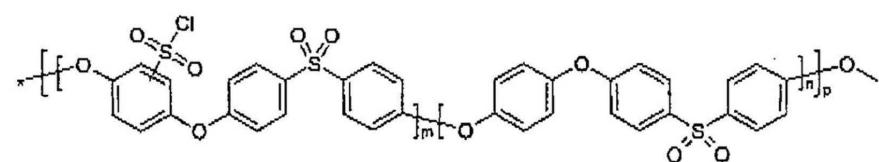
(XXIV)

[0130]



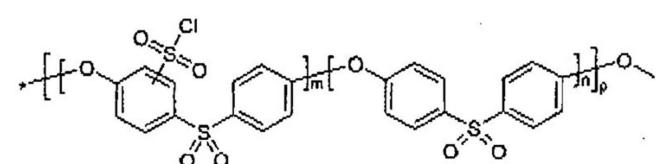
(XXV)

[0131]



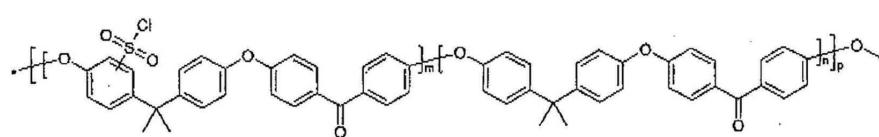
(XXVI)

[0132]



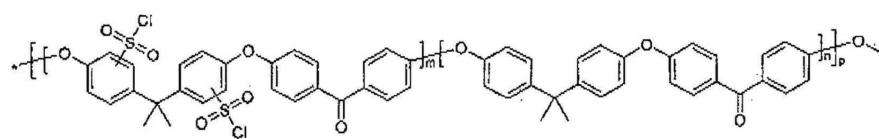
(XXVII)

[0133]



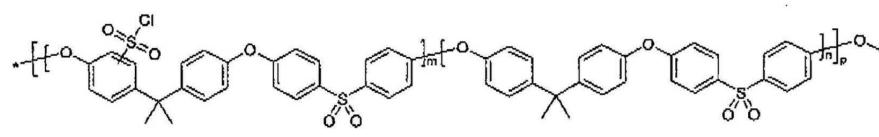
(XXVIII)

[0134]



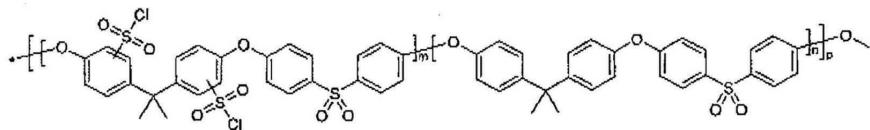
(XXIX)

[0135]



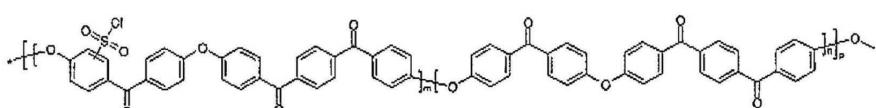
(XXX)

[0136]



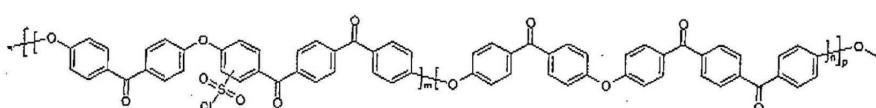
(XXXI)

[0137]



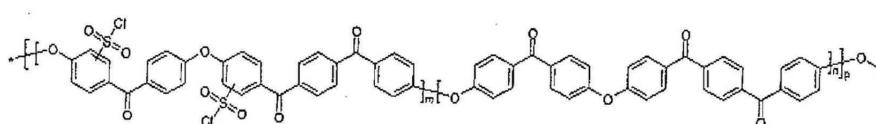
(XXXII)

[0138]



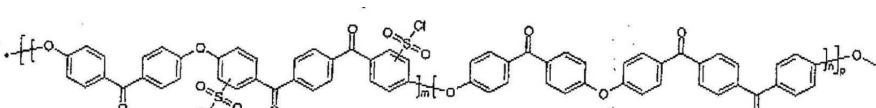
(XXXIII)

[0139]



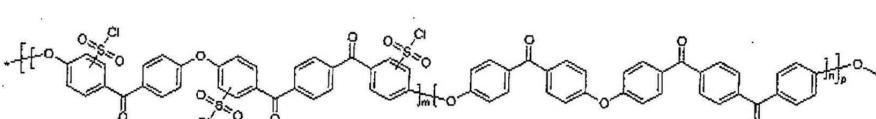
(XXXIV)

[0140]



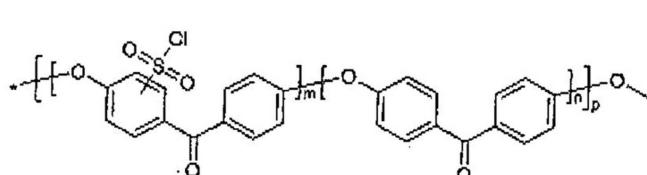
(XXXV)

[0141]



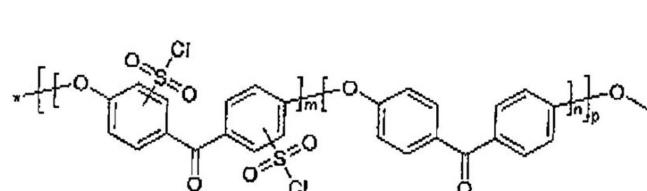
(XXXVI)

[0142]



(XXXVII)

[0143]



(XXXVIII)

[0144]

상기 화학식들에서 :

[0145]

-  $m$ 은 클로로설휘화 그룹으로 기능화된 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나

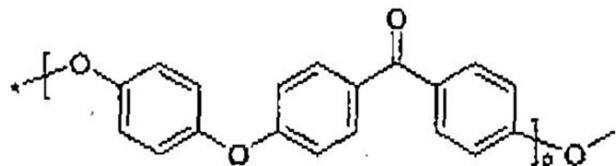
[0146]

타내고, 이 백분율은 50 내지 100%, 바람직하게는 90 내지 100%일 수 있고,

[0147] - n은 클로로설휴화 그룹으로 기능화되지 않은 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 0 내지 50%, 바람직하게는 0 내지 10 %일 수 있고,

[0148] - p는 상기 고분자의 고분자 유닛의 수를 나타내고, p는 40 내지 300, 바람직하게는 60 내지 200일 수 있다.

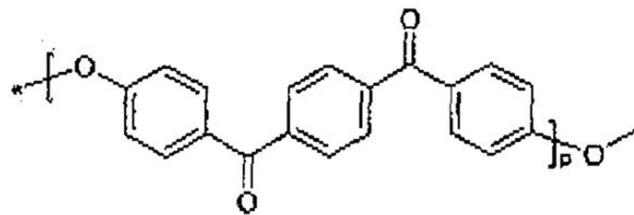
[0149] 상기 시작 고분자들은 상용화된 제품들일 수 있다. 화학식 XVI로 나타낸 고분자는 상업적으로 알려진 폴리(에테르 에테르 케톤) 또는 PEEK이고,



(XVI)

[0150]

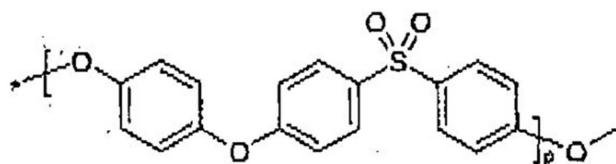
고분자 XVII는 상업적으로 알려진 폴리(에테르 케톤 케톤) 또는 PEKK이고,



(XVII)

[0152]

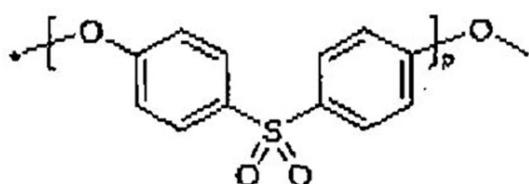
고분자 XVIII는 상업적으로 알려진 폴리(에테르 에테르 설휴) 또는 PEES이고,



(XVIII)

[0154]

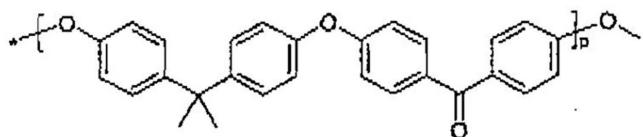
고분자 XIX는 상업적으로 알려진 폴리(에테르 설휴) 또는 PES이고,



(XIX)

[0156]

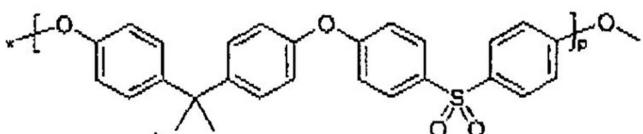
고분자 XX는 폴리(아렌 에테르 케톤)(poly(arene ether ketone)) 계열에 속하며 폴리(비스페놀 A PAEK)로 상업적으로 알려졌고,



(XX)

[0158]

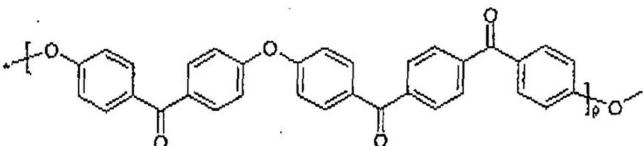
고분자 XXI는 폴리(아렌 에테르 설폰) 계열에 속하며 폴리(비스페놀 A PAES)로 상업적으로 알려졌고,



(XXI)

[0160]

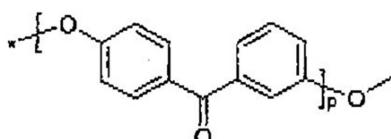
고분자 XXII는 상업적으로 알려진 폴리(에테르 케톤 에테르 케톤 케톤) 또는 폴리(에테르 케톤 에테르 케톤 케톤) 또는 PEKEKK이고,



(XXII)

[0162]

고분자 XXIII는 상업적으로 알려진 폴리(에테르 케톤) 또는 PEK이고,



(XXIII)

[0164]

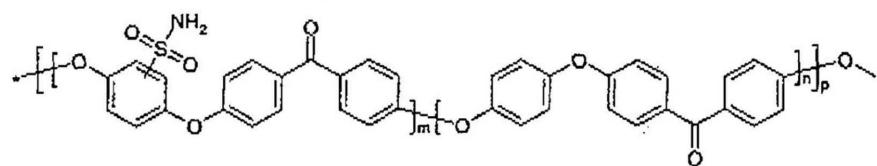
이 고분자 목록은, 폴리(아릴 에테르 케톤), 폴리(아릴 에테르 설폰) 계열 내에 상업적으로 입수 가능하거나 그렇지 않은 많은 고분자들이 있기 때문에 완전한 것은 아니다. 본 발명에 따르면, 바람직한 고분자는, 큰 입수 가능성으로 인해, PEEK, PEK, PES, PEKK 및 PEKEKK일 수 있다.

[0166]

상기 클로로설폰화반응은 0 내지 80 °C의 온도에서 수행된다. 클로로설폰화될 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프에 대해, 1 내지 10 클로로설포닉산 당량, 1 내지 30 염화티오닐 당량, 1 내지 10 당량의 아미드, 바람직하게는 N,N-다이메틸포름아미드가, 용매와 함께 혹은 용매 없이 추가된다. 본 발명에 따른 바람직한 용매는 THF, 메틸 THF, 다이클로로메탄, 다이클로로에탄일 수 있다. 특정 고분자의 클로로설폰화반응은 다양한 이성질체들의 혼합물을 유도할 수 있다. 이는 고분자 XXII 또는 PEKEKK의 경우 특히 그렇다. 상기 클로로설폰화된 고분자들 XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV 및 XXXVI는 예시적으로 제시된다. 클로로설폰화반응동안 다른 이성질체들이 형성될 수 있다.

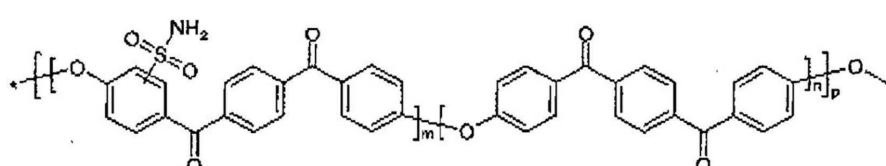
[0167]

2) 제2 단계에서, 화학식 XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII 및 LIV로 나타낸 고분자들을 얻기 위해서, 암모니아 가스를 갖는 용액 또는 암모니아 용액 내에서 화학식 XXIV, XXV, XXVI, XVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII 및 XXXVIII로 나타낸 고분자들 상에서 반응이 일어난다,



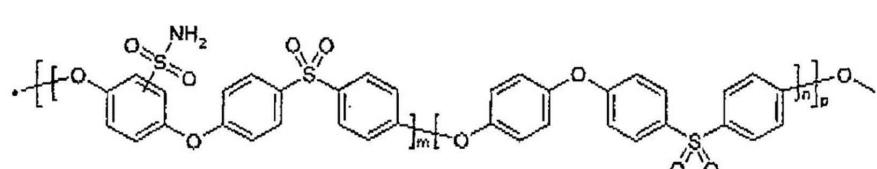
(XL)

[0168]



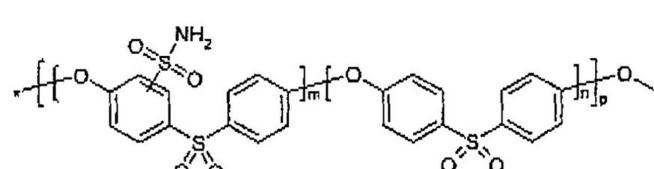
(XL1)

[0169]



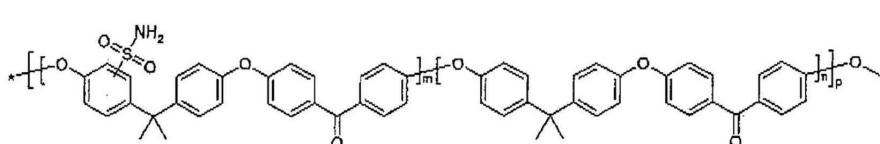
(XLII)

[0170]



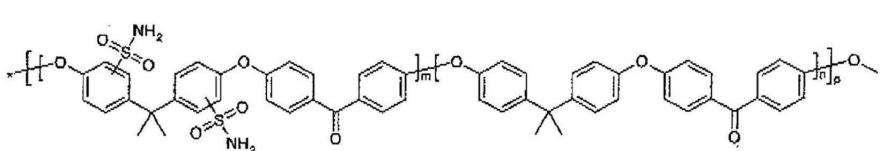
(XLIII)

[0171]



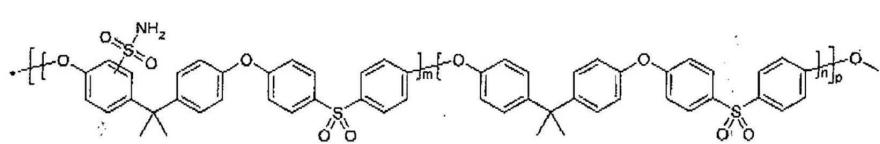
(XLIV)

[0172]



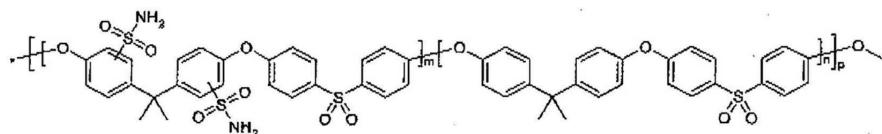
(XLV)

[0173]

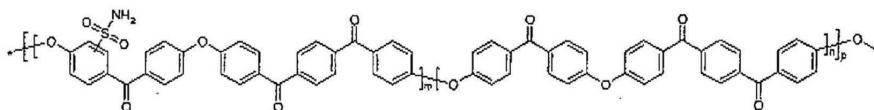


(XLVI)

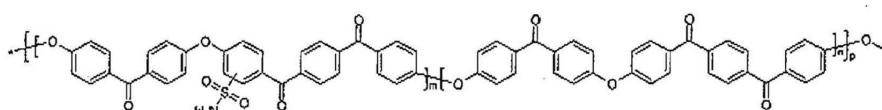
[0174]



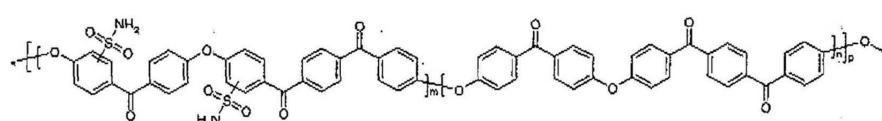
[0175]



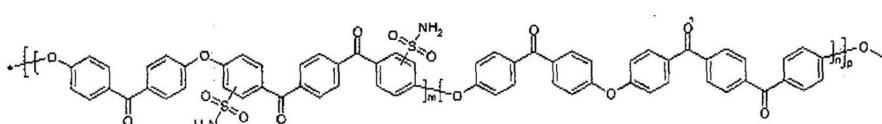
[0176]



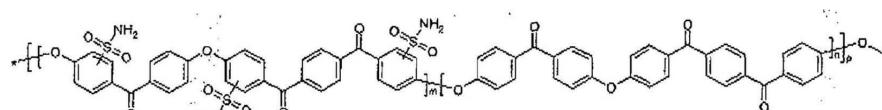
[0177]



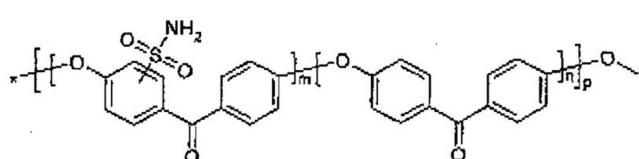
[0178]



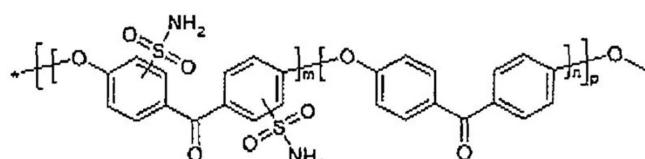
[0179]



[0180]



[0181]



(LIV)

3100 韩文

- Ⅲ은 설폰아미드기를 갖는 기능화된 옥소아릴 또는 다이옥소아릴 모티프를 갖는 고분자 유닛의 백분율을 나타내고, 이 백분율은 50~90%인 수 앤 그

- n은 철풋아미드기로 기능화된지 않은 온수아릴 또는 다이온수아릴 모티프를 갖는 고분자 윤니의 백플로우를 나타낸다.

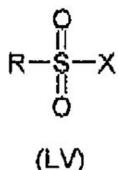
타내고, 이 백분율은 0 내지 50%일 수 있고,

[0186] - p 는 상기 고분자의 고분자 유닛의 수를 나타내고, p는 40 내지 300, 바람직하게는 60 내지 200일 수 있다.

[0187] 암모니아와의 이 반응을 수행하기 위해, 상기 폴리머들은 에테르, 할로게노알кан(halogenoalkane) 또는 방향족 화합물과 같은 용매 내에 용해될(solubilized) 수 있다. 상기 암모니아는 가스 형태, 또는 에테르-타입 용매, 할로게노알칸, 방향족 화합물 내의 용액 형태로 도입될 수 있다. 바람직한 용매는 다이클로로메탄, 1,2-다이클로로에탄, THF, 메틸 THF, 다이이소프로필 에테르, 다이에틸 에테르, 앤리솔(anisole), 메탄올, 디옥산, 이소프로판을 수 있다. 상기 고분자의 암모니아와의 아민화 반응은 -20 내지 60 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 화학식 XXIV, XXV, XXVI, XVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII 및 XXXVIII으로 나타낸 고분자의 클로로설포닐기의 개수에 대해, 2 내지 12 당량의 암모니아, 바람직하게는 2 내지 5 당량의 암모니아가 도입될 수 있다. 이러한 시험은 -20 내지 60 °C의 온도, 바람직하게는 0 내지 30 °C의 온도에서 수행될 수 있다.

[0188] 화학식 XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII 및 LIV로 나타낸 고분자들은 새로운 중간체들일 수 있다.

[0189] 3) 제3 단계에서, 용매 매질 내 0 내지 80 °C, 바람직하게는 20 내지 60 °C의 온도에서 리튬 또는 나트륨 염기 존재하에서, 화학식 LV로 나타낸 설포닐 할로게나이드(sulfonyl halogenide)를 사용하여 XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII 및 LIV로 나타낸 고분자들 상에서 반응이 일어난다:



[0190]

상기 화학식에서:

[0192] - X는 불소 또는 염소 또는 브롬 원자 또는 트라이플루오로메탄설포닐 또는 알킬설포닐 또는 아릴설포닐기를 나타내고;

[0193] - R은 하기로부터 선택된 작용기 또는 서로 다른 작용기들을 나타낸다:

[0194] 사이클로알킬, 아릴, 퍼플루오로알킬, 폴리플루오로알킬, 모노 또는 폴리에톡실 모티프로 치환되거나 치환되지 않은 1 내지 30의 선형 또는 분지형 탄소 원자를 갖는 알킬 또는 사이클로알킬기;

[0195] 방향족기로 치환되거나 치환되지 않은 퍼플루오로- 또는 폴리플루오로알킬기;

[0196] 알킬, 사이클로알킬, 폴리플루오로- 또는 퍼플루오로알킬, 모티프로, 니트릴 작용기로, 알킬- 또는 알킬설포닐 작용기로, 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 아릴 또는 폴리아릴기.

[0197] 바람직하게는 상기 설포닐 할로게나이드 (LV)의 상기 R기로서 하기 것들이 선택될 수 있다: 사이클로알킬 또는 아릴 모티프로 치환되거나 치환되지 않은 1 내지 10의 선형 또는 분지형 탄소 원자를 갖는 알킬기; 사이클로알킬; 방향족기로 치환되거나 치환되지 않은 퍼플루오로- 또는 폴리플루오로알킬기; 알킬, 사이클로알킬, 폴리플루오로(polyfloro)- 또는 퍼플루오로알킬 사슬, 알콕시, 니트릴 작용기, 알킬설포닐 작용기, 또는 하나 이상의 불소 원자로 치환되거나 치환되지 않은 아릴 또는 폴리아릴기.

[0198] 더 바람직하게 상기 할로게나이드는 메틸, 에틸, 프로필, 사이클로프로필, 부틸, 1-데실, 1-도데실, 1-헥산데실, 1-옥틸데실, (7,7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일)메틸, ((1R)-7,7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일)메틸, (1S)-(7,7-다이메틸-2-옥소바이사이클로[2.2.1]헵탄-1-일)메틸, 사이클로헥실메틸, 트라이플루오로메틸, 페닐, 톨릴, 나프틸, 4-트라이플루오로메틸페닐, 3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐, 트라이플루오로페닐, 4-시아노페닐, 1,1,2,2,2-펜타플루오로에탄일(1,1,2,2,2-pentafluoroethanyle), 노나플루오로부틸, 펜타플루오로페닐(pentafluorophenyl), 2,3,5,6-테트라플루오로페닐, 4-플루오로페닐, 2,4-다이플루오로페닐, 3,5-다이플루오로페닐, 2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐, 4-(트라이플루오로메틸)페닐, 3-(트라이플루오로메틸)페닐, 2-(트라이플루오로메틸)페닐, 4-메틸페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 3,5-다이플루오로벤질, 4-플루오로벤질(4-fluorobenzyle), 3-트라이플루오로메틸벤질, 4-트라이플루오로메틸벤질, 2,5-다이메틸벤질, 2-

페닐에틸, 4-메톡시페닐, 4-n-부틸페닐, 4-t-부틸페닐, 4-부톡시페닐, 2-플루오로-5-(트라이플루오로메틸)페닐, 4-에틸페닐 클로라이드, 브로마이드 및 플루오라이드로부터 선택된다.

[0199] 바람직하게는 상기 리튬 또는 나트륨 염기는 리틴 (lithine), 소다 (soda), 리튬 메틸레이트, 나트륨 메틸레이트, 리튬 에틸레이트, 나트륨 에틸레이트, 리튬 이소프로필레이트, 나트륨 이소프로필레이트, 리튬 터티오부틸레이트(lithium tertiobutylate), 나트륨 터티오부틸레이트(sodium tertiobutylate), 리튬 하이드라이드, 나트륨 하이드라이드, n-부틸리튬, n-부틸나트륨, s-부틸리튬, 리튬 다이이소프로필아미드(lithium diisopropylamide), 터트-부틸리튬, 메틸리튬, 페닐리튬, 페닐나트륨, 벤질리튬, 벤질나트륨, 리튬 담실레이트 (dimesylate), 나트륨 담실레이트 (dimesylate), 리튬 카보네이트, 나트륨 카보네이트, 리튬 아세테이트 및 나트륨 아세테이트에서 선택될 수 있다. 바람직한 염기는 반응과정에서 물을 형성하지 않는 것들일 수 있다.

[0200] 바람직한 용매는 다이클로로메탄, 1,2-다이클로로에탄, THF, 메틸 THF, 다이이소프로필 에테르, DMSO, 메탄올, 디옥산, 이소프로판을일 수 있다.

[0201] 본 발명에서 사용될 수 있는 설포닐화제 (sulfonylation agents)의 비제한적인 예들로, 4-바이페닐설포닐 클로라이드, 4-클로로벤젠설포닐 클로라이드, 메탄설포닐 클로라이드, 에탄설포닐 클로라이드, 3-플루오로벤젠설포닐 클로라이드, 4-플루오로설포닐 클로라이드, 4-부틸벤젠설포닐 클로라이드, 2-나프탈렌설포닐 클로라이드, 트라이플루오로메탄설포닐 클로라이드, 2,3,5,6-테트라플루오로벤젠설포닐 클로라이드, 4- 플루오로벤젠설포닐 클로라이드, 3,5- 다이플루오로벤zen설포닐 클로라이드, 2,3,4,5,6- 펜타플루오로벤zen설포닐 클로라이드, 4-시아노벤zen설포닐 클로라이드, 4-니트로벤zen설포닐 클로라이드, 4-(트라이플루오로메틸)벤zen설포닐 클로라이드, 3-(트라이플루오로메틸)벤zen설포닐 클로라이드, 2-(트라이플루오로메틸)벤zen설포닐 클로라이드, 트라이플루오로메탄설포닐 플루오라이드, 펜타에탄설포닐 플루오라이드, 노나플루오로부탄설포닐 플루오라이드, 메탄설포닐 브로마이드, 트리플릭 안하이드라이드(triflic anhydride), 메탄설포닉 안하이드라이드, 및 4-메틸벤zen설포닐 브로마이드를 들 수 있다.

[0202] 모든 반응은 바람직하게는 무수 용매, 바람직하게는 갓 증류된 것을 사용하여, 비활성 및 무수 분위기에서 수행될 수 있다. 무수 분위기는 질소 또는 아르곤 흐름 하에서의 분위기를 의미할 수 있다.

[0203] 본 출원인이 개발한 방법은 값싼 제품을 구현하고 시장 기대치와 양립할 수 있는 전해질을 제공하며, 성능은 최상의 제품과 동일하거나 더 우수하다.

[0204] 놀랍고 예기치 않게, 화학식 I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV 및 XV로 나타낸 고분자는 특히 필름형성 성(filmogenic)이었으며, 이는 의도한 용도에 대해 명확하게 유리한 점이다. 이들은 기계적 저항성이 양호한  $10 \mu\text{m}$  내지  $200 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 필름을 형성하는데 사용될 수 있다. 실제로 이러한 필름은 찢어지지 않고 작업자가 처리할 수 있다. 고분자 I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV 및 XV는 수득된 필름 내에서 가교되지 않는다. 본 발명에 따른 이들 고분자는 실제로 가교없이 기계적으로 저항성인 필름을 수득하기에 충분히 단단하다. 필름은 무수 용매, 바람직하게는 DMSO 내에서 제조된다.

[0205] 따라서, 화학식 I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV 및 XV의 폴리머 필름은 고분자 용액의 증발을 사용하여 유리, 텤플론 또는 플라스틱과 같은 재료의 표면 상에 적층됨에 의해 용이하게 얻어질 수 있다. 증발은  $20$  내지  $80^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수행될 수 있다. 용매의 증발은 가열, 불활성 가스 스위핑 (inert gas sweeping) 및/또는 감압을 가하여 수행될 수 있다.

### 발명의 효과

[0206] 화학식 I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV 및 XV로 나타낸 고분자 필름은 매우 양호한 전해질이다. 얻어진 전도도는 용매 매체에서 그리고 용매없이  $10^{-8}$  내지  $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이다. 화학식 I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV 및 XV로 나타낸 고분자 필름은  $20$  내지  $100^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 매우 넓은 범위의 용도를 가질 수 있다. 본 발명에 따른 고분자는 폴리옥시에틸렌글리콜 모티프를 갖지 않는다는 것을 주목해야 한다. 그러나, 이들 모티프는 리튬 이온의 전도성에 유리한 인자로 알려져 있으며, 폴리옥시에틸렌글리콜 모티프, 또는 필수적으로, 불소를 함유하지 않는 폴리머에서 이러한 높은 전도도가 얻어질 수 있음을 명백하지 않았다.

### 도면의 간단한 설명

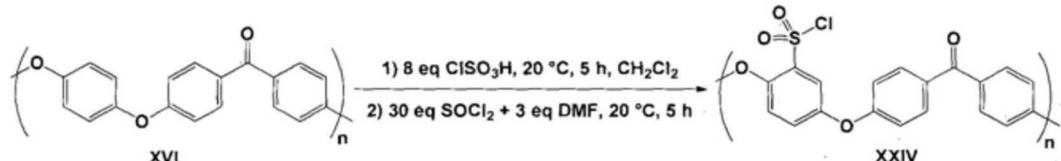
[0207] 도 1은 실험예 7에서 기술된 고분자에서 얻어진 결과로서, 온도의 함수로서 문헌(Nature Materials)에 기술된

고분자 전해질과 비교하여 실험 예 7에 기재된 고분자의 전도도의 변화를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0208] 하기 실험 예는 본 발명의 요지의 비제한적인 예로서 제시된다.

[0209] 실험 예 1 - PEEK의 클로로설폰화반응. 고분자 XXIV의 제조



[0210]

[0211] 질소 분위기 하에서, 원통형 유리 반응기에서 1.0 g의 PEEK (XVI)를 직접 칭량한 후, PEEK (XVI) 몰 농도가 0.022 M이 되도록 160 mL의 중류 된 디클로로메탄을 첨가하였다. 이들 합성동안 사용된 모든 용매는 질소 분위기에서 중류, 저장 및 수집되었다.

[0212]

[0212] 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 클로로설폰산 (3.24 g, PEEK (XVI)의 고분자 유닛의 개수에 대해 8 당량)을 주사기 (1.85 mL)를 통해 도입하였다. 반응 혼합물을 20°C에서 5 시간동안 교반하였다. 반응이 끝났을 때, 오렌지색 점성 화합물의 형성이 관찰되었다. 상층액은 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서 제거되었다.

[0213]

[0213] 그런 다음, 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 주사기 (7.50 mL)를 사용하여 티오닐 클로라이드 (12.29 g, PEEK (XVI)의 고분자 유닛의 개수에 대해 30 당량)를 도입하였다. 그 후, N,N-다이메틸포름아미드 (0.76 g, PEEK(XVI)의 고분자 유닛의 개수에 대하여 3 당량)을, 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 주사기 (0.81 mL)를 사용하여 첨가하였다. 반응 혼합물을 다시 20 °C에서 5 시간동안 교반한 다음, 40 mL의 중류된 THF를 첨가하였다. 반응이 끝났을 때, 오렌지색 용액이 관찰되었다.

[0214]

[0214] 상기 오렌지색 용액을 프로판-2-올 (250 mL) 중에 침전시켜, 백색 침전물을 형성하였다. 고체를 여과한 다음, 50 mL의 프로판-2-올로 2회 그리고 50 mL의 아세토니트릴로 2회 세척한 다음, 진공 ( $1.10^{-2}$  mbar) 하에서 하룻밤 동안 건조하였다.

[0215]

[0215] DMSO-D6 내에서 얻어진  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼 ( $^1\text{H}$  NMR (200 MHz)  $\delta$  7.92 – 7.69 (m, 4H), 7.50 (d,  $J$  = 2.7 Hz, 1H), 7.36 – 6.83 (m, 6H))으로부터 예상된 구조를 확인하였다.  $^1\text{H}$  NMR에서 7.50 ppm에서 피크의 통합은 PEEK (XVI)의 클로로설폰화율을 알려준다. 다이옥소아릴 모티프의 클로로설폰화율은 100 %이다.

[0216]

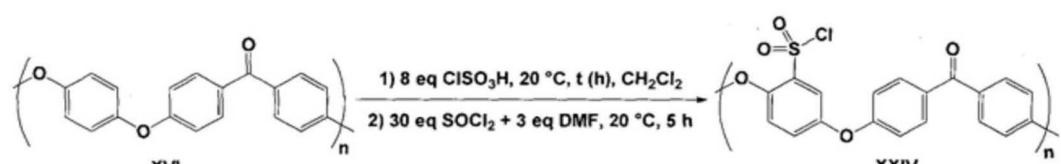
[0216] 상기  $\text{PEEKSO}_2\text{Cl}$  (XXIV) 고분자 중량 수율은 사용된 PEEK (XVI)에 대해 98%였다.

[0217]

[0217] 실험 예 2-6 상이한 기능화율(functionalization rate)을 가진 고분자 XXIV의 제조

[0218]

[0218] 실험 예 1에 기재된 프로토콜에 따라, 하기 고분자들을 제조 하였다:



[0219]

[0220] 실험 예 1에 설명된 프로토콜에 대한 차이점은 다음과 같다:

[0221] - 시작 PEEK (XVI) 제품 질량

[0222] - 첫번째 단계의 반응 시간

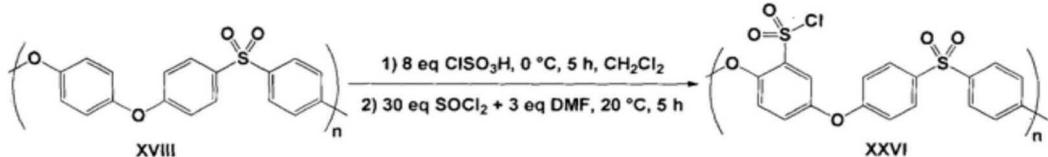
### 표 1

[0223]

실험 예들	$m_{\text{PEEK}}$ (g)	t (h)	기능화율 (%)	질량 수율 (%)
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

[0224] 실험 예 7 - PEES의 클로로설휴화반응. 고분자 XXVI의 제조



[0225]

[0226] 질소 분위기 하에서, 원통형 유리 반응기에서, 1.0 g의 PEES (XVIII)를 직접 칭량한 후, PEES (XVIII) 몰 농도가 0.019 M이 되도록 160 mL의 증류된 디클로로 메탄을 첨가하였다. 이들 합성동안 사용된 모든 용매는 질소 분위기에서 증류, 저장 및 수집되었다.

[0227]

[0227] 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 클로로설휴산 (2.88 g, PEES (XVIII)의 고분자 유닛의 개수에 대해 8 당량)을 주사기 (1.64 mL)를 통해 도입하였다. 반응 혼합물을 0°C에서 5 시간동안 교반하였다. 반응이 끝났을 때, 갈색 점성 화합물의 형성이 관찰되었다. 상층액은 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서 제거되었다.

[0228]

[0228] 그런 다음, 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 주사기 (6.6 mL)를 사용하여 티오닐 클로라이드 (10.93 g, PEES (XVIII)의 고분자 유닛의 개수에 대해 30 당량)를 도입하였다. 그 후, N,N-다이메틸포름아미드 (0.76 g, PEES (XVIII)의 고분자 유닛의 개수에 대하여 3 당량)을, 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 주사기 (0.68 mL)를 사용하여 첨가하였다. 반응 혼합물을 다시 20 °C에서 5 시간동안 교반한 다음, 15 mL의 증류된 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>를 첨가하였다. 반응이 끝났을 때, 갈색 용액이 관찰되었다.

[0229]

[0229] 상기 갈색 용액을 프로판-2-올 (250 mL) 중에 침전시켜, 백색 침전물을 형성하였다. 고체를 여과한 다음, 50 mL의 프로판-2-올로 2회 그리고 50 mL의 아세토니트릴로 2회 세척한 다음, 진공 (1.10<sup>-2</sup> mbar) 하에서 하룻밤 동안 건조하였다.

[0230]

[0230] DMSO-D6 내에서 얻어진 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼 (<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)으로부터 예상된 구조를 확인하였다.

[0231]

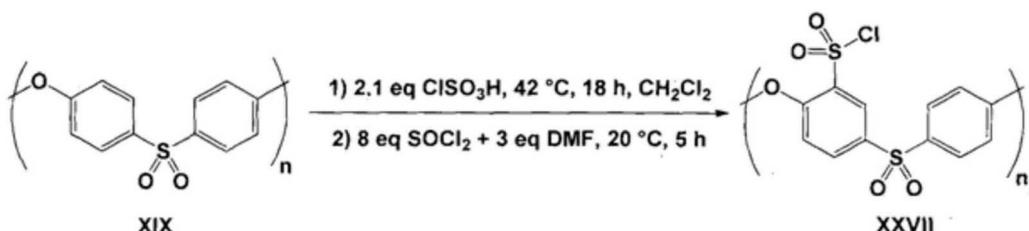
[0231] <sup>1</sup>H NMR에서 7.44 ppm에서 피크의 통합은 PEES (XVIII)의 클로로설휴화율을 알려준다. 다이옥소아릴 모티프의 클로로설휴화율은 100 %이다.

[0232]

[0232] 상기 PEESO<sub>2</sub>Cl XXVI 고분자 중량 수율은 사용된 PEES (XVIII)에 대해 93%였다.

[0233]

실험 예 8 - PES의 클로로설휴화반응. 고분자 XXVII의 제조



[0234]

[0235] 질소 분위기 하에서, 원통형 유리 반응기에서, 0.5 g의 PES (XIX)를 직접 칭량한 후, PES (XIX) 몰 농도가 0.027 M이 되도록 80 mL의 증류된 디클로로 메탄을 첨가하였고; 20°C에서 1시간 동안 교반한 후, PES (XIX)는 용해되었다(solubilized). 이들 합성동안 사용된 모든 용매는 질소 분위기에서 증류, 저장 및 수집되었다.

[0236]

[0236] 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 클로로설휴산 (0.527 g, PES (XIX)의 고분자 유닛의 개수에 대해 2.1 당량)을 주사기 (0.30 mL)를 통해 도입하였다. 반응 혼합물을 42°C에서 18 시간동안 교반하였다. 반응이 끝났을 때, 황색 점성 화합물의 형성이 관찰되었다. 상층액은 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서 제거되었다.

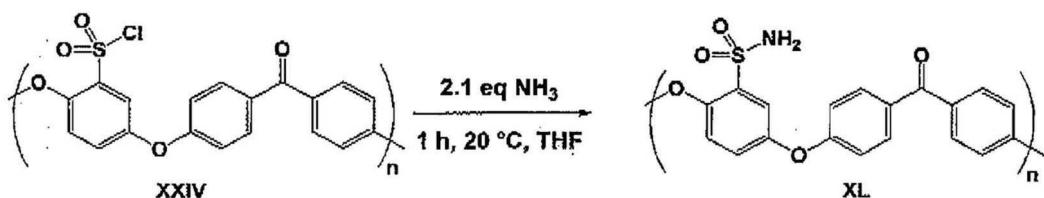
[0237] 그런 다음, 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 주사기(1.24 mL)를 사용하여 티오닐 클로라이드 (2.03 g, PES (XIX)의 고분자 유닛의 개수에 대해 8 당량)를 도입하였다. 그 후, *N,N*-다이메틸포름아미드 (0.47 g, PES (XIX)의 고분자 유닛의 개수에 대하여 3 당량)을, 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 주사기 (0.50 mL)을 사용하여 첨가하였다. 반응 혼합물을 다시 20 °C에서 5 시간동안 교반한 다음, 15 mL의 중류된  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 를 첨가하였다. 반응이 끝났을 때, 황색 용액이 관찰되었다.

[0238] 상기 황색 용액을 프로판-2-올 (80 mL) 중에 침전시켜, 백색 침전물을 형성하였다. 고체를 여과한 다음, 20 mL의 프로판-2-올로 2회 그리고 20 mL의 아세토니트릴로 3회 세척한 다음, 진공 ( $1.10^{-2}$  mbar) 하에서 하룻밤 동안 건조하였다.

[0239] DMSO-D6 내에서 얻어진  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼 ( $^1\text{H}$  NMR (200 MHz)  $\delta$  8.29 (s, 1H), 7.92 (s, 3H), 7.19 (s, 3H))으로부터 예상된 구조를 확인하였다.  $^1\text{H}$  NMR에서 8.29 ppm에서 피크의 통합은 PES (XIX)의 클로로설폰화율을 알려준다. 옥소아릴 모티프의 클로로설폰화율은 100 %이다.

[0240] 상기  $\text{PESSO}_2\text{Cl}$  (XXVII) 고분자 중량 수율은 사용된 PES (XIX)에 대해 98%였다.

[0241] 실험예 9 - 고분자 XL의 제조:  $\text{PEEKSO}_2\text{NH}_2$



[0242]

[0243] 질소 분위기 하에서, 실험예 1에 따라 제조된  $\text{PEEKSO}_2\text{Cl}$  (XXIV) 0.300 g의 용액을  $\text{PEEKSO}_2\text{Cl}$  (XXIV)의 몰 농도가 0.078 M이 되도록 중류된 테트라하이드로퓨란 10 mL 중에 준비하였다. 이를 합성 동안 사용된 모든 용매는 질소 분위기에서 중류, 저장 및 수집되었다.

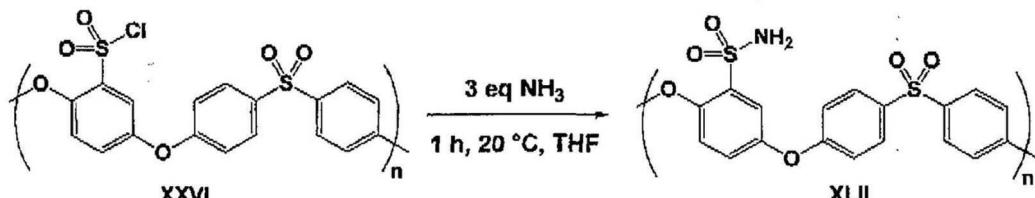
[0244] 이 용액을 암모니아 용액 (4.2 mL [C] = THF 중 0.5 M, 테트라 하이드로퓨란 10 mL 중  $\text{PEEKSO}_2\text{Cl}$  (XXIV)에 대해 2.1 당량)에 0°C에서 서서히 가한 다음 20°C로 복귀시켰다. 혼합물을 20°C에서 1 시간 동안 교반하였다. 반응 종결시, 백색 침전물의 형성이 관찰되었다.

[0245] 반응 혼합물을 여과하고, 고체를 2 회 10 mL의 테트라하이드로퓨란으로 세척하였다. 여과액(filtrate)의 용매를 회전 증발기로 증발시킨 다음, 수득된 생성물을 진공 ( $1.10^{-2}$  mbar) 하에 하룻밤 동안 건조시켰다.

[0246] DMSO-D6 내에서 얻어진  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼 ( $^1\text{H}$  NMR (200 MHz)  $\delta$  8.07 – 7.90 (m, 4H), 7.65 – 7.29 (m, 11H) 및 7.29 – 7.13 (m, 4H)으로부터 예상된 구조를 확인하였다.

[0247] 상기  $\text{PEEKSO}_2\text{NH}_2$  (XL) 고분자 중량 수율은 사용된  $\text{PEEKSO}_2\text{Cl}$  (XXIV)에 대해 96%였다.

[0248] 실험예 10 고분자 XLII의 제조:  $\text{PEESSO}_2\text{NH}_2$



[0249]

[0250] 질소 분위기 하에서, 실험예 7에 따라 제조된  $\text{PEESSO}_2\text{Cl}$  (XXVI) 0.300 g의 용액을  $\text{PEESSO}_2\text{Cl}$  (XXVI)의 몰 농도가 0.035 M이 되도록 중류된 테트라하이드로퓨란 17 mL 및 *N,N*-다이메틸포름아미드 3 mL 중에 준비하였다. 이를 합성 동안 사용된 모든 용매는 질소 분위기에서 중류, 저장 및 수집되었다.

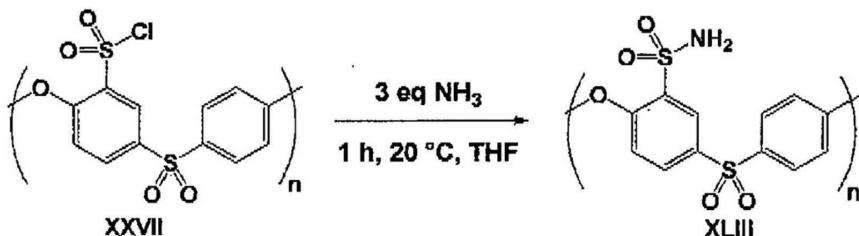
[0251] 이 용액을 암모니아 용액 (8.7 mL [C] = THF 중 0.5 M, 테트라하이드로퓨란 10 mL 중 PEESO<sub>2</sub>Cl (XXVI)에 대해 3 당량)에 0 °C에서 서서히 가한 다음 20 °C로 복귀시켰다. 혼합물을 20 °C에서 1 시간 동안 교반하였다. 반응 종결시, 백색 침전물의 형성이 관찰되었다.

[0252] 반응 혼합물을 여과하고, 고체를 2 회 10 mL의 아세토니트릴으로 세척한 다음, 수득된 생성물을 진공 ( $1.10^{-2}$  mbar)하에 하룻밤 동안 건조시켰다.

[0253] DMSO-D6 내에서 얻어진 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼 (<sup>1</sup>H NMR (200 MHz) δ 7.98 (dd, *J* = 8.7, 4.2 Hz, 4H), 7.63 – 7.30 (m, 5H) 및 7.21 (dd, *J* = 8.4, 4.7 Hz, 4H)으로부터 예상된 구조를 확인하였다.

[0254] 상기 PEESO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XLII) 고분자 중량 수율은 사용된 PEESO<sub>2</sub>Cl (XXVI)에 대해 92%였다.

[0255] 실험예 11 – 고분자 XLIII의 제조: PEESO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>



[0256]

[0257] 질소 분위기 하에서, 실험예 8에 따라 제조된 PEESO<sub>2</sub>Cl (XXVII) 0.300 g의 용액을 PEESO<sub>2</sub>Cl (XXVII)의 몰 농도가 0.091 M이 되도록 증류된 테트라하이드로퓨란 10 mL 중에 준비하였다. 이들 합성 동안 사용된 모든 용매는 질소 분위기에서 증류, 저장 및 수집되었다.

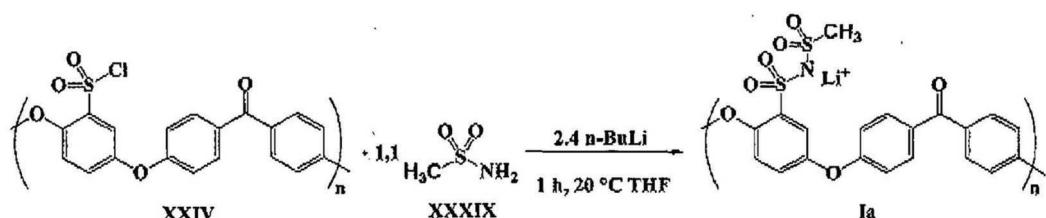
[0258] 이 용액을 암모니아 용액 (10 mL [C] = THF 중 0.5 M, 테트라하이드로퓨란 10 mL 중 PEESO<sub>2</sub>Cl (XXVII)에 대해 3 당량)에 0 °C에서 서서히 가한 다음 20 °C로 복귀시켰다. 혼합물을 20 °C에서 1 시간 동안 교반하였다. 반응 종결시, 백색 침전물의 형성이 관찰되었다.

[0259] 반응 혼합물을 여과하고, 고체를 10 mL의 테트라하이드로퓨란으로 2 회 세척하였다. 여과액(filtrate)의 용매를 회전 증발기로 증발시킨 다음, 수득된 생성물을 진공 ( $1.10^{-2}$  mbar)하에 하룻밤 동안 건조시켰다.

[0260] DMSO-D6 내에서 얻어진 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼 (<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)으로부터 예상된 구조를 확인하였다.

[0261] 상기 PEESO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XLIII) 고분자 중량 수율은 사용된 PEESO<sub>2</sub>Cl (XXVII)에 대해 98%였다.

[0262] 실험예 12 – R=CH<sub>3</sub>이고 M=Li인 고분자 Ia의 제조



[0263]

[0264] 질소 분위기 하에서, 실험예 1에 따라 제조된 PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) 0.200 g의 용액을 PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV)의 몰 농도가 0.052 M이 되도록 증류된 테트라하이드로퓨란 10 mL 중에 준비하였다. 이들 합성 동안 사용된 모든 용매는 질소 분위기에서 증류, 저장 및 수집되었다.

[0265] 질소 분위기 하에서, 원통형 유리 반응기에서, 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 주사기를 사용하여 다음을 연속적으로 첨가하였다: 0.054 g의 메탄설휠아미드 (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XXXIX), SO<sub>2</sub>Cl 모티프 개수에 대해 1.1 당

량),  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  (XXXIX)의 몰 농도가 0.057 M이 되도록 하는 10 mL의 중류된 테트라하이드로퓨란 및 0.62 mL의  $n\text{-BuLi}$  ( $[\text{C}]$  = 헥산 내 2 M, PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV)에 대해 2.4 당량). 이 혼합물을 20°C에서 15분 동안 교반하였다. 그런 다음, 이전에 준비한 PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) 용액을 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 주사기를 사용하여 추가하였다. 반응은 20 °C에서 1 시간 동안 계속되었다. 반응 종료시, 백색 침전이 관찰되었다.

[0266] 용매를 증발시켰다. 수득된 고체를 10 mL의 테트라하이드로퓨란으로 3 회 세척한 다음, 수득된 생성물을 진공 ( $1.10^{-2}$  mbar)하에 하룻밤 동안 건조시켰다.

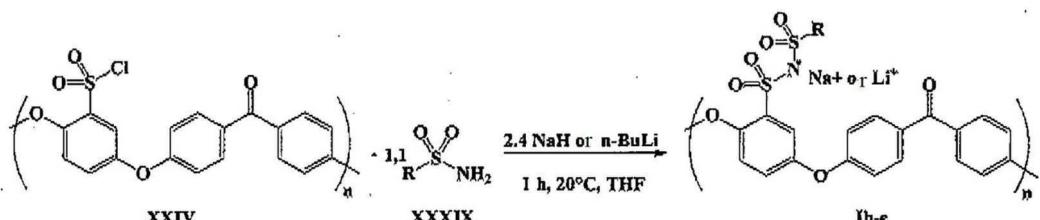
[0267] DMSO-D6 내에서 얻어진  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼 ( $^1\text{H}$  NMR (200 MHz)  $\delta$  7.97 – 7.64 (m, 4H), 7.50 (s, 1H), 7.34 – 6.91 (m, 6H), 2.46 (s, 4H)으로부터 예상된 구조를 확인하였다.

[0268] 상기  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼은 2.46 ppm에서 다이옥소아릴 모티프에 대해 메틸설폰아미드기가 있음을 나타낸다.

[0269] 상기  $\text{PEEKSO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CH}_3$  (Ia)는 사용된 PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV)에 대해 97%였다.

[0270] 실험예들 13 내지 16 – 서로 다른 설폰아미드들을 갖는 고분자 Ib – Ie의 제조

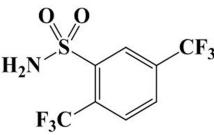
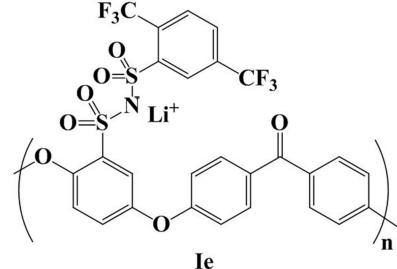
[0271] 실험예 12에 기재된 프로토콜에 따라, 하기 중합체들을 제조하였다:



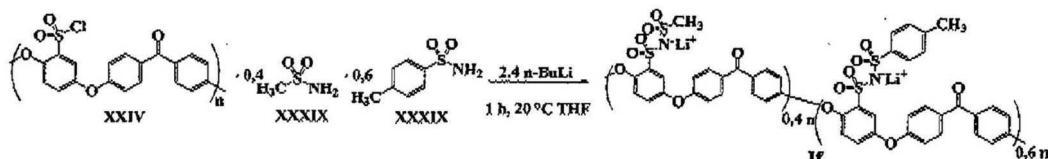
[0272]

표 2

실험예	설폰아미드	염기	수율 (%)	생성물
13	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{S}}{\text{O}}}-\text{CH}_3$	NaH	98	 <b>Ib</b>
14	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{S}}{\text{O}}}-\text{CH}_3$	$n\text{-BuLi}$	97	 <b>Ic</b>
15	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{S}}{\text{O}}}-\text{C}_6\text{H}_3\text{CF}_3$	$n\text{-BuLi}$	97	 <b>Id</b>

16		<i>n</i> -BuLi	94	
----	---	----------------	----	--

[0274] 실험예 17 = 고분자 If의 제조: 이중-관능화된 (방법 1)



[0275]

[0276]

질소 분위기 하에서, 실험예 1에 따라 제조된  $\text{PEEKSO}_2\text{Cl}$  (XXIV) 0.200 g의 용액을  $\text{PEEKSO}_2\text{Cl}$  (XXIV)의 몰 농도가 0.052 M이 되도록 중류된 테트라하이드로퓨란 10 mL 중에 준비하였다. 이를 합성 동안 사용된 모든 용매는 질소 분위기에서 중류, 저장 및 수집되었다.

[0277]

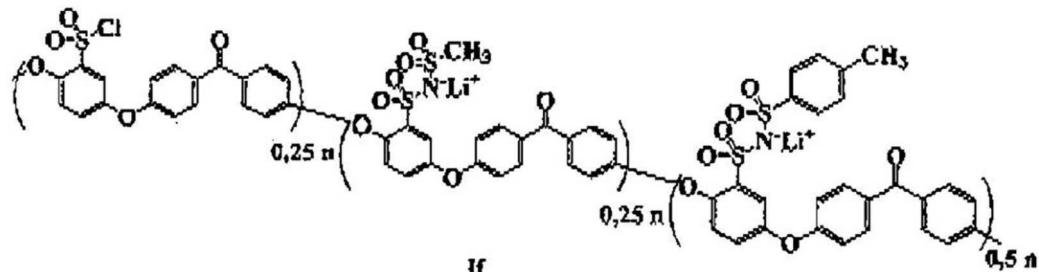
질소 분위기 하에서, 원통형 유리 반응기에서, 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서 주사기를 사용하여 다음을 연속적으로 첨가하였다: 0.0197 g의 메탄솔폰아미드 ( $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  (XXXIX),  $\text{SO}_2\text{Cl}$  모티프 개수에 대해 0.4 당량), 0.0531 g의 p-톨루엔솔폰아미드 ( $\text{CH}_3\text{PhSO}_2\text{NH}_2$  (XXXIX),  $\text{SO}_2\text{Cl}$  모티프 개수에 대해 0.6 당량), 10 mL의 중류된 테트라하이드로퓨란 및 0.62 mL의 *n*-BuLi ( $[\text{C}] =$  헥산 내 2 M,  $\text{PEEKSO}_2\text{Cl}$  (XXIV)에 대해 2.4 당량). 이 혼합물을 20 °C에서 15분 동안 교반하였다. 그런 다음, 이전에 준비한  $\text{PEEKSO}_2\text{Cl}$  (XXIV) 용액을 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 주사기를 사용하여 추가하였다. 반응은 20 °C에서 30분 동안 계속되었다. 반응 종료시, 백색 침전이 관찰되었다.

[0278]

용매를 증발시켰다. 수득된 고체를 10 mL의 테트라하이드로퓨란으로 3 회 및 20 mL의  $\text{CH}_3\text{CN}$ 으로 2회 세척한 다음, 수득된 생성물을 진공 ( $1.10^{-2}$  mbar)하에 하룻밤 동안 건조시켰다.

[0279]

DMSO-D6 내에서 얻어진  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼 ( $^1\text{H}$  NMR (200 MHz)  $\delta$  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) 으로부터 하기 구조를 도출하였다:



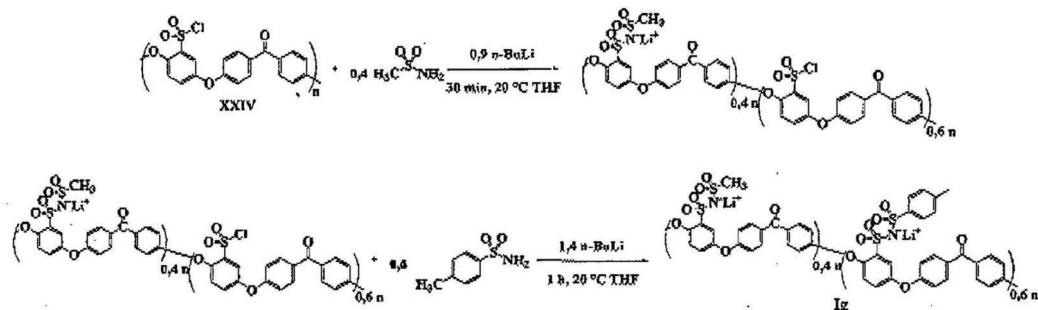
[0280]

[0281]

상기  $\text{PEEK}(\text{SO}_2\text{Cl})_{0.25n}(\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CH}_3)_{0.25n}(\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{PhCH}_3)_{0.5n}$  (If)의 중량 수율은 사용된  $\text{PEEKSO}_2\text{Cl}$  (XXIV)에 대해 91%였다.

[0282]

실험예 18 = 고분자 Ig의 제조: 이중-관능화된 (방법 2)



[0283]

[0284]

질소 분위기 하에서, 실험예 1에 따라 제조된  $\text{PEEKSO}_2\text{Cl}$  (XXIV) 0.200 g의 용액을  $\text{PEEKSO}_2\text{Cl}$  (XXIV)의 몰 농도가 0.052 M이 되도록 중류된 테트라하이드로퓨란 10 mL 중에 준비하였다. 이를 합성 동안 사용된 모든 용매는 질소 분위기에서 중류, 저장 및 수집되었다.

[0285]

질소 분위기 하에서, 원통형 유리 반응기에서, 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서 주사기를 사용하여 다음을 연속적으로 첨가하였다: 0.0197 g의 메탄설휠아미드 ( $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  (XXXIX),  $\text{SO}_2\text{Cl}$  모티프 개수에 대해 0.4 당량), 및 10 mL의 중류된 테트라하이드로퓨란 및 0.26 mL의  $n\text{-BuLi}$  ( $[\text{C}]$  = 헥산 내 2 M,  $\text{PEEKSO}_2\text{Cl}$  (XXIV)에 대해 0.9 당량). 이 혼합물을 20 °C에서 15분 동안 교반하였다. 그런 다음, 이전에 준비한  $\text{PEEKSO}_2\text{Cl}$  (XXIV) 용액을 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 주사기를 사용하여 추가하였다. 반응은 20 °C에서 30분 동안 계속되었다.

[0286]

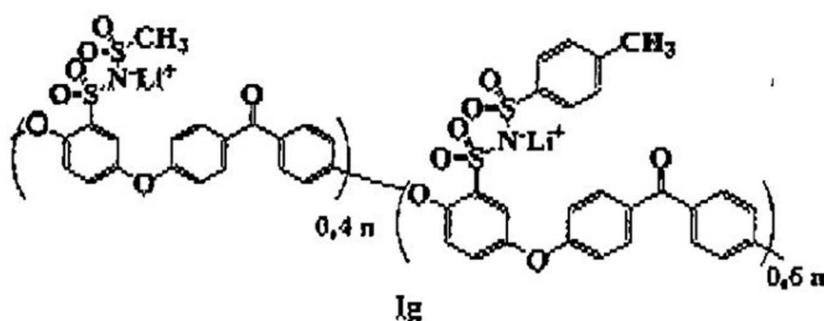
그런 다음, 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서 주사기를 사용하여 다음을 연속적으로 첨가하였다: 0.0187 g의 *p*-톨루엔설휠아미드 ( $\text{CH}_3\text{PhSO}_2\text{NH}_2$  (XXXIX),  $\text{SO}_2\text{Cl}$  모티프 개수에 대해 0.6 당량) 및 0.36 mL의  $n\text{-BuLi}$  ( $[\text{C}]$  = 헥산 내 2 M,  $\text{PEEKSO}_2\text{Cl}$  (XXIV)에 대해 1.4 당량). 이 혼합물을 20 °C에서 15분 동안 교반하였다. 그런 다음, 이전에 준비한  $\text{PEEKSO}_2\text{Cl}$  (XXIV) 용액을 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 주사기를 사용하여 추가하였다. 반응은 20 °C에서 1시간 동안 계속되었다. 반응 종료시, 백색 침전이 관찰되었다.

[0287]

용매를 증발시켰다. 수득된 고체를 10 mL의 테트라하이드로퓨란으로 3 회 세척한 다음, 수득된 생성물을 진공 ( $1.10^{-2}$  mbar) 하에 하룻밤 동안 건조시켰다.

[0288]

DMSO-D6 내에서 얻어진  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼 ( $^1\text{H}$  NMR (200 MHz)  $\delta$  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) 으로부터 하기 구조를 확인하였다:

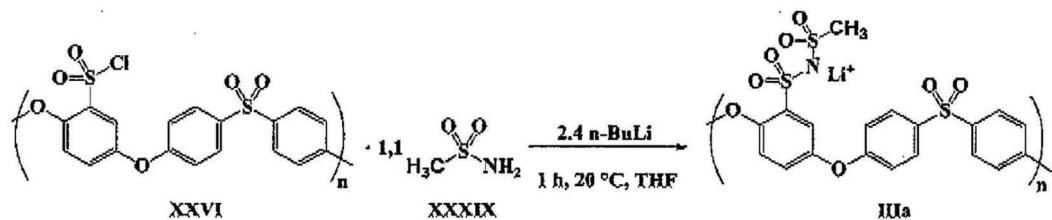


[0289]

[0290]

상기  $\text{PEEK}(\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CH}_3)_{0.4n}(\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{PhCH}_3)_{0.6n}$  (Ig)의 중량 수율은 사용된  $\text{PEEKSO}_2\text{Cl}$  (XXIV)에 대해 89% 였다.

[0291]

실험예 19 = R=CH<sub>3</sub>이고 M=Li인 고분자 IIIa의 제조

[0292]

[0293]

질소 분위기 하에서, 실험예 7에 따라 제조된 PEESO<sub>2</sub>Cl (XXVI) 0.200 g의 용액을 PEESO<sub>2</sub>Cl (XXVI)의 몰 농도가 0.052 M이 되도록 증류된 테트라하이드로퓨란 9 mL 및 N,N-다이메틸포름아미드 1 mL 중에 준비하였다. 이들 합성 동안 사용된 모든 용매는 질소 분위기에서 증류, 저장 및 수집되었다.

[0294]

질소 분위기 하에서, 원통형 유리 반응기에서, 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 주사기를 사용하여 다음을 연속적으로 첨가하였다: 0.045 g의 메탄설휤아미드 (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XXXIX), SO<sub>2</sub>Cl 모티프 개수에 대해 1.1 당량), CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XXXIX)의 몰 농도가 0.0472 M이 되도록 하는 10 mL의 증류된 테트라하이드로퓨란 및 0.57 mL의 n-BuLi ([C] = 헥산 내 2 M, PEESO<sub>2</sub>Cl (XXVI)에 대해 2.4 당량). 이 혼합물을 20 °C에서 15분 동안 교반하였다. 그런 다음, 이전에 준비한 PEEKSO<sub>2</sub>Cl (XXIV) 용액을 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 주사기를 사용하여 추가하였다. 반응은 20 °C에서 1 시간 동안 계속되었다. 반응 종료시, 백색 침전이 관찰되었다.

[0295]

용매를 증발시켰다. 수득된 고체를 10 mL의 테트라하이드로퓨란으로 3 회 세척한 다음, 진공 (1.10<sup>-2</sup> mbar) 하에 하룻밤 동안 건조시켰다.

[0296]

DMSO-D6 내에서 얻어진 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼 (<sup>1</sup>H NMR (200 MHz) δ 8.05 – 7.78 (m, 4H), 7.44 (s, 1H), 7.33 – 6.90 (m, 6H), 2.44 (s, 3H) 으로부터 예상된 구조를 확인하였다. 상기 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼은 2.44 ppm에서 다이옥소아릴 모티프에 대해 메틸설휤아미드기가 있음을 나타낸다.

[0297]

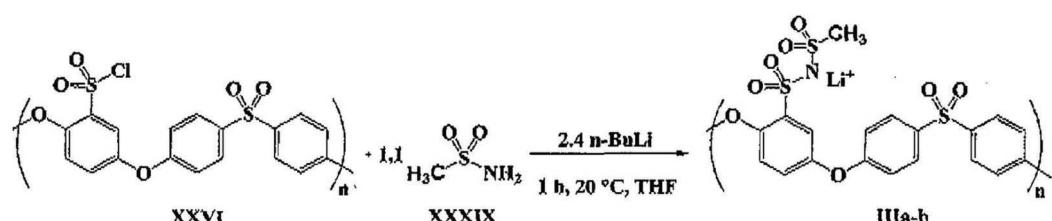
상기 PEESO<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(Li<sup>+</sup>)SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (IIIa)의 중량 수율은 사용된 PEESO<sub>2</sub>Cl (XXVI)에 대해 87%였다.

[0298]

실험예들 20 – 서로 다른 설휤아미드들을 갖는 고분자 IIIa-b의 제조

[0299]

실험예 19에 기재된 프로토콜에 따라, 하기 중합체들을 제조 하였다:



[0300]

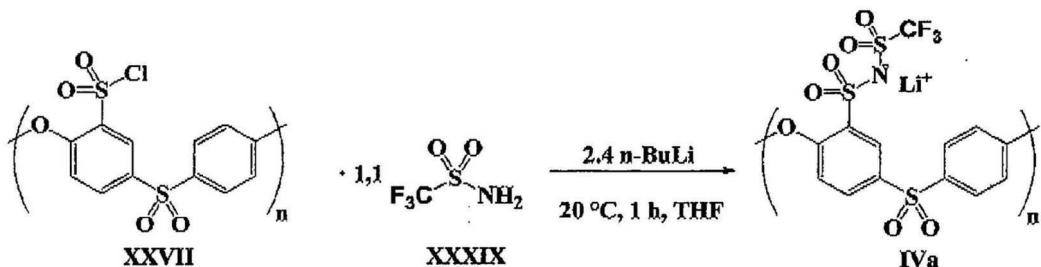
### 표 3

[0301]

실험예	설휤아미드	염기	수율 (%)	생성물
14		n-BuLi	97	

15		<i>n</i> -BuLi	98	
----	--	----------------	----	--

[0302] 실험예 21 - R=CF<sub>3</sub>이고 M=Li인 고분자 IV의 제조



[0303]

[0304] 질소 분위기 하에서, 실험예 8에 따라 제조된 PESSO<sub>2</sub>Cl (XXVII) 0.200 g의 용액을 PESSO<sub>2</sub>Cl (XXVII)의 몰 농도가 0.060 M이 되도록 중류된 테트라하이드로퓨란 10 mL 중에 준비하였다. 이를 합성 동안 사용된 모든 용매는 질소 분위기에서 중류, 저장 및 수집되었다.

[0305]

질소 분위기 하에서, 원통형 유리 반응기에서, 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 주사기를 사용하여 다음을 연속적으로 첨가하였다: 0.099 g의 메탄설휠아미드 (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XXXIX), SO<sub>2</sub>Cl 모티프 개수에 대해 1.1 당량), CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (XXXIX)의 몰 농도가 0.0666 M이 되도록 하는 10 mL의 중류된 테트라하이드로퓨란 및 0.72 mL의 *n*-BuLi ([C] = 헥산 내 2 M, PESSO<sub>2</sub>Cl (XXVII)에 대해 2.4 당량). 이 혼합물을 20 °C에서 15분 동안 교반하였다. 그런 다음, 이전에 준비한 PESSO<sub>2</sub>Cl (XXVII) 용액을 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 주사기를 사용하여 추가하였다. 반응은 20 °C에서 1 시간 동안 계속되었다. 반응 종료시, 백색 침전이 관찰되었다.

[0306]

용매를 증발시켰다. 수득된 고체를 10 mL의 테트라하이드로퓨란으로 3 회 세척한 다음, 진공 (1.10<sup>-2</sup> mbar) 하에 하룻밤 동안 건조시켰다.

[0307]

DMSO-D6 내에서 얻어진 <sup>1</sup>H 및 <sup>19</sup>F NMR 스펙트럼 (<sup>1</sup>H NMR (200 MHz) δ 8.40 - 8.22 (m, 1H), 8.11 - 7.83 (m, 3H), 7.40 - 7.01 (m, 3H). <sup>19</sup>F NMR (188 MHz) δ -77.81 (s) 으로부터 예상된 구조를 확인하였다.

[0308]

상기 <sup>19</sup>F NMR 스펙트럼은 고분자 트라이플루오로메틸설휠아미드에 해당하는 단일 피크를 나타낸다.

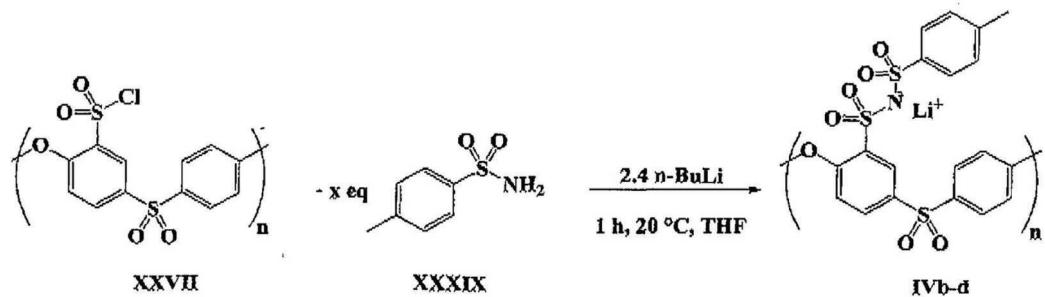
[0309]

상기 PESSO<sub>2</sub>N<sup>-</sup>(Li<sup>+</sup>)SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (IVa)의 중량 수율은 사용된 PESSO<sub>2</sub>Cl (XXVII)에 대해 83%였다.

[0310]

실험예들 22 내지 24 - 서로 다른 설휠아미드들을 갖는 고분자 IVb-d의 제조

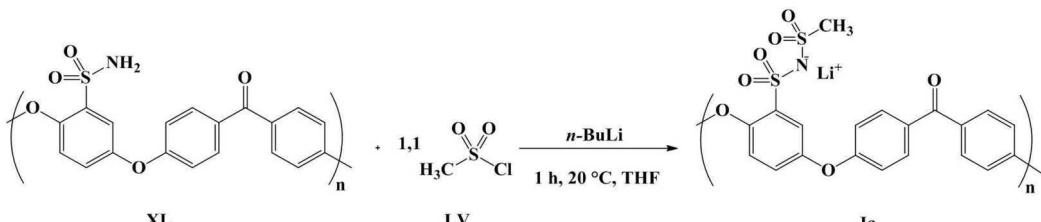
[0311] 실험 예 21에 기재된 프로토콜에 따라, 하기 중합체들을 제조하였다:



[0312]

五 4

[0313]	실험 예	x eq	수율 (%)	생성물
22		1 eq	95	<p><b>IVb</b></p>
23		0.6 eq	96	<p><b>IVc</b></p>
24		0.2 eq	93	<p><b>IVd</b></p>

[0314] 실험예들 25 - R=CF<sub>3</sub>이고 M=Li인 고분자 Ia의 대안적 제조

[0315]

[0316] 질소 분위기 하에서, 실험예 9에 따라 제조된  $\text{PEEKSO}_2\text{NH}_2$  (XL) 0.200 g의 용액을  $\text{PEEKSO}_2\text{NH}_2$  (XL)의 몰 농도가 0.057 M이 되도록 중류된 테트라하이드로퓨란 10 mL 중에 준비하였다. 이들 합성 동안 사용된 모든 용매는 질소 분위기에서 중류, 저장 및 수집되었다.  $\text{PEEKSO}_2\text{NH}_2$ 의 용해(solubilization) 후, 질소 흐름 하에서 작업하도록 주의하면서, 주사기를 사용하여 0.68 mL의  $n\text{-BuLi}$  ( $[\text{C}] =$  헥산 내 2 M,  $\text{PEEKSO}_2\text{NH}_2$  (XL)에 대해 2.4 당량)을 첨가하였다. 실온에서 15분 후, 0.0783 g의 메탄설포닐 클로라이드 ( $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  (LV),  $\text{SO}_2\text{NH}_2$  모티프 개수에 대해 1.2 당량)를 추가하였다. 반응은 20 °C에서 1 시간 동안 계속되었다. 반응 종료시, 백색 침전이 관찰되었다.

[0317]

상기 용매를 증발시켰다. 수득된 고체를 10 mL의 테트라하이드로퓨란으로 3 회 세척한 다음, 상기 생성물을 진공 ( $1.10^{-2}$  mbar)하에 하룻밤 동안 건조시켰다.

[0318]

DMSO-D6 내에서 얻어진  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼 ( $^1\text{H}$  NMR (200 MHz)  $\delta$  7.97 - 7.64 (m, 4H), 7.50 (s, 1H), 7.34 - 6.91 (m, 6H), 2.46 (s, 3H) 으로부터 예상된 구조를 확인하였다.

[0319]

상기  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼은 2.46 ppm에서 다이옥소아릴 모티프에 대해 메틸설폰아미드기가 있음을 나타낸다.

[0320]

상기  $\text{PEEKSO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CH}_3$  (Ia)의 중량 수율은 사용된  $\text{PEEKSO}_2\text{NH}_2$  (XL)에 대해 35%였다.

[0321] 실험예들 26-28 - 고분자 필름들의 제조

[0322]

질소 분위기에서, 원통형 유리 반응기에서 고분자 I, III 또는 IV 100 mg을 직접 청량한 다음, 중류된 다이메틸설포사이드 3 mL를 첨가하였다. 이들 합성 동안 사용된 모든 용매는 질소 분위기에서 중류, 저장 및 수집하였다. 상기 고분자가 완전히 용해된 후, 용액을 직경 5 cm의 페트리 접시에 넣는다. 페트리 접시는 50 °C의 가열판에 위에 놓여졌다. 하룻밤 후에, 용매는 완전히 증발되고 직경 5 cm 및 두께가 100  $\mu\text{m}$ 정도인 원통형 필름이 얻어졌다. 이 필름은 찢어짐 없이 작업자가 클램프를 사용하여 페트리 접시에서 추출하고 취급할 수 있을 정도로 충분한 기계적 저항력을 가진 투명 필름이었다.

[0323] 실험예들 29 - 전도도 측정

[0324]

실험예들 12-16에서 제조된 고분자의 이온 전도도는 임피던스 분광법으로 측정되었다. 실험예 7에서 기술된 고분자에서 얻어진 결과는 도면의 도 1에 보고되어 있으며, 이는 문헌(Nature Materials)에 기술된 고분자 전해질과 비교하여 실험예 7에 기재된 고분자의 전도도의 변화를 온도의 함수로서 나타내고, 이러한 결과들은 문헌[D. Gigmes et al. in Nature Materials, 12, 452-457 (2013)]에서 얻어진 결과들과 비교되었다.

[0325]

저온 (<45 °)에서 전도도는 특히 FR 2979630 및 문헌[D. Gigmes et al. in Nature Materials, 12, 452-457 (2013)]에서 발표된 전도도보다, 용매의 추가가 없이도 우수함을 알 수 있다. 또한, 아세토니트릴 또는 다이메틸카보네이트 (DMC)와 같은 가소화 용매(plasticizing solvent)의 존재 하에 얻어지는 전도도는, 연구된 전체 온도 범위에서, 특히 FR 2979630 및 문헌[D. Gigmes et al. in Nature Materials, 12, 452-457 (2013)]에 기재된 결과와 동일한 크기의 승수(order)를 갖거나 또는 보다 우수하다.

## 도면

## 도면1

