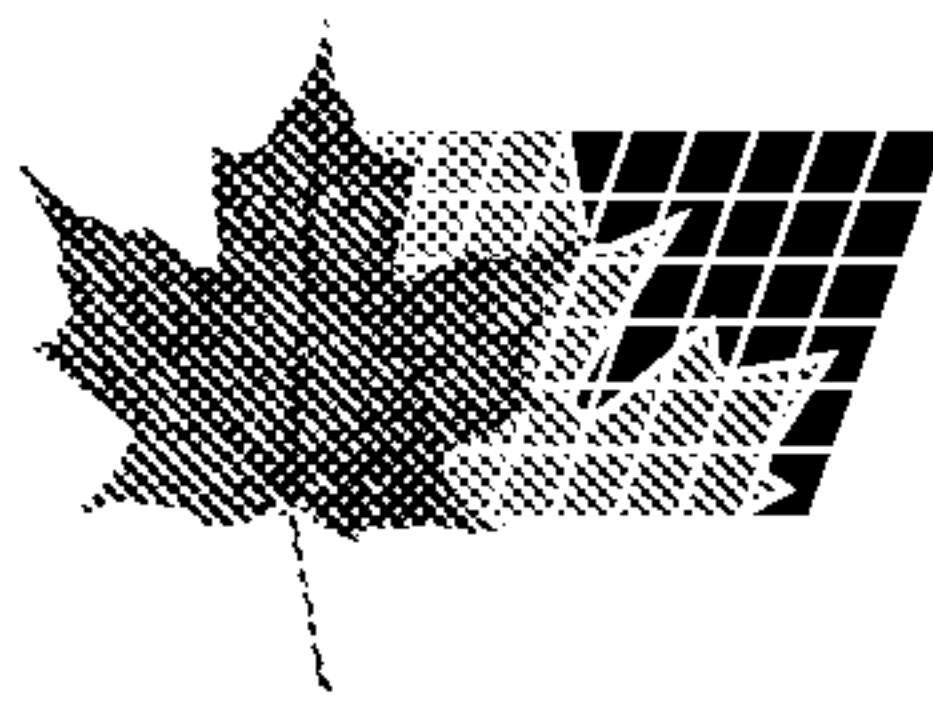




(72) MICHOT, Christophe, CA

(72) VALLÉE, Alain, CA

(72) HARVEY, Paul-Étienne, CA

(72) GAUTHIER, Michel, CA

(72) ARMAND, Michel, CA

(71) HYDRO-QUÉBEC, CA

(51) Int.Cl.⁶ C07D 317/22, H01M 4/60, C08G 65/26, C07D 303/22,
C07C 43/166, C07D 263/14, C08L 101/12, C07D 407/12,
C07D 407/06, C07D 321/06, C07D 319/06, C07D 413/02, C08G 81/00

(54) **MONOMERES A DOUBLE FONCTION PERMETTANT LEUR
POLYMERISATION SEQUENTIELLE; LEURS
UTILISATIONS, NOTAMMENT POUR LA PREPARATION DE
CONDUCTEURS IONIQUES**

(54) **DUAL FUNCTION SEQUENTIAL POLYMERIZATION
MONOMERS; THEIR APPLICATIONS, ESPECIALLY IN THE
PREPARATION OF IONIC CONDUCTORS**

(57) L'invention concerne des monomères possédant au moins une extrémité réactive en polymérisation anionique et au moins une extrémité réactive en polymérisation cationique et inactifs en présence des réactifs amorçant les polymérisations anioniques, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale: $(A)_nQ(C)_p$ où: Q représente un radical organique quelconque de valence $n + p$, tel que $n \geq 1$ et $p \geq 1$, inactif vis-à-vis des agents initiant la polymérisation. A représente un radical réactif en polymérisation anionique C représente un radical réactif en polymérisation cationique et inactif vis-à-vis des agents initiant la polymérisation anionique Ces monomères sont utiles pour la production de polymères qui eux sont utiles en tant que matériaux ioniques dans des cellules électrochimiques, dans des systèmes de stockage d'énergie électrique, par exemple.

ABRÉGÉ DESCRIPTIF

L'invention concerne des monomères possédant au moins une extrémité réactive en polymérisation anionique et au moins une extrémité réactive en polymérisation cationique et inactifs en présence
 5 des réactifs amorçant les polymérisations anioniques, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale:



où :

Q représente un radical organique quelconque de
 10 valence $n + p$, tel que $n \geq 1$ et $p \geq 1$, inactif vis-à-vis des agents initiant la polymérisation.

A représente un radical réactif en polymérisation anionique

C représente un radical réactif en polymérisation
 15 cationique et inactif vis-à-vis des agents initiant la polymérisation anionique

Ces monomères sont utiles pour la production de polymères qui eux sont utiles en tant que matériaux ioniques dans des cellules électrochimiques, dans des systèmes de stockage d'énergie électrique, par exemple.

Exemple # 1

L'exemple suivant est donné pour illustrer la méthode de synthèse
5 sans en limiter la portée.

La polymérisation a été effectuée dans un réacteur commercial en
acier inoxydable Parr[®] d'une capacité de 2 litres et muni d'un agitateur
et d'une vanne de pied permettant de le vider par le bas. Toutes les
10 opérations de transfert ont été effectuées sous une atmosphère inerte en
utilisant de l'argon ou de l'azote très secs et sans oxygène. On peut
également utiliser des réacteurs d'autres capacités ou dont l'intérieur est
recouvert de verre.

15 Le réacteur utilisé a été séché de la manière suivante. On a
introduit sous vide environ 250 ml de toluène sec, le réacteur a été
ensuite chauffé à 150 °C pendant 15 minutes et le toluène a été vidé à
chaud à travers la vanne de pied. On a ensuite pompé sous vide pendant
environ 10 minutes.

20

L'oxyde d'éthylène a été distillé, les solvants et les autres
monomères ont été séchés sur tamis moléculaire avant leur introduction
dans le réacteur, en vue d'abaisser leur teneur en eau à moins de 100
ppm, valeur vérifiée par la méthode de Karl-Fischer.

25

Dans le réacteur vide et exempt de traces d'eau et d'impuretés, on
a introduit à la température ambiante de 20 °C un mélange de 30.03 g.
de 1-2 époxy heptane vinyle éther, 50.05 g. d'oxyde de butylène et
120.2 g. d'oxyde d'éthylène. On a introduit 20×10^{-3} mole de tert-
30 butanolate de potassium dans 20 ml de THF. La température a été
maintenue à 25 °C pendant 23 heures. On a obtenu 190 g. d'un mélange
liquide à la température ambiante auquel on a ajouté 0.2 g. de Santonox
"R". On estime des proportions de monomère et de tert-butanolate de
potassium que la masse moléculaire est inférieure à 10,000.

35

Exemple # 2

L'exemple suivant est donné pour illustrer la méthode de synthèse sans en limiter la portée.

5

La polymérisation a été effectuée dans un réacteur commercial en acier inoxydable Parr[®] d'une capacité de 2 litres et muni d'un agitateur et d'une vanne de pied permettant de le vider par le bas. Toutes les opérations de transfert ont été effectuées sous une atmosphère inerte en utilisant de l'argon ou de l'azote très secs et sans oxygène. On peut également utiliser des réacteurs d'autres capacités ou dont l'intérieur est recouvert de verre.

10

Le réacteur utilisé a été séché de la manière suivante. On a introduit sous vide environ 250 ml de toluène sec, le réacteur a été ensuite chauffé à 150 °C pendant 15 minutes et le toluène a été vidé à chaud à travers la vanne de pied. On a ensuite pompé sous vide pendant environ 10 minutes.

15

L'oxyde d'éthylène a été distillé, les solvants et les autres monomères ont été séchés sur tamis moléculaire avant leur introduction dans le réacteur, en vue d'abaisser leur teneur en eau à moins de 100 ppm, valeur vérifiée par la méthode de Karl-Fischer.

20

Dans le réacteur exempt de traces d'eau et d'impuretés et contenant 151 g. de toluène, on a introduit un mélange de 11.39 g. de 1-2 époxy heptane vinyle éther et 88.6 g. d'oxyde d'éthylène. La température du réacteur a été portée à 100 °C et on introduit 2×10^{-3} mole de tert-butanolate de potassium dans 2 ml de THF. La température du réacteur a été maintenue à 100 °C pendant 4.5 heures. On a observé une baisse de pression de 6.8×10^5 Pa à 1.2×10^5 Pa. On a ensuite abaissé la température à 50 °C et on a ajouté 0.1 g de Santonox "R"[®] dissous dans 8 ml de toluène, ce produit servant d'agent stabilisant et d'anti-oxydant pour le polymère. On a récupéré la solution du réacteur à travers la vanne de pied. Après évaporation du solvant, on a récupéré 89 g. de copolymère dont la masse moléculaire moyenne M_v est de 39,000.

25

30

35

La masse moléculaire moyenne M_v a été évaluée par comparaison de la viscosité d'une solution du polymère avec la viscosité de solutions de poly(oxyde d'éthylène) de masse connue.

5

Exemple # 3

L'exemple suivant est donné pour illustrer la méthode de synthèse sans en limiter la portée.

10

La polymérisation a été effectuée dans un réacteur commercial en acier inoxydable Parr[®] d'une capacité de 2 litres et muni d'un agitateur et d'une vanne de pied permettant de le vider par le bas. Toutes les opérations de transfert ont été effectuées sous une atmosphère inerte en utilisant de l'argon ou de l'azote très secs et sans oxygène. On peut également utiliser des réacteurs d'autres capacités ou dont l'intérieur est recouvert de verre.

Le réacteur utilisé a été séché de la manière suivante. On a introduit sous vide environ 250 ml de toluène sec, le réacteur a été ensuite chauffé à 150 °C pendant 15 minutes et le toluène a été vidé à chaud à travers la vanne de pied. On a ensuite pompé sous vide pendant environ 10 minutes.

L'oxyde d'éthylène a été distillé, les solvants et les autres monomères ont été séchés sur tamis moléculaire avant leur introduction dans le réacteur, en vue d'abaisser leur teneur en eau à moins de 100 ppm, valeur vérifiée par la méthode de Karl-Fischer.

Dans un réacteur exempt de traces d'eau et d'impuretés et contenant 151 g. de toluène, on a introduit un mélange de 11.42 g. de 1-2 époxy heptane vinyle éther, 3.2 d'oxyde de butylène et 79.8 g. d'oxyde d'éthylène. La température du réacteur a été portée à 100 °C et on a introduit 10^{-3} mole de tert-butanolate de potassium dans 1 ml de THF. Après 1.5 heure, on a introduit 5×10^{-4} mole de tert-butanolate de potassium dans 0.5 ml de THF. La température a été maintenue à 100

°C pendant 17 heures supplémentaires. On a observé une baisse de pression de 5.9×10^5 Pa à 1.5×10^5 Pa. On a ensuite abaissé la température à 70 °C et on a ajouté 0.1 g de Santonox "R" ® dissous dans 8 ml de toluène. On a récupéré la solution du réacteur à travers la

5 vanne de pied. Après évaporation du solvant, on a récupéré 70 g. de copolymère dont la masse moléculaire moyenne M_v est de 46,000. La masse moléculaire moyenne M_v a été évaluée par comparaison de la viscosité d'une solution du polymère avec la viscosité de solutions de poly(oxyde d'éthylène) de masse connue.

10

Exemple # 4

Toute les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants

15 sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par dissolution du polymère de l'exemple # 2 dans 100ml du mélange de solvant acétonitrile : toluène (4 :1) à une concentration de 0,5 g/cc. Après dissolution complète du polymère de l'exemple # 2, une solution

20 B est obtenue par la dissolution dans la solution A de bis(trifluorométhanesulfonimide) de Lithium, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, de façon à obtenir un rapport oxygène du polymère sur lithium, O/Li, de 30/1. Une solution C est obtenue par la dissolution dans la solution B de

25 1% en poids par rapport au polymère de bis(pentafluoroéthanesulfonylimide) de diphenyliodonium, $[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2][(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}]^+$ un amorceur de polymérisation cationique qui s'active lors d'une exposition au rayons ultra-violet (UV). La matrice polymère est mise en forme sous forme d'un film mince d'environ 30 μm sur un support pelable de polypropylène de 28 μm , par une méthode classique d'enduction par voie solvant de la solution C. La

30 matrice polymère obtenue est réticulé suite à 10 secondes d'irradiation UV à 365 nm à une puissance de 3300 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. La matrice que l'ont obtient présente de bonne propriété mécanique et est insoluble dans le mélange de solvant acétonitrile : toluène (4 :1). La matrice polymère est par la suite séché sous vide à 85°C pendant deux heures. Une mesure par

35 DSC effectuée sur la matrice surfondu, donne une température de transition vitreuse à demi-hauteur de -65°C.

Exemple # 5

5 Toute les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par dissolution du polymère de l'exemple # 2 dans 100ml du mélange de solvant acétonitrile : toluène (4 :1) à une concentration de 0,5 g/cc. Après dissolution complète du polymère de l'exemple # 2, une solution
 10 B est obtenue par la dissolution dans la solution A de 1% en poids par rapport au polymère de bis(pentafluoroéthanesulfonylimidure de diphenyliodonium, $[N(SO_2C_2F_5)_2]^-[C_6H_5)_2I]^+$ un amorceur de polymérisation cationique qui s'active lors d'une exposition au rayons ultra-violet (UV). La matrice polymère est mise en forme sous forme
 15 d'un film mince d'environ 30 μm sur un support pelable de polypropylène de 28 μm , par une méthode classique d'enduction par voie solvant de la solution B. La matrice polymère obtenue est réticulé suite à 10 secondes d'irradiation UV à 365 nm à une puissance de 3300 $\mu W/cm^2$. La matrice que l'ont obtient présente de bonne propriété
 20 mécanique et est insoluble dans le mélange de solvant acétonitrile : toluène (4 :1). La matrice polymère est par la suite séché sous vide à 85°C pendant deux heures. Une mesure par DSC effectuée sur la matrice surfondu, donne une température de transition vitreuse à demi-hauteur de -68°C.

25

Exemple # 6

30 Toute les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par dissolution du polymère de l'exemple # 3 dans 100ml du mélange de solvant acétonitrile : toluène (4 :1) à une concentration de 0,5 g/cc. Après dissolution complète du polymère de l'exemple # 3, une solution B est
 35 obtenue par la dissolution dans la solution A de bis(trifluorométhanesulfonimidure) de Lithium, $LiN(SO_2CF_3)_2$, de

façon à obtenir un rapport oxygène du polymère sur lithium, O/Li de 30/1. Une solution C est obtenue par la dissolution dans la solution B de 1% en poids par rapport au polymère de bis(pentafluoroéthanesulfonylimidure de diphényliodonium, $[N(SO_2C_2F_5)_2]^-[C_6H_5)_2I]^+$ un amorceur de polymérisation cationique qui s'active lors d'une exposition au rayons ultra-violet (UV). La matrice polymère est mise en forme sous forme d'un film mince d'environ 30 μm sur un support pelable de polypropylène de 28 μm , par une méthode classique d'enduction par voie solvant de la solution C. La matrice polymère obtenue est réticulé suite à 10 secondes d'irradiation UV à 365 nm à une puissance de 3300 $\mu W/cm^2$. La matrice que l'ont obtient présente de bonne propriété mécanique et est insoluble dans le mélange de solvant acétonitrile : toluène (4 :1). La matrice polymère est par la suite séché sous vide à 85°C pendant deux heures. Une mesure par DSC effectuée sur la matrice surfondu, donne une température de transition vitreuse à demi-hauteur de -64°C. La variation de conductivité en fonction de la température de cette matrice polymère est présenté à la figure #1.

20

Exemple # 7

Toute les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par dissolution du polymère de l'exemple # 3 dans 100ml du mélange de solvant acétonitrile : toluène (4 :1) à une concentration de 0,5 g/cc. Après dissolution complète du polymère de l'exemple # 3, une solution B est obtenue par la dissolution dans la solution A de 1% en poids par rapport au polymère de bis(pentafluoroéthanesulfonylimidure de diphényliodonium, $[N(SO_2C_2F_5)_2]^-[C_6H_5)_2I]^+$ un amorceur de polymérisation cationique qui s'active lors d'une exposition au rayons ultra-violet (UV). La matrice polymère est mise en forme sous forme d'un film mince d'environ 30 μm sur un support pelable de polypropylène de 28 μm , par une méthode classique d'enduction par voie solvant de la solution B. La matrice polymère obtenue est réticulé suite à 10 secondes d'irradiation UV à 365 nm à une puissance de 3300

$\mu\text{W}/\text{cm}^2$. La matrice que l'ont obtient présente de bonne propriété mécanique et est insoluble dans le mélange de solvant acétonitrile : toluène (4 :1). La matrice polymère est par la suite séché sous vide à 85°C pendant deux heures. Une mesure par DSC effectuée sur la matrice surfondu, donne une température de transition vitreuse à demi-hauteur de -66°C.

Exemple # 8

10

Toute les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par dissolution dans le polymère de l'exemple # 1 de bis(trifluorométhanesulfonimide) de Lithium, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, de façon à obtenir un rapport oxygène du polymère sur lithium, O/Li, de 30/1. Une solution B est obtenue par la dissolution de 1% en poids par rapport au polymère de bis(pentafluoroéthanesulfonylimide de diphenyliodonium, $[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]^+[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}]^+$ un amorceur de polymérisation cationique qui s'active lors d'une exposition au rayons ultra-violet (UV). La matrice polymère est mise en forme sous forme d'un film mince d'environ 30 μm sur un support pelable de polypropylène de 28 μm , par une méthode classique d'enduction de la solution B. La matrice polymère obtenue est réticulé suite à 10 secondes d'irradiation UV à 365 nm à une puissance de 3300 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. La matrice que l'ont obtient présente de bonne propriété mécanique et est insoluble dans le mélange de solvant acétonitrile : toluène (4 :1). Une mesure par DSC effectuée sur la matrice surfondu, donne une température de transition vitreuse à demi-hauteur de -65°C.

30

Exemple # 9

Toute les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par dissolution du polymère de l'exemple # 1 dans un mélange de γ -butyrolactone avec de l'éthylène carbonate (50 :50) contenant de

l'hexafluorophosphate de lithium à une concentration de 1 molaire de façon à obtenir un rapport volumique de 50% polymère et 50-% mélange de solvant. Une solution B est obtenue par la dissolution de 1% en poids par rapport au polymère de bis(pentafluoroéthanesulfonylimidure de diphényliodonium, $[N(SO_2C_2F_5)_2]^+[(C_6H_5)_2I]^+$ un amorceur de polymérisation cationique qui s'active lors d'une exposition aux rayons ultra-violet (UV). La matrice polymère est mise en forme sous forme d'un film mince d'environ 30 μm sur un support pelable de polypropylène de 28 μm , par une méthode classique d'enduction de la solution B. La matrice polymère obtenue est réticulée suite à 10 secondes d'irradiation UV à 365 nm à une puissance de 3300 $\mu W/cm^2$. La matrice que l'ont obtient présente de bonne propriété mécanique et ne présente pas d'excès de solvant sur sa surface.

15

Exemple # 10

Toutes les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par dissolution du polymère de l'exemple # 2 dans 100ml du mélange de solvant acétonitrile : toluène (4 :1) à une concentration de 0,5 g/cc. Après dissolution complète du polymère de l'exemple # 2, une solution B est obtenue par la dissolution dans la solution A de bis(trifluorométhanesulfonylimidure) de Lithium, $LiN(SO_2CF_3)_2$, de façon à obtenir un rapport oxygène du polymère sur lithium, O/Li, de 30/1. Une solution C est obtenue par dissolution du polyoxyéthylène de masse molaire 200000 dans 100ml du mélange de solvant acétonitrile : toluène (4 :1) à une concentration de 0,5 g/cc. Après dissolution complète du polyoxyéthylène, une solution D est obtenue par la dissolution dans la solution C de bis(trifluorométhanesulfonylimidure) de Lithium, $LiN(SO_2CF_3)_2$, de façon à obtenir un rapport oxygène du polymère sur lithium, O/Li, de 30/1. Une solution E est obtenue par le mélange d'une portion de chacune des solutions B et D. La proportion de solution B et D est ajustée de façon à obtenir dans la solution E une proportion volumique de polymère de la solution B de 80 % et du polymère de la solution D de 20 %. Une solution F est obtenue par la

dissolution dans la solution E de 1% en poids par rapport aux polymères de bis(pentafluoroéthanesulfonylimidure de diphenyliodonium, $[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}]^+$ un amorceur de polymérisation cationique qui s'active lors d'une exposition au rayons ultra-violet (UV). La

5 matrice polymère est mise en forme sous forme d'un film mince d'environ 30 μm sur un support pelable de polypropylène de 28 μm , par une méthode classique d'enduction par voie solvant de la solution F. La matrice polymère obtenue est réticulé suite à 10 secondes d'irradiation UV à 365 nm à une puissance de 3300 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. La matrice que l'ont

10 obtient présente de bonne propriété mécanique. Une mesure par DSC effectuée sur la matrice surfondu, donne une température de transition vitreuse à demi-hauteur de -62°C .

15 Exemple # 11

Toute les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par dissolution du polymère de l'exemple # 2 dans 100ml du mélange de

20 solvant acétonitrile : toluène (4 :1) à une concentration de 0,5 g/cc. Après dissolution complète du polymère de l'exemple # 2, une solution B est obtenue par la dissolution dans la solution A de bis(trifluorométhanesulfonimide) de Lithium, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, de façon à obtenir un rapport oxygène du polymère sur lithium, O/Li, de

25 30/1. Une solution C est obtenue par dissolution dans du triéthylèneglycol divényle éther (commerciallement disponible chez ISP) de bis(trifluorométhanesulfonimide) de Lithium, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, de façon à obtenir un rapport oxygène sur lithium, O/Li, de 30/1. Une solution D est obtenue par le mélange d'une portion de chacune des

30 solution B et C. La proportion de solution B et C est ajustée de façon à obtenir dans la solution D une proportion volumique de polymère de la solution B de 80 % et du polymère de la solution C de 20 %. Une solution E est obtenue par la dissolution dans la solution D de 1.2% en poids par rapport aux polymère de bis(pentafluoroéthanesulfonylimidure

35 de diphenyliodonium, $[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}]^+$ un amorceur de polymérisation cationique qui s'active lors d'une exposition au rayons

ultra-violet (UV). La matrice polymère est mise en forme sous forme d'un film mince d'environ 30 μm sur un support pelable de polypropylène de 28 μm , par une méthode classique d'enduction par voie solvant de la solution E. La matrice polymère obtenue est réticulé suite à
 5 10 secondes d'irradiation UV à 365 nm à une puissance de 3300 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. La matrice que l'ont obtient présente de bonne propriété mécanique et est insoluble dans le mélange de solvant acétonitrile : toluène (4 :1).

10

Exemple # 12

Toute les manipulations furent effectuées dans une boite à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par
 15 dissolution du polymère de l'exemple # 2 dans 100ml du mélange de solvant acétonitrile : toluène (4 :1) à une concentration de 0,5 g/cc. Après dissolution complète du polymère de l'exemple # 2, une solution B est obtenue par la dissolution dans la solution A de bis(trifluorométhanesulfonimide) de Lithium, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, de
 20 façon à obtenir un rapport oxygène du polymère sur lithium, O/Li, de 30/1. Une solution C est obtenue par dissolution dans du triméthylolpropane trivényle éther (disponible chez BASF) de bis(trifluorométhanesulfonimide) de Lithium, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, de façon à obtenir un rapport oxygène sur lithium, O/Li, de 30/1. Une
 25 solution D est obtenue par le mélange d'une portion de chacune des solution B et C. La proportion de solution B et C est ajustée de façon à obtenir dans la solution D une proportion volumique de polymère de la solution B de 70 % et du polymère de la solution C de 30 %. Une solution E est obtenue par la dissolution dans la solution D de 1.3% en
 30 poids par rapport aux polymère de bis(pentafluoroéthanesulfonylimide de diphenyliodonium, $[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}]^+$ un amorceur de polymérisation cationique qui s'active lors d'une exposition au rayons ultra-violet (UV). La matrice polymère est mise en forme sous forme d'un film mince d'environ 30 μm sur un support pelable de
 35 polypropylène de 28 μm , par une méthode classique d'enduction par voie solvant de la solution E. La matrice polymère obtenue est réticulé suite à

5 secondes d'irradiation UV à 365 nm à une puissance de 3300 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. La matrice que l'on obtient présente de bonne propriété mécanique et est insoluble dans le mélange de solvant acétonitrile : toluène (4 :1).

5

Exemple # 13

Toutes les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par dissolution dans le polymère de l'exemple # 1 de bis(trifluorométhanesulfonimide) de Lithium, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, de façon à obtenir un rapport oxygène du polymère sur lithium, O/Li, de 30/1. Une solution B est obtenue par dissolution dans du triméthylolpropane trivényle éther (disponible chez BASF) de bis(trifluorométhanesulfonimide) de Lithium, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, de façon à obtenir un rapport oxygène sur lithium, O/Li, de 30/1. Une solution C est obtenue par le mélange d'une portion de chacune des solutions A et B. La proportion de solution A et B est ajustée de façon à obtenir dans la solution C une proportion volumique de polymère de la solution A de 70 % et du polymère de la solution B de 30 %. Une solution D est obtenue par la dissolution dans la solution C de 1.3% en poids par rapport au polymère de bis(pentafluoroéthanesulfonylimide) de diphenyliodonium, $[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}]^+$ un amorceur de polymérisation cationique qui s'active lors d'une exposition aux rayons ultra-violet (UV). La matrice polymère est mise en forme sous forme d'un film mince d'environ 30 μm sur un support pelable de polypropylène de 28 μm , par une méthode classique d'enduction par voie solvant de la solution D. La matrice polymère obtenue est réticulée suite à 5 secondes d'irradiation UV à 365 nm à une puissance de 3300 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. La matrice que l'on obtient présente de bonne propriété mécanique et est insoluble dans le mélange de solvant acétonitrile : toluène (4 :1).

35

Exemple # 14

Toute les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. On fabrique un générateur électrochimique en utilisant une électrode négative de lithium métallique de 30 μm d'épaisseur, laminé sur un collecteur de courant de nickel de 8 μm . Le séparateur est constitué de la matrice polymère de l'exemple #8. L'électrode positive contient un mélange de poudre d'oxyde de vanadium, de noir de carbone de shawinigan et d'un terpolymère à base de polyéther contenant du bis(trifluorométhanesulfonimide) de Lithium, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, dans un rapport molaire $\text{O/Li} = 30$, ladite électrode positive ayant une capacité de 6 C/cm^2 . Le matériau composite est épandu par voie solvant sur un collecteur de courant en aluminium de 8 μm d'épaisseur de façon à donner un film de 45 μm d'épaisseur. Le Générateur électrochimique est monté par pressage à chaud à 80°C sous vide. Après 12 cycles à 80°C le générateur présente un comportement normal en cyclage sur le plan de l'efficacité et sur le plan de la capacité avec une capacité qui demeure constante.

Exemple # 15

Toute les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. On fabrique un générateur électrochimique en utilisant une électrode négative de lithium métallique de 30 μm d'épaisseur, laminé sur un collecteur de courant de nickel de 8 μm . Le séparateur est constitué de la matrice polymère de l'exemple #8. L'électrode positive contient un mélange de poudre d'oxyde de vanadium, de noir de carbone de shawinigan et du polymère de l'exemple #2 contenant du bis(trifluorométhanesulfonimide) de Lithium, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, dans un rapport molaire $\text{O/Li} = 30$, ladite électrode positive ayant une capacité de 6 C/cm^2 . Le matériau composite est épandu par voie solvant sur un collecteur de courant en aluminium de 8 μm d'épaisseur de façon à donner un film de 45 μm d'épaisseur. Le Générateur électrochimique est monté par pressage à chaud à 80°C sous vide. Après 10 cycles à 80°C le générateur présente un comportement

normal en cyclage sur le plan de l'efficacité et sur le plan de la capacité avec une capacité qui demeure constante.

5 Exemple #16

Toutes les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par dissolution dans le polymère de l'exemple # 1 d'hexafluoroborate de
 10 Lithium, LiPF_6 , de façon à obtenir un rapport oxygène du polymère sur lithium, O/Li, de 30/1. Une solution B est obtenue par la dissolution de 1% en poids par rapport au polymère de bis(pentafluoroéthanesulfonylimidure de diphényliodonium, $[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2][(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}]^+$ un amorceur de polymérisation cationique
 15 qui s'active lors d'une exposition aux rayons ultra-violet (UV). La matrice polymère est mise en forme sous forme d'un film mince d'environ 30 μm sur un support pelable de polypropylène de 28 μm , par une méthode classique d'enduction de la solution B. La matrice polymère obtenue est réticulée suite à 10 secondes d'irradiation UV à 365
 20 nm à une puissance de 3300 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

On fabrique un générateur électrochimique en utilisant une électrode négative qui contient du graphite dans une fraction massique de 90 % et un polymère le fluorure de vinyldiene co-hexafluoro
 25 propène, dans une fraction massique de 10 %. La dite électrode négative possède une capacité de 3.56 Coulomb/ cm^2 . L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (acétone) sur un collecteur de courant en cuivre de 16 μm d'épaisseur de façon à donner un film de 56 μm d'épaisseur. Le séparateur consiste en une membrane en polymère telle
 30 que décrite au paragraphe précédent (membrane polymère d'une épaisseur de 15 μm contenant de l'hexafluorophosphate de lithium dans un rapport molaire O/Li = 30). L'électrode positive contient un mélange d'oxyde de cobalt, (LiCoO_2) dans une fraction massique de 91.6 %, du noir de carbone de Shawinigan dans une fraction massique de 2.7 % et
 35 un polymère le fluorure de vinyldiene co-hexafluoro propène, dans une fraction massique de 5.7 %. La dite électrode positive possède une

capacité de 4.08 Coulomb/cm². L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (acétone) sur un collecteur de courant en aluminium de 8 µm d'épaisseur de façon à donner un film de 49 µm d'épaisseur. Au moment de l'assemblage du générateur électrochimique, le séparateur est
 5 immergé 30 minutes dans le mélange de solvant éthyl méthyl carbonate plus carbonate d'éthylène (dans un rapport molaire 1:1) contenant de l'hexafluorophosphate de lithium à une concentration de 1 molaire (disponible chez Tomyama) puis la cathode et l'anode sont immergées 10
 10 minutes dans une solution du mélange de solvant éthyl méthyl carbonate plus carbonate d'éthylène (dans un rapport molaire 1:1) contenant de l'hexafluorophosphate de lithium à une concentration de 1 molaire (disponible chez Tomyama). Suite à l'immersion le solvant occupe 41 % du volume du séparateur, 51 % du volume de la cathode et 45 % du volume de l'anode. Le générateur électrochimique est par la suite
 15 rapidement assemblé par pressage léger à 25°C de l'électrode négative du séparateur et de l'électrode positive et mis dans un sachet étanche. Après 12 cycles à 25°C le générateur présente un comportement normal en cyclage sur le plan de l'efficacité et sur le plan de la capacité avec une capacité qui demeure constante.

20

Exemple #17

Toutes les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par
 25 dissolution du polymère de l'exemple # 1 dans un mélange de γ-butyrolactone avec de l'éthylène carbonate (50:50) contenant de l'hexafluorophosphate de lithium à une concentration de 1 molaire de façon à obtenir un rapport volumique de 50% polymère et 50-% mélange de solvant. Une solution B est obtenue par la dissolution de 1% en poids
 30 par rapport au polymère de bis(pentafluoroéthanesulfonylimidure de diphenyliodonium, $[N(SO_2C_2F_5)_2]^-[(C_6H_5)_2I]^+$ un amorceur de polymérisation cationique qui s'active lors d'une exposition aux rayons ultra-violet (UV).

35 On fabrique un générateur électrochimique en utilisant une électrode négative qui contient du graphite dans une fraction massique

de 58%, un polymère de fluorure de vinyldiene co-hexafluoro propène dans une fraction massique de 5.8%, le polymère de l'exemple #1 dans une fraction massique de 3.2% et un mélange de γ -butyrolactone avec de l'éthylène carbonate (50 :50) contenant l'hexafluorophosphate de lithium à une concentration de 1 molaire dans une fraction massique de 33%. On

5 ajoute aussi 1% en poids par rapport au polymère de l'exemple #1 de $[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]^-[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NH}]^+$ un amorceur de polymérisation cationique qui s'active de façon thermique. L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (butanone) sur un collecteur de courant en cuivre de 16

10 μm d'épaisseur suivie d'un recuit de trois heures à 80°C de façon à réticuler dans l'électrode le polymère de l'exemple #1. La dite électrode négative possède une capacité de 3.6 Coulomb/cm². L'électrode positive contient un mélange de phosphate de fer, (LiFePO_4), dans une fraction massique de 58%, un polymère de fluorure de vinyldiene co-hexafluoro

15 propène dans une fraction massique de 5.8%, le polymère de l'exemple #1 dans une fraction massique de 3.2% et un mélange de γ -butirolactone avec de l'éthylène carbonate (50 :50) contenant l'hexafluorophosphate de lithium à une concentration de 1 molaire dans une fraction massique de 33%. On ajoute aussi 1% en poids par rapport au polymère de l'exemple

20 #1 de $[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]^-[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NH}]^+$ un amorceur de polymérisation cationique qui s'active de façon thermique. L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (butanone) sur un collecteur de courant en aluminium de 8 μm d'épaisseur suivie d'un recuit de trois heures à 80°C de façon à réticuler dans l'électrode le polymère de l'exemple #1. La

25 dite électrode positive possède une capacité de 3.99 Coulomb/cm². La solution B est surépendu, par une méthode classique d'enduction, directement sur l'électrode négative sous forme d'un film mince de 15 μm et réticulé suite à 10 secondes d'irradiation UV à 365 nm à une puissance de 3300 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Le générateur électrochimique est par la

30 suite rapidement assemblé par pressage léger à 25°C de la demi-pile constituée de l'électrode négative et du séparateur et de l'électrode positive et mis dans un sachet étanche. Après 8 cycles à 25°C le générateur présente un comportement normal en cyclage sur le plan de l'efficacité et sur le plan de la capacité avec une capacité qui demeure

35 constante.

REVENDICATIONS

1. Monomères possédant au moins une extrémité réactive en polymérisation anionique et au moins une extrémité réactive en polymérisation cationique et inactifs en présence des réactifs amorçant les polymérisations anioniques, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale:



où :

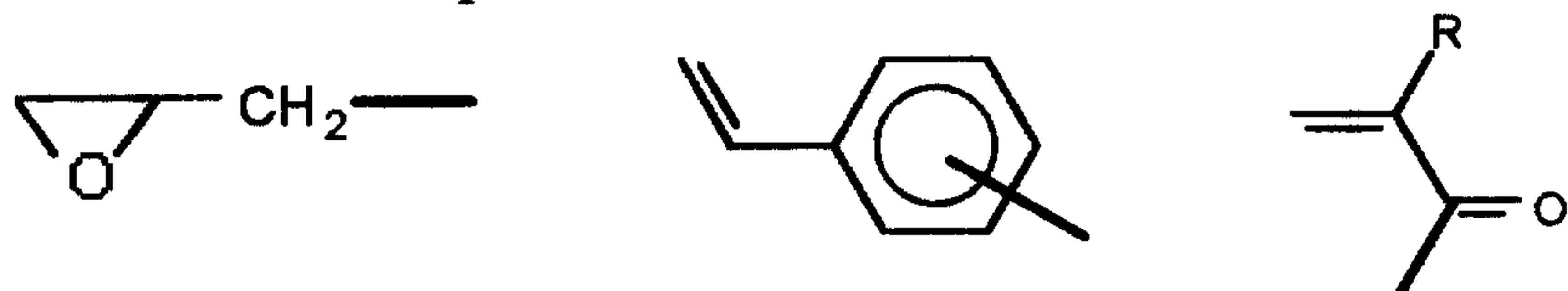
- Q représente un radical organique quelconque de valence $n + p$, tel que $n \geq 1$ et $p \geq 1$, inactif vis-à-vis des agents initiant la polymérisation.

A représente un radical réactif en polymérisation anionique

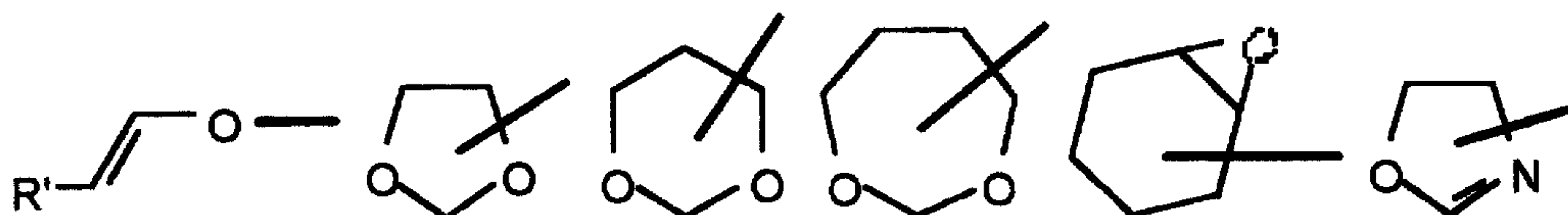
- C représente un radical réactif en polymérisation cationique et inactif vis-à-vis des agents initiant la polymérisation anionique

2. Monomères selon la revendication 1 caractérisés en ce que :

A est choisi parmi:



C est choisi parmi :



— représente la liaison reliant la fonction monomère au radical Q ; dans la cas des molécules cycliques, cette liaison peuvent se relier à l'une quelconque des positions disponibles de ce même cycle.

R, R' représentent H, des radicaux alkyle ou oxa-alkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou bien R représente le groupement CN, CH₂C(=O)OR'.

3. Polymères préparés par voie d'amorçage anionique caractérisés en ce qu'ils incorporent un co-monomère selon la revendication 1 caractérisé en ce que seules les fonctions A du composé (A)_nQ(C)_p sont incorporées dans le polymère.

4. Polymères préparés par voie d'amorçage anionique selon la revendication 3 caractérisés en ce que la polymérisation des fonctions des groupements A et des co-monomères est faite de façon séquentielle de manière à former des polymères à blocs, de type di-bloc ou tri-bloc.

5. Polymères selon les revendications 3 et 4 caractérisés en ce que la mise en forme du polymère est faite après l'étape de polymérisation des fonctions des groupements A.

6. Procédé de mise en forme de polymères par une première polymérisation de type anionique ou anionique coordonné impliquant les monomères de type A selon la revendication 1, pour la préparation d'un prépolymère suivi d'une mise en forme et d'une réticulation par activation des fonctions C du monomère selon la revendication 1, seuls ou en présence d'autres monomères, oligomères ou polymères possédant des fonctions activées par les réactifs de la polymérisation cationique ou radicalaire ou les deux simultanément ou séparément.

7. Polymères selon les revendications 3 à 5 caractérisés en ce que la réticulation, le durcissement du polymères ou la formation de réseaux interpénétrés est faite par polymérisation des fonctions des groupements C.

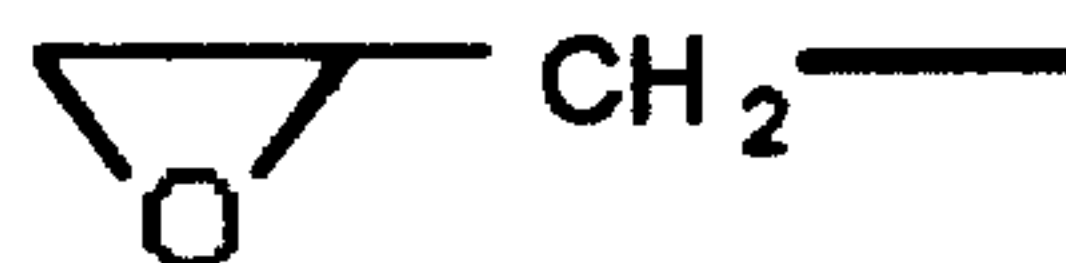
8. Polymères selon la revendication 5 caractérisés en ce que la polymérisation des fonctions des groupements C est faite en présence d'autres monomères, oligomères ou polymères portant des fonctions activables par les agents amorçant les polymérisations cationiques ou radicalaire ou les deux.

9. Polymères selon les revendications 5, 7 à 8 caractérisés en ce qu'il sont additionnées de charges sous forme de poudres ou de fibres éventuellement traitées, y compris par des fonctions actives en polymérisation, pour que leur surface présente un
5 compatibilité et un adhérence accrue vis-à-vis du polymères ou des mélange de polymères.

10. Polymères selon les revendications 5, 7 à 9 caractérisés en ce que la polymérisation des fonction C et des additifs éventuels sous formes de monomères, oligomères ou polymères et faite
10 par voie thermique, par action de rayonnement actinique, ou les deux, en présence ou non d'initiateurs et de sensibilisateurs.

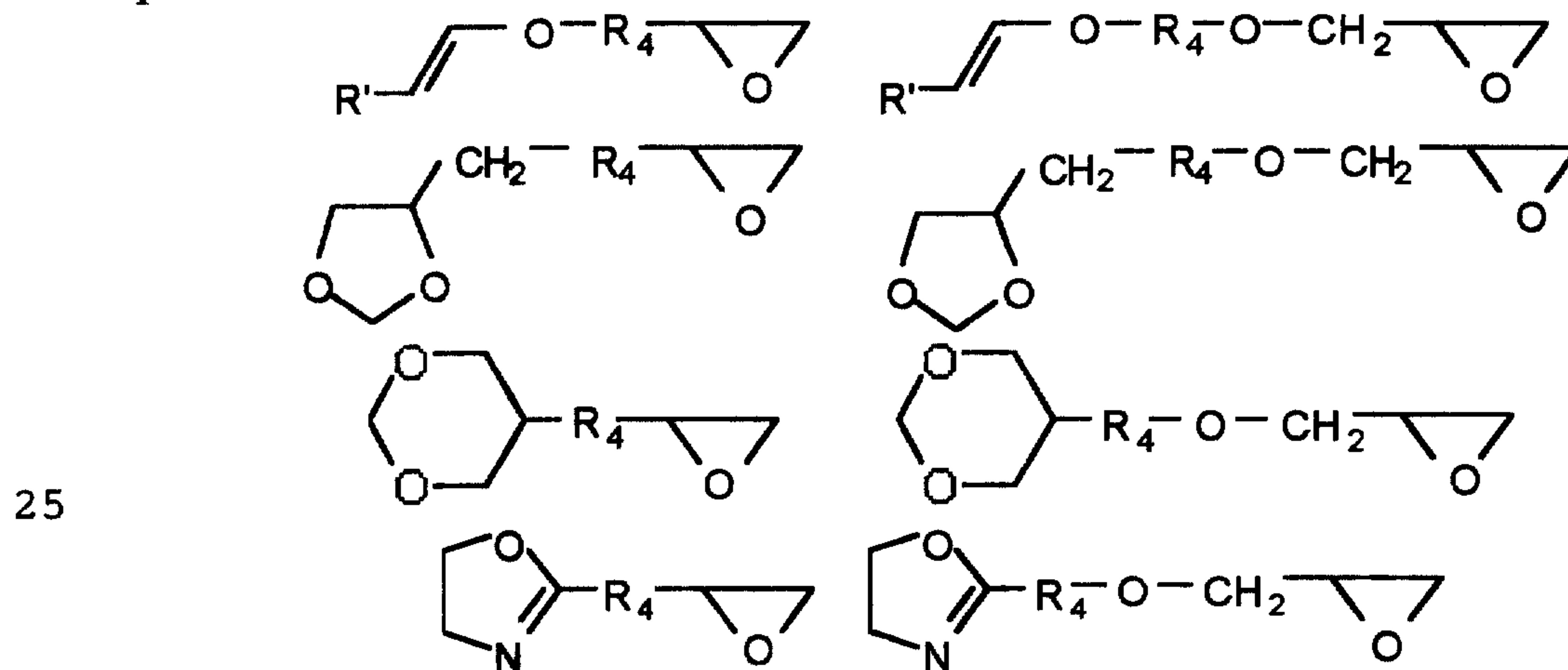
11. Polymères selon les revendications 3 à 5, 7 à 10 caractérisés en ce qu'ils contiennent des plastifiants.

12. Polymères selon les revendication 3 à 5, 7 à 11 caractérisés en ce qu'ils sont des polyépoxydes et que la fonction A est :
15



13. Polymères selon la revendication 12 caractérisés en ce qu'ils sont des copolymères à base d'oxyde d'éthylène et contiennent au moins un monomère selon la revendication 1.

14. Polymères selon la revendication 12 et 13 caractérisés en ce que le monomère selon la revendication 1 est choisi parmi:
20



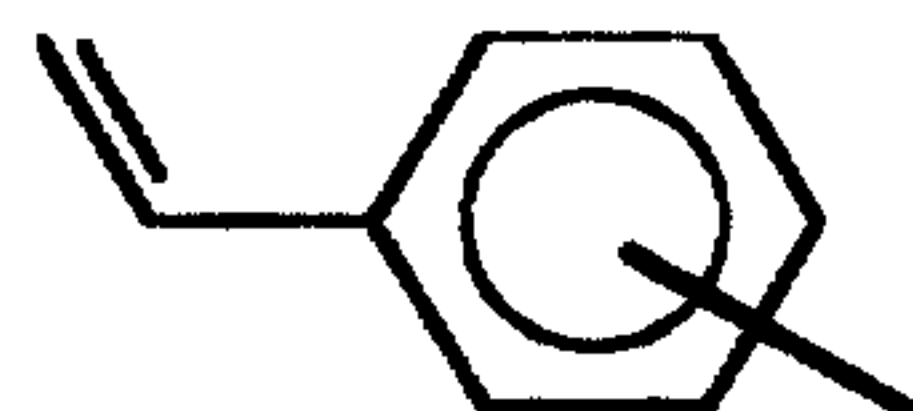
R représentant un radical alkyle ou oxa-alkyle divalent de O à 12 atomes de carbone inclus.

R' représentant H, un radical alkyle ou oxa-alkyle monovalent de 1 à 12 atomes de carbone inclus.

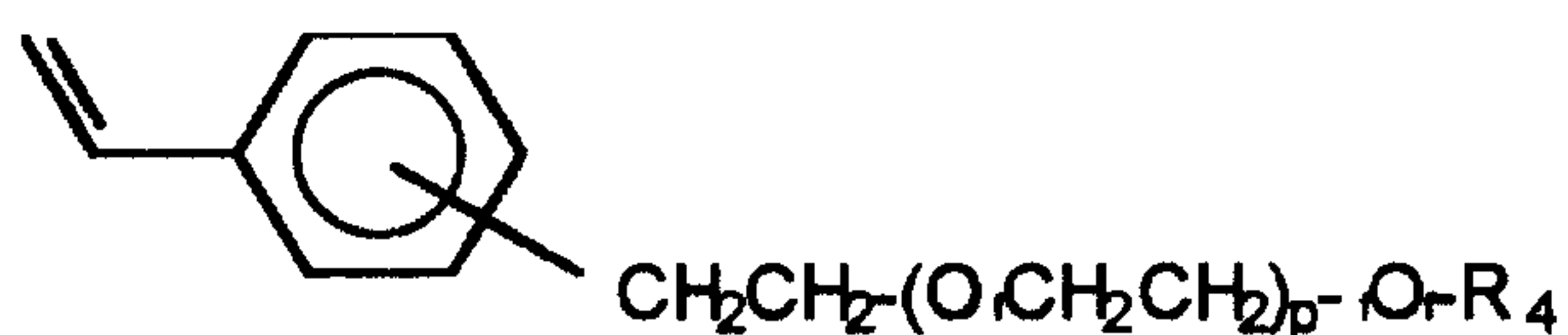
15. Polymères selon la revendication 13 caractérisés en ce qu'au moins un autre monomère est utilisé en plus de l'oxyde d'éthylène et du monomère selon la revendication 11.

16. Polymères selon la revendication 15 caractérisés en ce que le ou les co-monomères sont choisis parmi l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, le monoépoxyde des diènes de 4 à 10 atomes de carbone inclus, les éthers du glycidol avec les groupements méthyle, éthyle, allyle.

17. Polymères selon les revendications 3 à 5, 7 à 11 caractérisés en ce qu'ils sont à base d'unités styrène et que la fonction A est:



18. Polymères selon la revendication 16 caractérisés en ce qu'ils sont des copolymères à base de α -alkyl(oligoéthoxy)- ω -vinylbenzyle de formule générale :

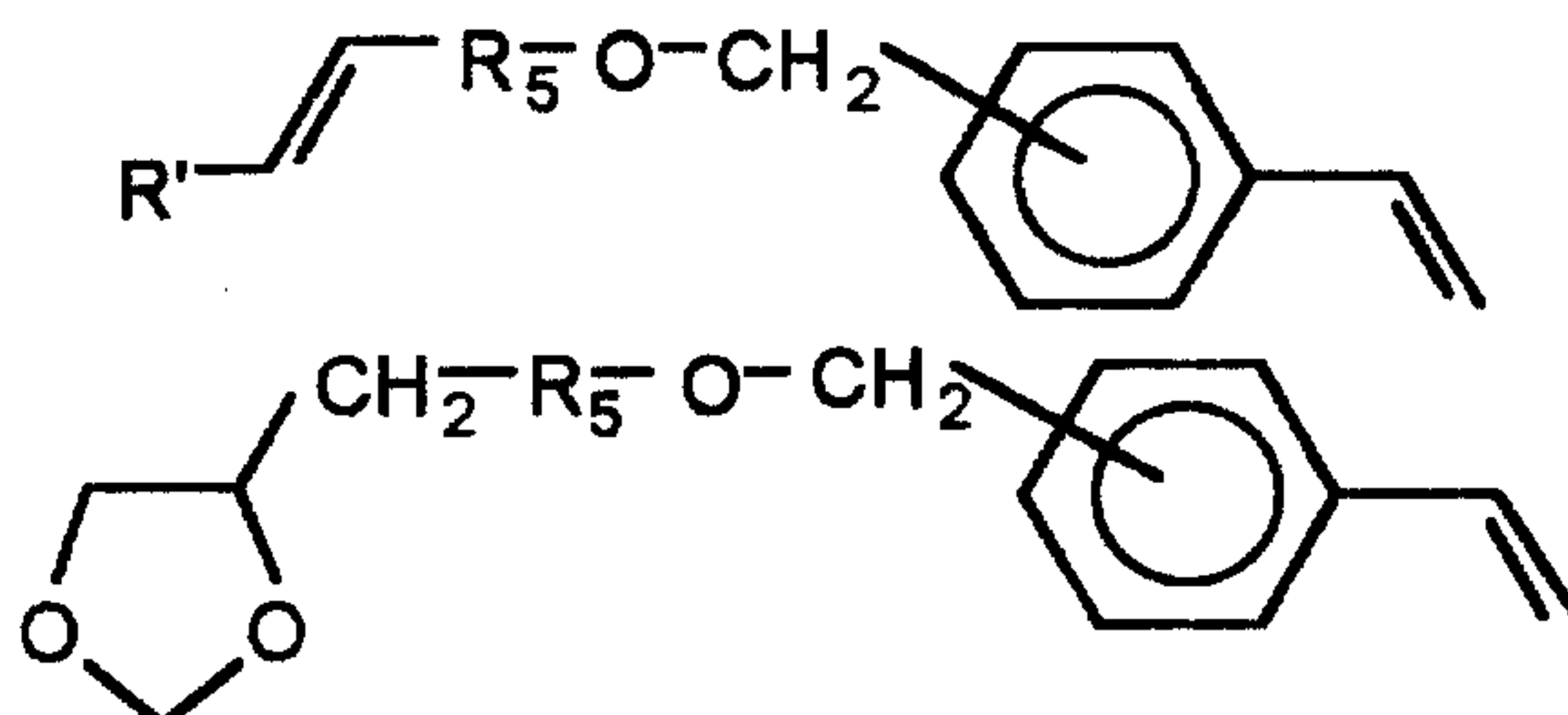


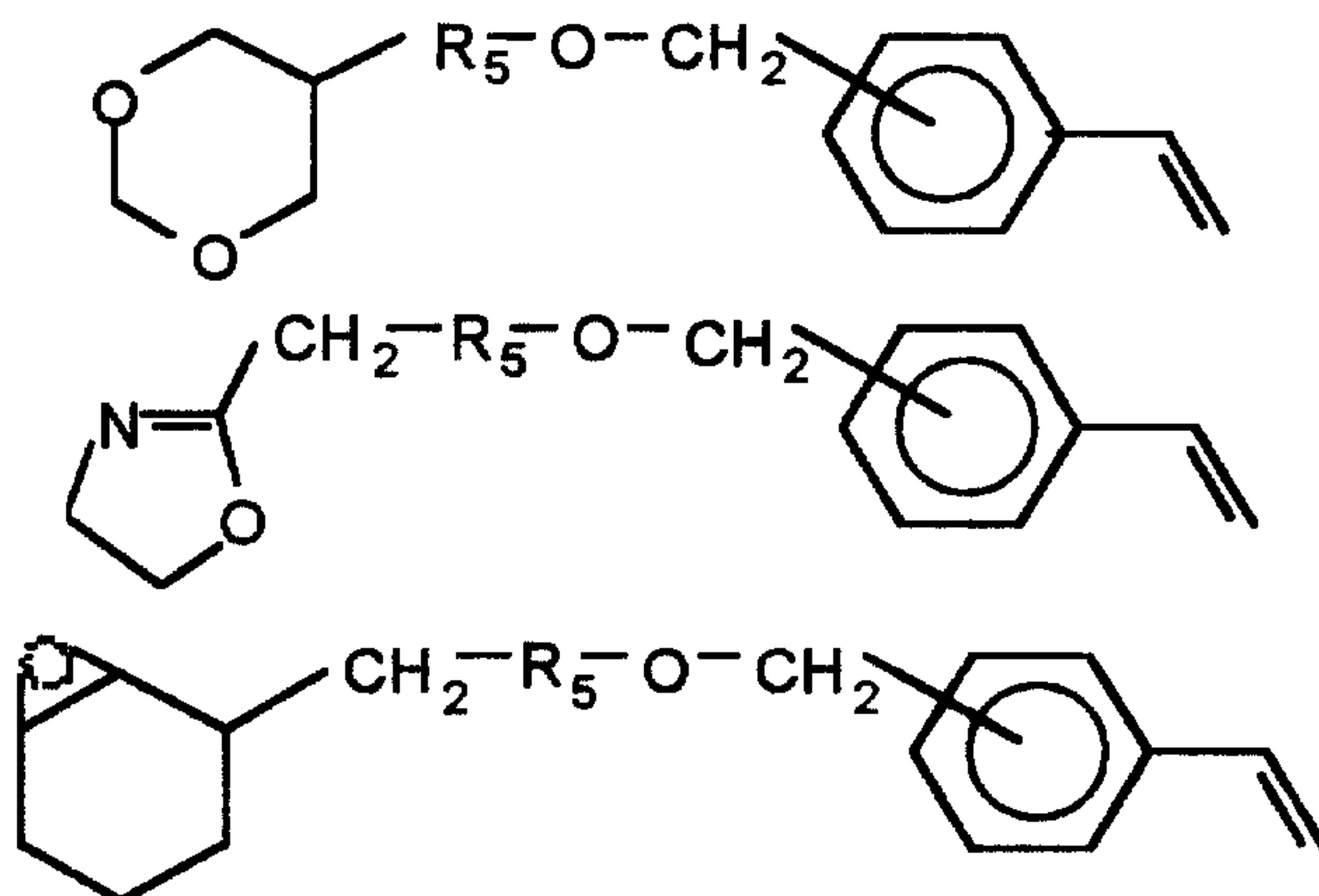
p est compris entre 2 et 50

R4 représente un radical alkyle monovalent de 1 à 12 atomes de carbones inclus.

et contenant au moins un monomère selon la revendication 16.

19. Polymères selon les revendications 17 et 18 caractérisés le monomère bifonctionnel selon la revendication 1 est choisi parmi :

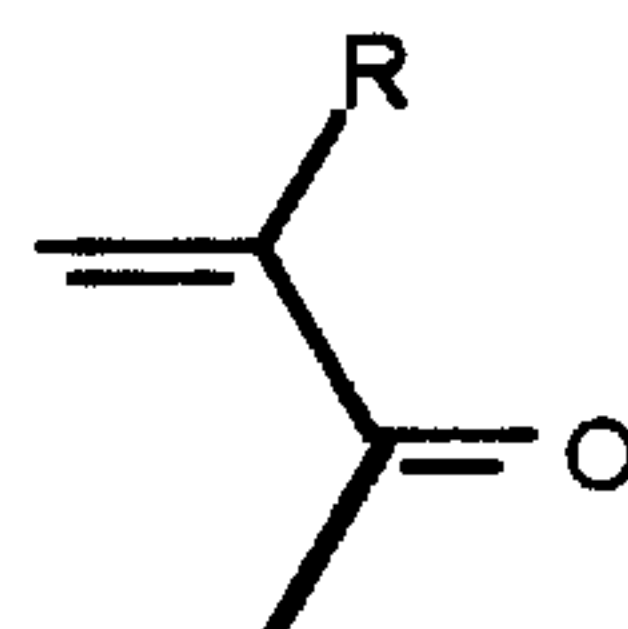




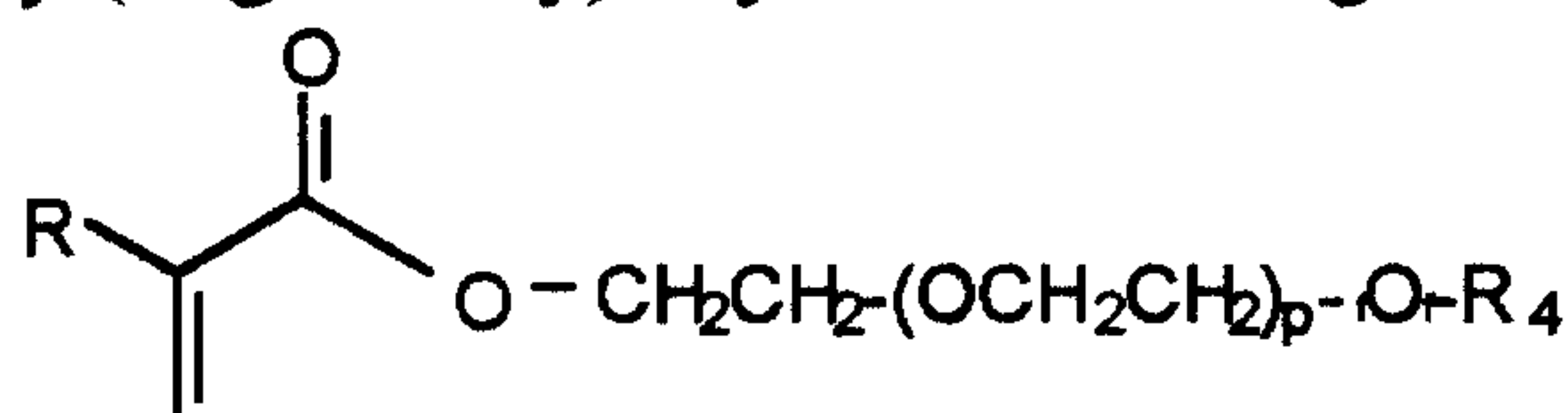
R5 représente un radical alkyle ou oxa-alkyle divalent
de O à 12 atomes de carbone inclus.

20. Polymères selon la revendication 17 caractérisés en ce qu'au moins un autre monomère est utilisé en plus de l' α -alkyl(oligoéthoxy)- ω -vinylbenzyle et du monomère bifonctionnel de la revendication 16.

21. Polymères selon les revendication 3 à 5, 7 à 11 caractérisés en ce qu'ils sont à base d'unités acrylate et que la fonction A est:



22. Polymères selon la revendication 21 caractérisés en ce qu'ils sont des copolymères à base d'acrylate, méthacrylates ou itaconates de α -alkyl(oligoéthoxy)éthyle de formule générale :



p est compris entre 2 et 50

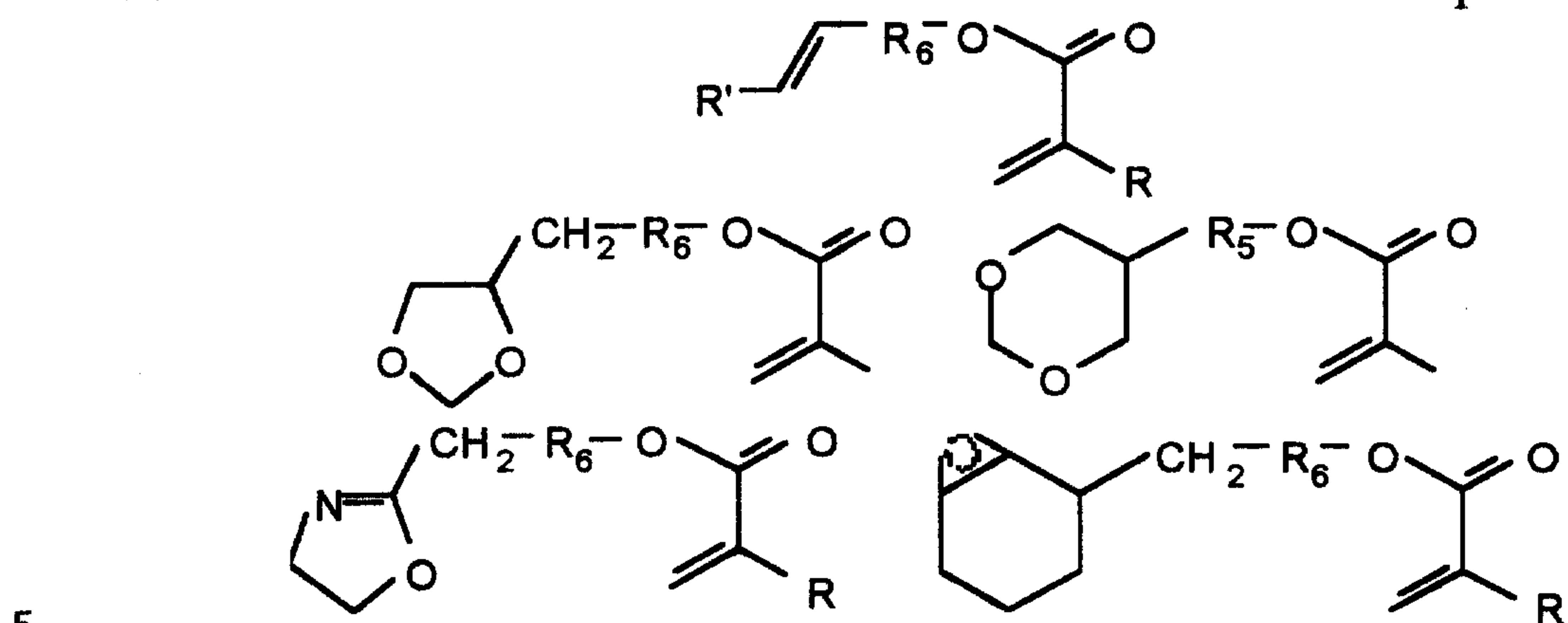
R représente H, des radicaux alkyle ou oxa-alkyle de 1 à 12 atomes de carbone ou le groupement CN, ou le groupement $\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{p+1}-\text{O}-\text{R}_4$

R4 représente un radical alkyle monovalent de 1 à 12 atomes de carbones inclus.

et contenant au moins un monomère selon la revendication

21.

23. Polymères selon la revendication 21 caractérisés le monomère bifonctionnel selon la revendication 1 et 21 est choisi parmi :



R₆ représente un radical alkyle ou oxa-alkyle divalent de 0 à 12 atomes de carbone inclus.

24. Polymères selon la revendication 21 caractérisés en ce qu'au moins un autre monomère est utilisé en plus de l'acrylate, méthacrylate ou itaconate de α -alkyl(oligoéthoxy)éthyle et du monomère bifonctionnel de la revendication 21.

25. Matériaux à conduction ionique caractérisés en ce qu'ils comprennent au moins un polymère selon les revendications 3 à 5, 7 à 24 et au moins un sel $Mn^{+}Xn^{-}$, Mn^{+} étant un cation inorganique, organique ou organométallique quelconque de charge n^{+} et X^{-} étant un anion monovalent, deux ou plusieurs anions X^{-} pouvant être liés ensemble par des chaînes covalentes ou pouvant appartenir à la trame d'un polymère.

26. Matériaux à conduction ionique selon la revendication 25 caractérisés en ce qu'au moins une fraction des cations est représentée par l'ion lithium.

27. Matériaux à conduction ionique selon la revendication 25 caractérisés en ce qu'au moins une fraction des anions est choisie parmi: ClO_4^{-} , BF_4^{-} , PF_6^{-} , AsF_6^{-} , SbF_6^{-} , $RFSO_3^{-}$, $(RXSO_2NSO_2R'X)^{-}$, $[(RXSO_2C(SO_2R'X)R''X)^{-}]$, les anions dérivés du cyclopentadiène et de ses aza analogues portant des groupement électro-attracteurs, les anions dérivés de pyrimidine-trione ou de la 1,3-dioxane-4,5 dione, portant des groupements électroattracteurs en particulier de type CN ou CF_3SO_2 , les dérivés du malononitrile, RX et R'X étant de

groupements identiques ou différents dont un au moins possède des atomes électronégatifs tels F ou Cl, en particulier tel que un au moins RX ou R'X est égal C_nF_{2n+1} , ($0 \leq n \leq 8$), R''X étant soit égal à RX ou R'X, soit $RXSO_2-$ ou $R'XSO_2-$.

5 28. Matériaux à conduction ionique selon la revendication 27 caractérisés en ce qu'au moins une fraction des anions est choisie parmi: ClO_4- , BF_4- , PF_6- , CF_3SO_3- , $(CF_3SO_2)_2N-$, $[(CF_3SO_2)_2CH]-$, $[(CF_3SO_2)_3C]-$, $(CF_3SO_2NSO_2N(R_7)_2)$ (R_7 = alkyle de 1 à 4 atomes de carbone), le 4,5-dicyano-1,2,3-triazole, le 3-5-
10 bistrifluorométhyl-1,2,4-triazole, le tricyanométhane $C(CN)_3-$, $[CF_3SO_2C(CN)_2]-$.

 29. Matériaux à conduction ionique selon la revendication 25 caractérisés en ce qu'au moins une fraction des anions est portée par la chaîne du polymère selon les revendications 3 à 5, 7 à
15 29 soit fait partie d'une trame polymère différente, en mélange ou formant un réseau interpénétré avec le polymère selon les revendications 3 à 5, 7 à 29.

 30. Matériaux à conduction ionique selon la revendication 25 caractérisés en ce qu'au moins une fraction des anions possède des fonctions A ou C ou simultanément A et C, ou des liaisons
20 vinyliques est incorporé à la trame polymères lors l'un ou l'autre des étapes de polymérisation anionique et cationique ou par le processus combiné cationique + radicalaire.

 31. Matériaux à conduction ionique selon la revendication
25 25 caractérisés en ce qu'ils ne présentent qu'une faible augmentation de leur température de transition vitreuse et des conductivités élevées après réticulation ou co-réticulation des groupements C par le choix de segments R_4 à R_6 flexibles de type alkylène ou oxa-alkylène de 3 à 15 atomes de carbone ou d'oxygène.

30 32. Matériaux à conduction ionique selon les revendications 12 à 16, 25 à 31 caractérisés en ce les extrémités de chaînes obtenues après polymérisation anionique, tels que groupement OH, réagissent au cours de l'activation des groupements C pour obtenir la réticulation ou co-réticulation pour donner de liens stables de type
35 acétal correspondant à des domaines de stabilité électrochimique accrus.

33. Matériaux à conduction ionique selon la revendication 32 caractérisé en ce que la masse des polymères avant réticulation permet leur mise en œuvre par des méthodes permettant l'utilisation de quantité réduites de solvants ou leur élimination

5 34. Matériaux à conduction ionique selon les revendications 32 et 33 caractérisé en ce que la masse des polymères avant réticulation est comprise entre 2.10^3 et 60.10^3 g.mole⁻¹.

35. Procédé de mise en œuvre des matériaux à conduction ionique selon les revendications 32 à 35 caractérisé en ce qu'il utilise l'extrusion ou l'enduction en l'absence ou avec des quantité réduites de solvants.

36. Cellules électrochimiques dont l'électrolyte est constitué au moins en partie par un matériau à conduction ionique selon les revendications 25 à 35.

15 37. Systèmes de stockage de l'énergie électrique de type générateur primaire ou secondaire ou super-capacité comprenant au moins une électrode négative et au moins une électrode positive qui comprend au moins en partie un composé ionique selon les revendications 25 à 35.

20 38. Systèmes de stockage de l'énergie électrique de type générateur primaire ou secondaire ou super-capacité selon la revendication 37 caractérisés en ce que les ions participant aux réactions d'électrodes sont les ions lithium.

39. Systèmes de stockage de l'énergie électrique de type batteries primaires ou secondaires ou super-capacité selon les revendications 37 à 38 caractérisés en ce que l'électrode négative est le lithium métallique, un des ses alliages, éventuellement sous forme de dispersion manométrique dans de l'oxyde de lithium, les nitrures doubles de lithium et d'un métal de transition, les oxydes à bas potentiel formules générales $Li_{1+y}Ti_{2-x}/4O_4$ ($0 \leq x, y \leq 1$), MoO_2 , WO_2 , le carbone et les produit carbonés issus de la pyrolyse de matières organiques, les alliages lithium-aluminium ou avec le silicium.

40. Systèmes de stockage de l'énergie électrique de type batteries primaires ou secondaires ou super-capacité selon les revendications 37 à 38 caractérisés en ce que l'électrode positive contient, outre les matériaux rédox des revendications 1 et 2, un autre

matériau d'électrode choisi parmi les oxydes de vanadium Li_yVO_x ($2x-5 \leq y \leq 2x-3$; $2,15 \leq x \leq 2,5$), $\text{Li}_y\text{N}_{1-x-z}\text{Co}_x\text{Al}_z\text{O}_2$, ($0 \leq x + y \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$), les spinelles de manganèse $\text{Li}_y\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{V}, \text{Ni}$, $0 \leq x \leq 0,5$; $0 \leq y \leq 2$), les polydisulfures organiques, les polyquinones telles les rhodizonates, FeS , FeS_2 , le sulfate de fer $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, les phosphates et phosphosilicates de fer et de lithium de structure olivine ou Nasicon, ou les produits de substitution du fer par le manganèse, utilisés seuls ou en mélange.

41. Systèmes de stockage de l'énergie électrique de type générateur primaire ou secondaire ou super-capacité, selon les revendications 37 à 40 caractérisés en ce que matériau à conduction ioniques est additionné d'un plastifiant choisi parmi les liquides polaires tels que : les carbonates cycliques et acycliques, la g-butyrolactone, les tétraalkylsulfamides, les éthers dialkylés des mono, di, tri et tétraéthylène glycols ainsi que les oligomères de masses inférieures à 2000 g.mole^{-1} et leurs mélanges.

42. Systèmes de modulation de la lumière, en particulier pour les vitrages et les affichages comprenant deux supports dont au moins un transparent recouverts d'un conducteur à base d'oxyde d'étain ou de d'oxyde d'indium et d'une couche de matériau électrochrome et d'une contre-électrode, caractérisé en ce que l'électrolyte est un matériau selon les revendications 25 à 36

43. Systèmes de modulation de la lumière, en particulier pour les vitrages et les affichages comprenant deux supports dont au moins un transparent recouverts d'un conducteur à base d'oxyde d'étain ou de d'oxyde d'indium caractérisé en ce que l'électrolyte est un matériau selon les revendications 25 à 36 qui contient en plus du composé ionique au moins un colorant susceptibles de changer de coloration selon son degré d'oxydation.

30