

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/012670 A1

(43) Date de la publication internationale
28 janvier 2016 (28.01.2016)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :
C08J 5/22 (2006.01) *C08L 71/00* (2006.01)
C08G 65/00 (2006.01) *H01B 1/00* (2006.01)
C08G 65/48 (2006.01) *H01M 8/02* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/000154

(22) Date de dépôt international :
20 juillet 2015 (20.07.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
14/01710 23 juillet 2014 (23.07.2014) FR

(71) Déposants : CDP Innovation [FR/FR]; 63 rue André Bol-
lier, 69007 Lyon (FR). Centre National de la Recherche
Scientifique [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, 75016 Paris
(FR). Université d'Aix Marseille [FR/FR]; 58, boulevard
Charles Livon, 13007 Marseille (FR).

(72) Inventeurs : DESMURS Jean-Roger; Villa Bel Respiro,
2 avenue de la Favorite, 06400 Cannes (FR). DUNACH
épouse CLINET; 580 avenue Loubet, 06270 Villeueuve
Loubet (FR). KNAUTH Philippe; 87 boulevard Tellene,
13907 Marseille (FR). MORIZUR Vincent; 419 Paluden,
29870 Lannilis (FR). OLIVERO Sandra; 25 avenue Jean
de la Fontaine La Segurana, 06100 Nice (FR).

(74) Mandataire : MACQUET, Christophe; Macquet & As-
sociés, Arche des Dolines, 7, rue Soutrane, 06560 Sophia
Antipolis (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : NOVEL POLYMERS CONTAINING GRAFTED BIS(SULFONYL)IMIDE SODIUM OR LITHIUM SALTS, TO THE
METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND TO THE USES OF SAME AS ELECTROLYTES FOR BATTERIES.

(54) Titre : NOUVEAUX POLYMERES CONTENANT DES SELS DE LITHIUM OU DE SODIUM DE
BIS(SULFONYL)IMIDES GREFFES, LEURS PROCÉDES DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS COMME ELEC-
TROLYTES POUR BATTERIES

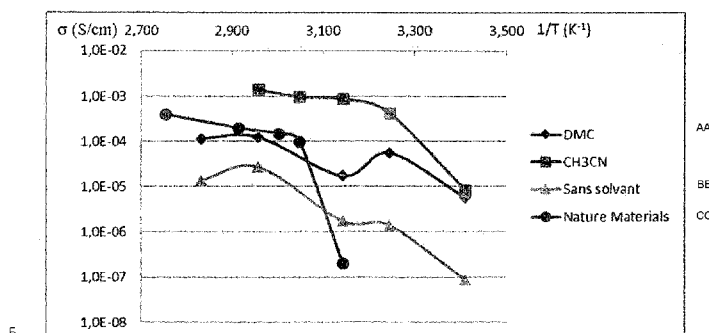


Figure 1

AA DMC
BB Solvent-free
CC Nature materials

(57) Abstract : The invention relates to novel polymers containing grafted sodium or lithium bis(sulfonyl)imides, to the methods for
the production thereof, and to the uses of same as electrolytes in batteries.

(57) Abrégé : L'invention concerne de nouveaux polymères contenant des bis (sulfonyl) imides de lithium ou de sodium greffés,
leurs procédés de préparation et leurs utilisations comme électrolytes. dans des batteries.

WO 2016/012670 A1

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

5

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

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

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

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

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

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

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

 Dans les batteries au lithium, les électrolytes
25 liquides à base d'un solvant organique, tel que le diméthylènegarbonate ou l'éthylènegarbonate, et d'un sel dissous, comme l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 ou le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, sont couramment utilisés. Cependant, elles
30 ne présentent pas les conditions optimales de sécurité liées à la manipulation d'un liquide corrosif et inflammable. De plus, ces systèmes présentent l'inconvénient de pouvoir former des dendrites lors des

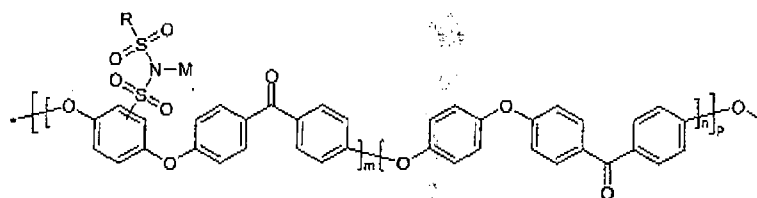
charges de la batterie ce qui peut provoquer un court circuit et la destruction de la batterie.

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

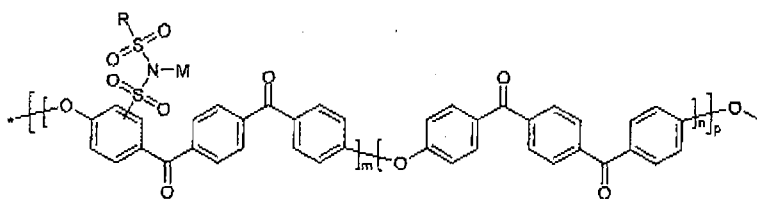
De plus, la technique de polymérisation pour préparer des polymères blocs est onéreuse comparée à d'autres techniques de polymérisation.

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

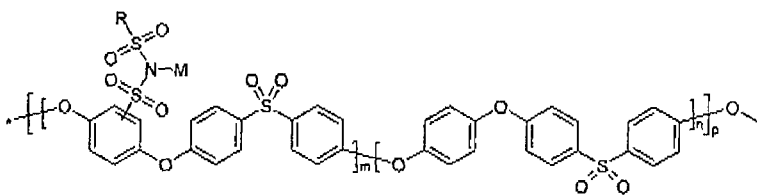
La présente invention concerne de nouveaux polymères
de formules I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI,
XII, XIII, XIV et XV utilisés comme électrolytes pour
10 batteries ou polymères conducteurs.



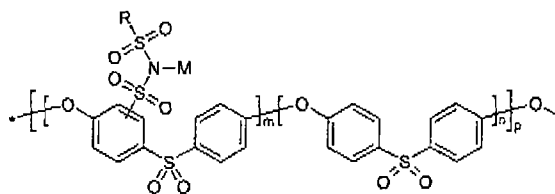
(I)



(II)

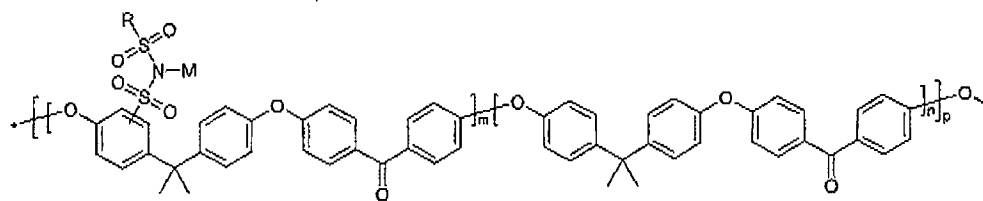


(III)

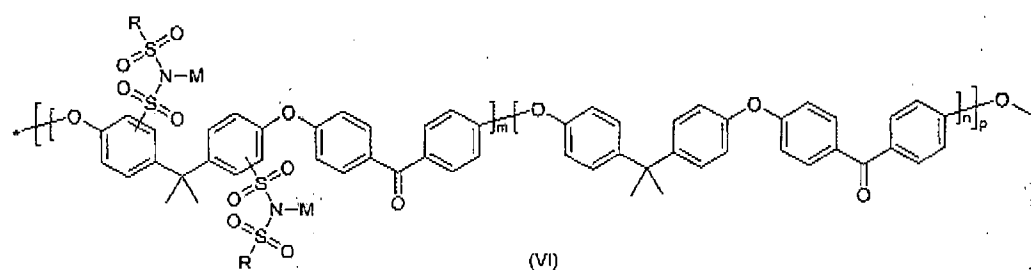


(IV)

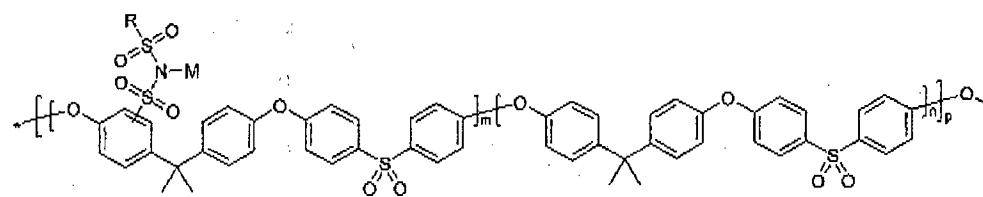
5



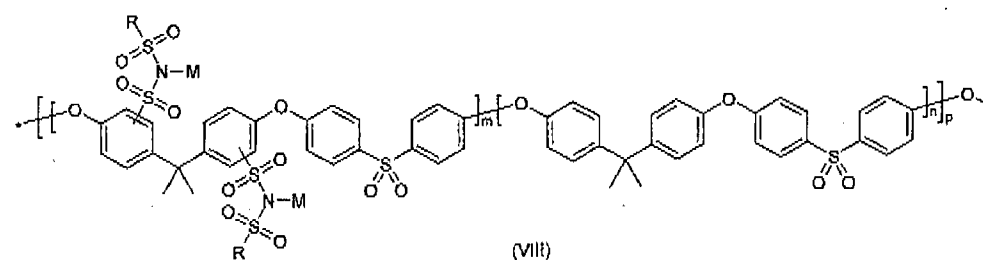
(V)



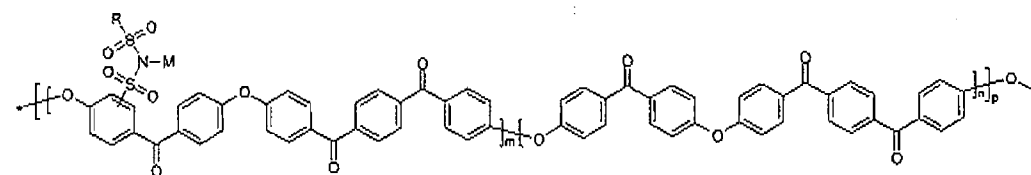
(VI)



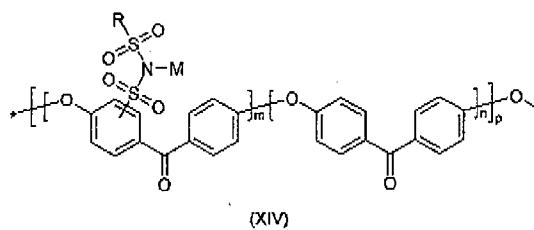
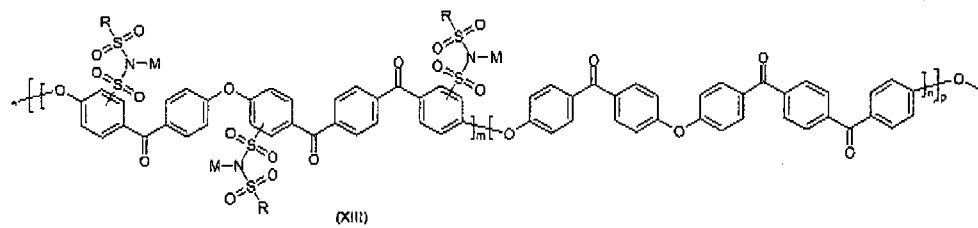
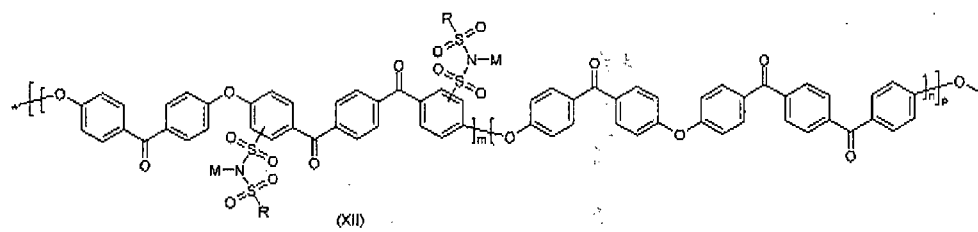
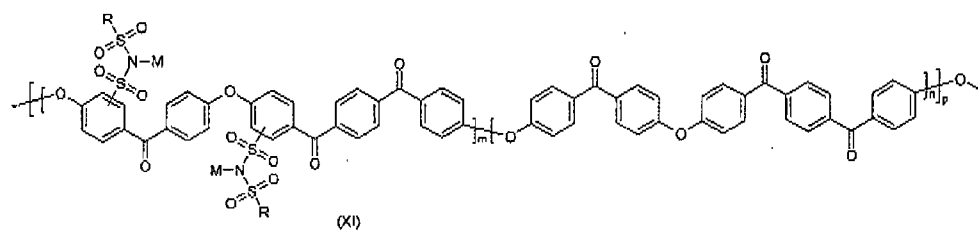
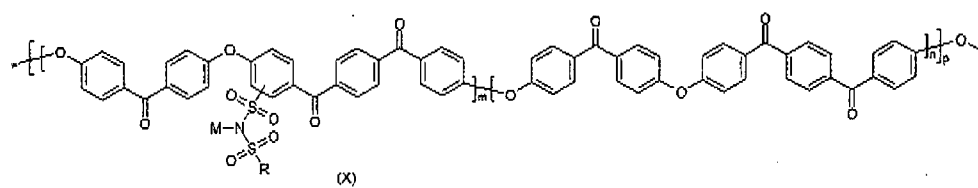
(VII)

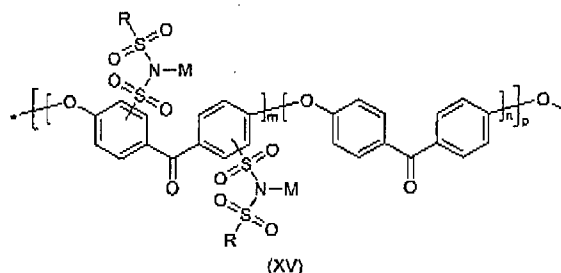


(VIII)



(IX)





dans lesquelles :

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

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

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

- M représente un atome de lithium ou de sodium

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

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

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

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

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

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

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

De manière très préférentielle, on choisira les polymères de formules I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV selon la revendication 1 dans lesquelles

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

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

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

L'invention concerne en outre des électrolytes formés des polymères précités, pour batteries, ainsi que des batteries comportant de tels électrolytes.

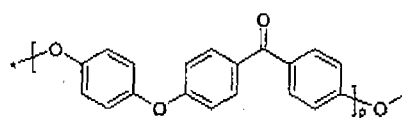
On notera que les polymères précités selon l'invention ne comportent pas de motifs sulfoniques -SO₃H. Ces motifs forment des fonctions acides dont la force, trop limitée, lie les cations et, notamment, les ions Lithium, de manière trop importante. Les motifs bis(sulfonyl)imides des polymères selon l'invention forment des fonctions acides dont la force, supérieure à celle des motifs sulfoniques, lie les cations et, notamment, les ions Lithium, de manière moins importante, facilitant ainsi leur migration au sein de l'électrolyte.

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

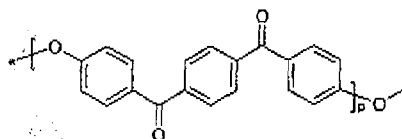
1) en réalisant dans une première étape la chlorosulfonation d'un polymère de formules XVI, XVII,

XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII par un mélange d'acide chlorosulfonique, de chlorure de thionyle et d'un formamide selon un mode opératoire optimisé.

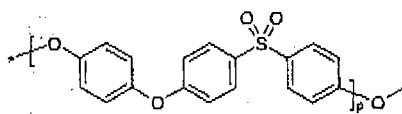
5



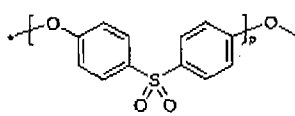
(XVI)



(XVII)

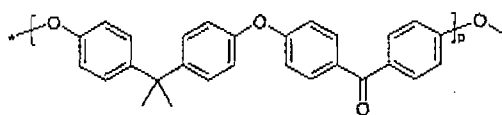


(XVIII)

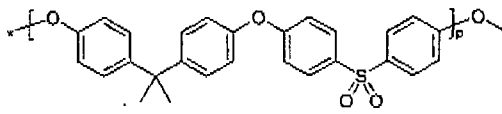


(XIX)

10

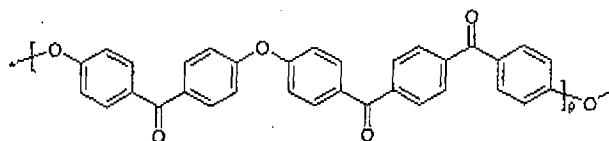


(XX)

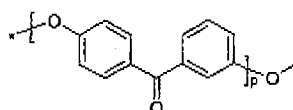


(XXI)

12



(XXII)

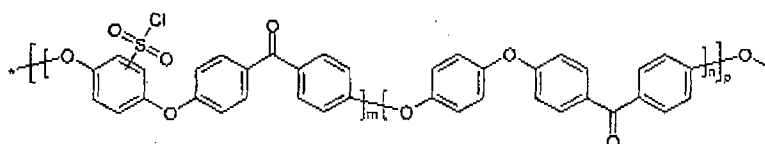


(XXIII)

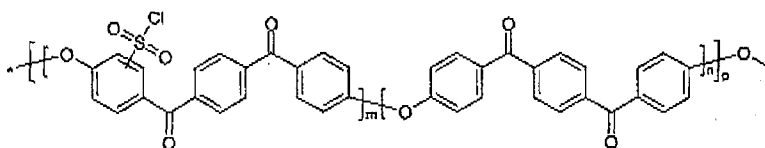
5 dans lesquelles

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

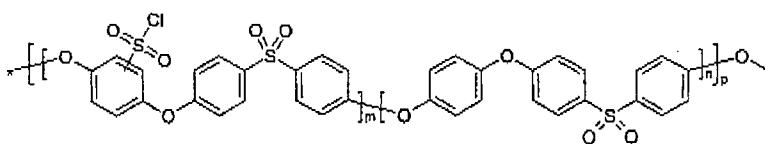
Pour obtenir les polymères de formules XXIV, XXV,
 10 XXVI, XVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV,
 XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII



(XXIV)

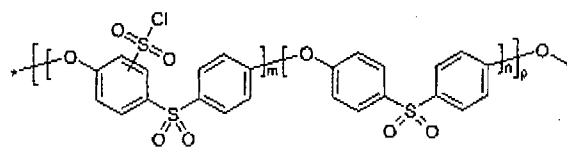


(XXV)

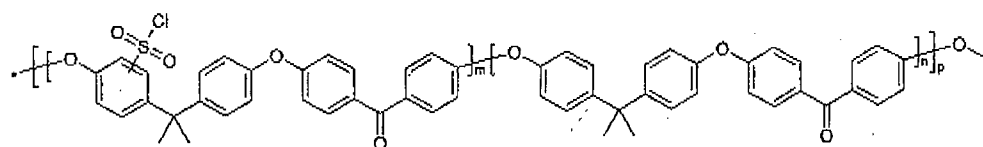


(XXVI)

15

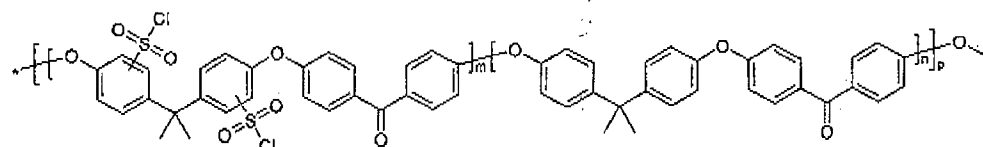


(XXVII)

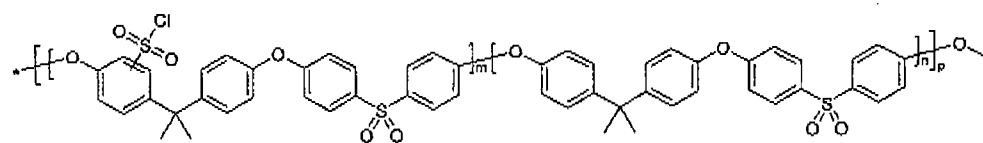


(XXVIII)

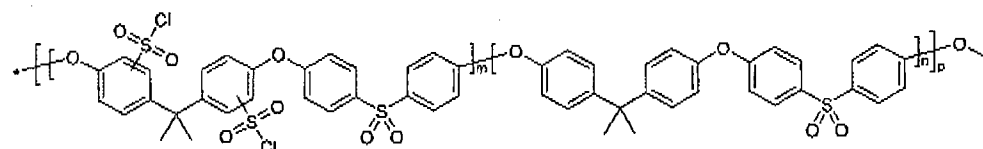
5



(XXIX)

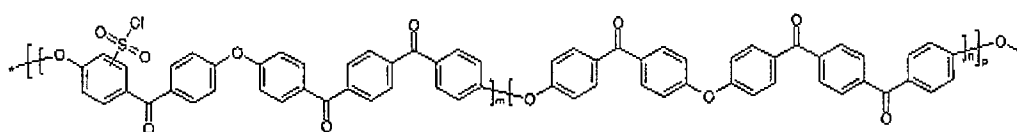


(XXX)

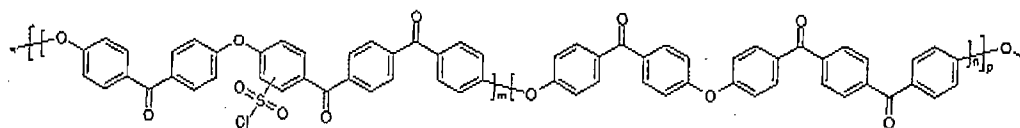


(XXXI)

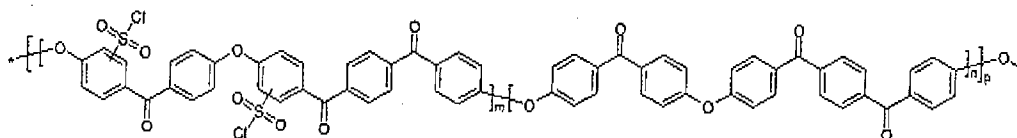
10



(XXXII)

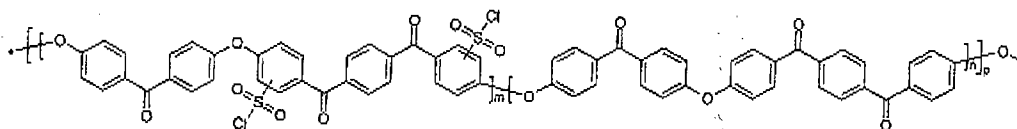


(XXXIII)

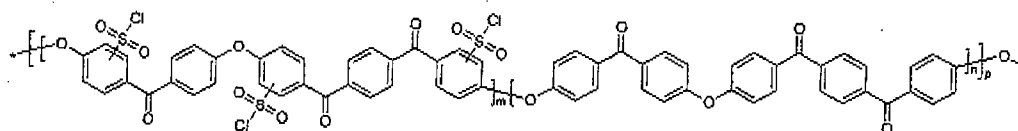


(XXXIV)

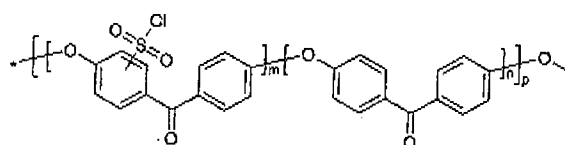
5



(XXXV)

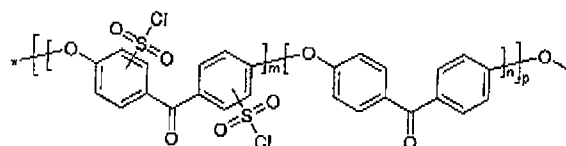


(XXXVI)



(XXXVII)

10.



(XXXVIII)

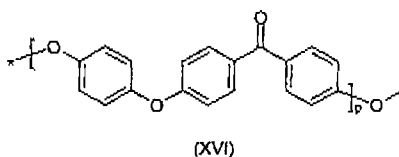
Dans lesquelles :

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

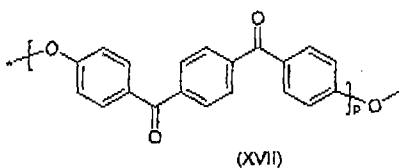
5 - n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif dioxoaryle non fonctionnalisé par un groupement chlorosulfoné. Ce pourcentage varie entre 0 et 50%, préférentiellement entre 0 et 10%,

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

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

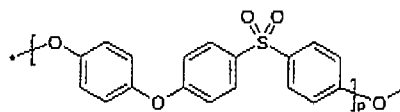


le polymère XVII est connu commercialement sous le nom de poly(éther cétone cétone) ou poly ether ketone ketone ou
20 PEKK



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

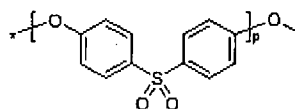
16



(XVIII)

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

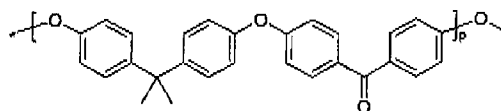
5



(XIX)

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

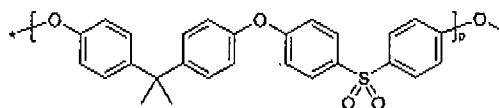
10



(XX)

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

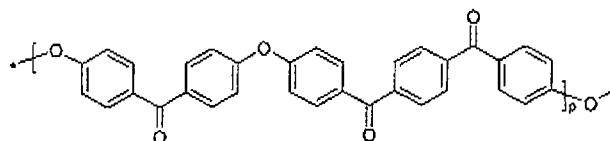
15



(XXI)

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

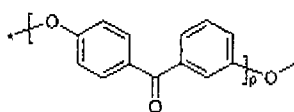
20



(XXII)

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

5



(XXIII)

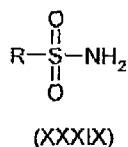
Cette liste de polymères n'est pas limitative, puisqu'il existe un grand nombre d'autres polymères commercialement disponibles ou pas dans les familles des poly(aryl éther cétone), poly(aryl éther sulfone). Selon l'invention, les polymères préférés en raison de leur grande disponibilité sont le PEEK,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

15 La chlorosulfonation est réalisée à une température comprise entre 0° et 80° C avec 1 à 10 équivalents d'acide chlorosulfonique, 1 à 30 équivalents de chlorure de thionyle, 1 à 10 équivalents d'un amide préférentiellement le *N,N*-diméthylformamide, avec ou sans solvant. Les solvants préférés selon l'invention sont le THF, le méthylTHF, le dichlorométhane, le dichloroéthane. La chlorosulfonation de certains polymères peut conduire à des mélanges de nombreux isomères. Cela est particulièrement vrai pour le polymère XXII ou PEKEKK.

20 Les polymères chlorosulfonés XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV et XXXVI sont donnés à titre d'exemple. D'autres isomères peuvent être formés durant la chlorosulfonation.

25

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



dans laquelle :

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

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

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

30 A titre d'exemple non limitatif de sulfonamides pouvant être utilisés dans l'invention, nous citerons le

méthanesulfonamide, 1'éthanesulfonamide, le
 propanesulfonamide, le butanesulfonamide, le 1-
 decanesulfonamide, le 1-dodecanesulfonamide, le (7,7-
 diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-
 5 yl)méthanesulfonamide, le ((1R)-7,7-diméthyl-2-
 oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthanesulfonamide, le (1S)-
 (7,7-diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-
 yl)méthanesulfonamide, cyclohexylméthanesulfonamide, ,
 le benzènesulfonamide, les toluènesulfonamide, les
 10 naphtalènesulfonamides, les
 trifluorobenzènesulfonamides, le 3,5-
 bis(trifluoro)benzenesulfonamide, le 2,5-
 bis(trifluorométhyl)benzènesulfonamide, 4-
 cyanobenzènesulfonamide 1,1,2,2,2-
 15 pentafluoroéthanesulfonamide, le
 nonafluorobutanesulfonamide, le
 pentafluorobenzènesulfonamide, 2,3,5,6-
 tétrafluorobenzènesulfonamide, 4-
 fluorobenzènesulfonamide, le 2,4-
 20 difluorobenzensulfonamide, 3,5-
 difluorobenzènesulfonamide, 2,3,4,5,6-
 pentafluorobenzènesulfonamide, 4-
 (trifluorométhyl)benzènesulfonamide, 3-
 (trifluorométhyl)benzènesulfonamide, 2-
 25 (trifluorométhyl)benzènesulfonamide, 4-
 methylbenzènesulfonamide, le 1-naphtalenesulfonamide, le
 2-naphtalènesulfonamide, le 3,5-
 difluorophenylmethanesulfonamide, le 4-
 fluorophenylmethanesulfonamide, le 3-
 30 trifluorométhylphenylmethanesulfonamide, le 4-
 trifluorométhylphenylmethanesulfonamide, le 2,5-
 dimethylphenylmethanesulfonamide, le 2-
 phénylethanesulfonamide, le 4-méthoxybenzènesulfonamide,

le 4-n-butylbenzènesulfonamide, le 4-t-butylbenzènesulfonamide, le 4-butoxybenzènesulfonamide, le 2-fluoro-5-(trifluorométhyl)benzènesulfonamide, le 4-éthylbenzènesulfonamide.

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

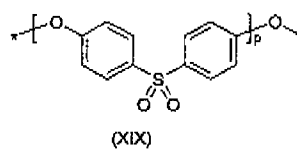
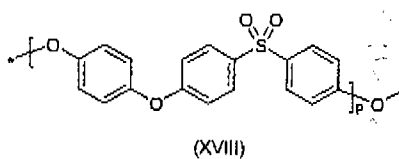
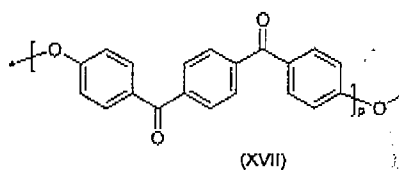
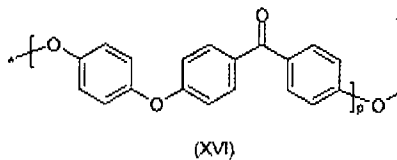
20 Les solvants utilisés pour la réaction de condensation du sulfonamide de formule XXXIX avec les polymères chlorosulfonés de formules XXIV, XXV, XXVI, XVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII sont des solvants aprotiques
25 polaires. Les solvants préférés sont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

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

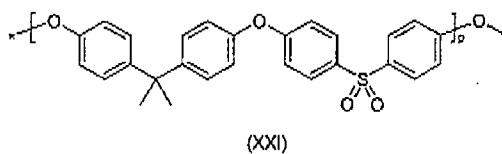
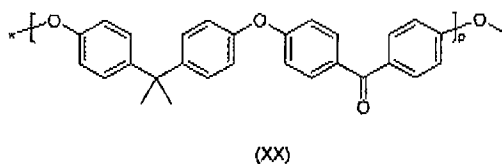
1) en réalisant dans une première étape la chlorosulfonation d'un polymère de formules XVI, XVII,

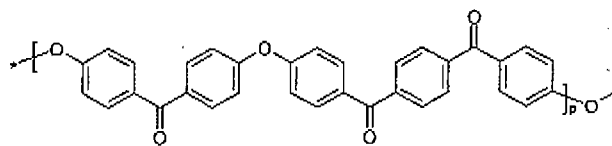
XVII, XIX, XX, XXI, XXII et XXIII par un mélange d'acide chlorosulfonique, de chlorure de thionyle et d'un formamide selon un mode opératoire optimisé.

5

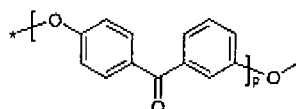


10





(XXII)

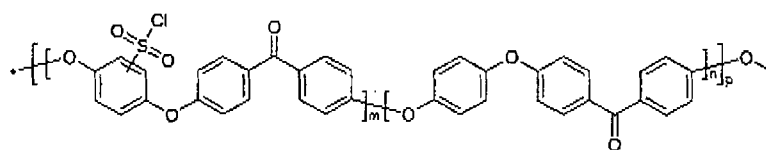


(XXIII)

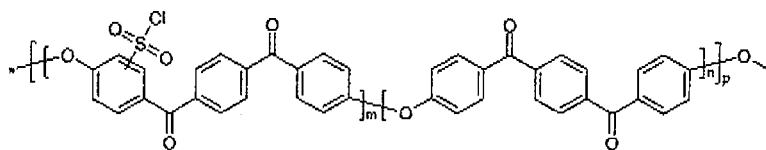
5 dans lesquelles

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

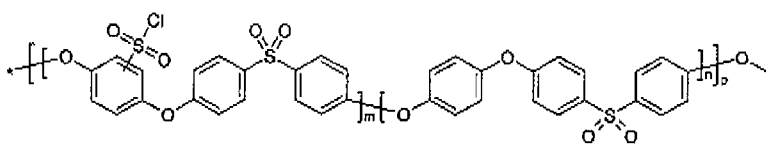
pour obtenir les polymères de formules XXIV, XXV,
 10 XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII,
 XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII



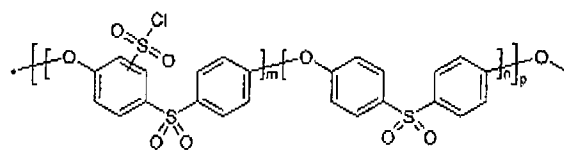
(XXIV)



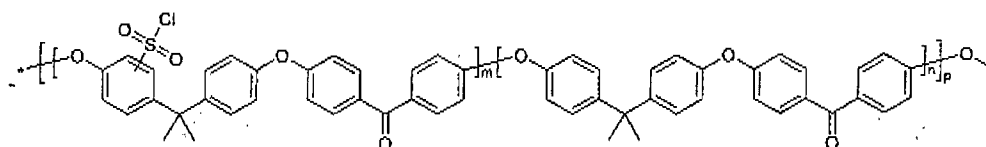
(XXV)



(XXVI)

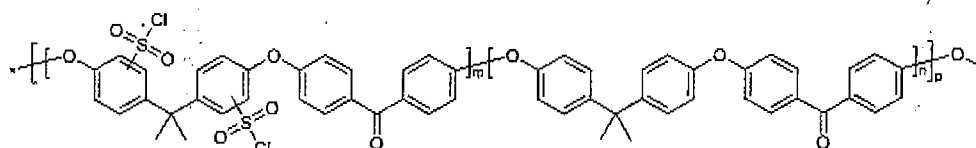


(XXVII)

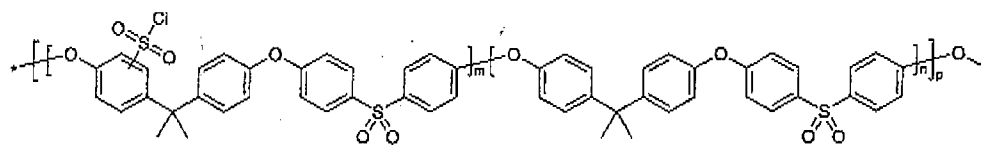


(XXVIII)

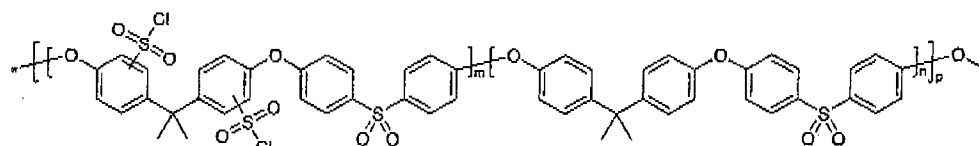
5



(XXIX)

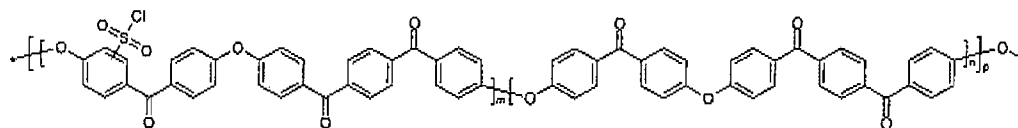


(XXX)

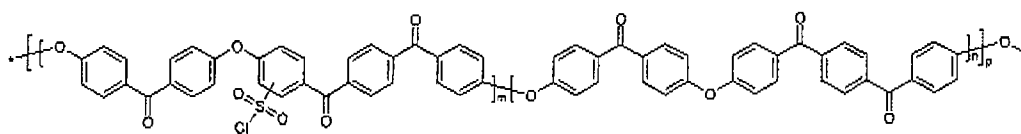


(XXXI)

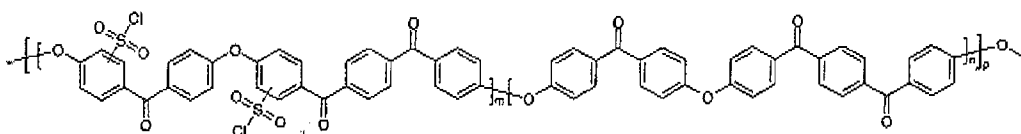
10



(XXXII)

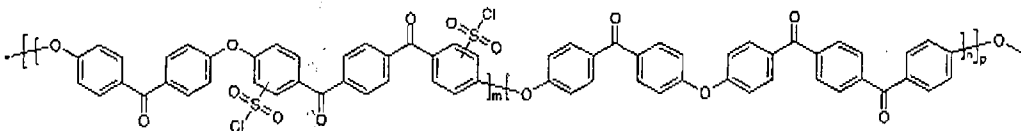


(XXXIII)

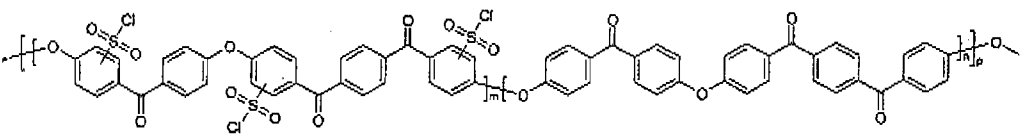


(XXXIV)

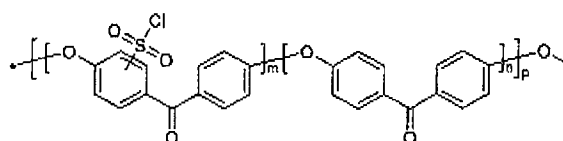
5



(XXXV)

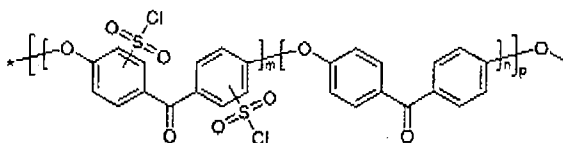


(XXXVI)



(XXXVII)

10



(XXXVIII)

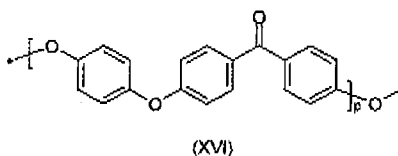
dans lesquelles :

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

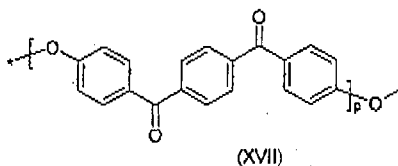
5 - n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif dioxoaryle non fonctionnalisé par un groupement chlorosulfoné. Ce pourcentage varie entre 0 et 50%, préférentiellement entre 0 et 10%,

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

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

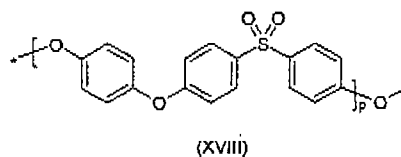


le polymère XVII est connu commercialement sous le nom de poly(éther cétone cétone) ou poly ether ketone ketone ou
20 PEKK



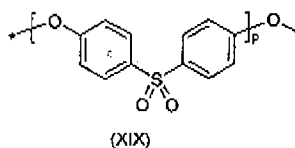
le polymère XVIII est connu commercialement sous le nom
25 de poly(ether ether sulfone) ou PEES

26



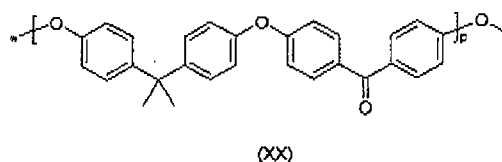
le polymère XIX est connu commercialement sous le nom de
poly(ether sulfone) ou PES

5



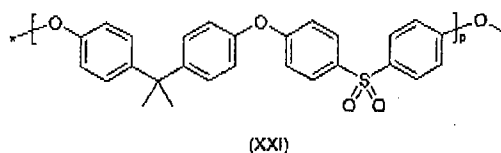
le polymère XX fait partie de la famille des poly(arène
éther cétone) et est connu commercialement sous le nom de
poly(bisphénol A PAEK)

10



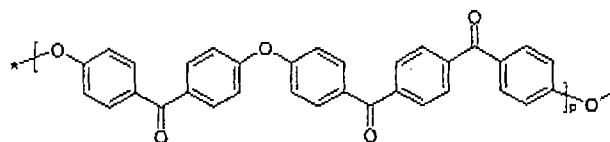
le polymère XXI fait partie de la famille des poly(arène
éther sulfone) et est connu commercialement sous le nom
de poly(bisphénol A PAES)

15



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

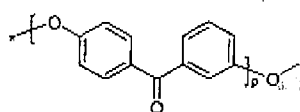
20



(XXII)

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

5



(XXIII)

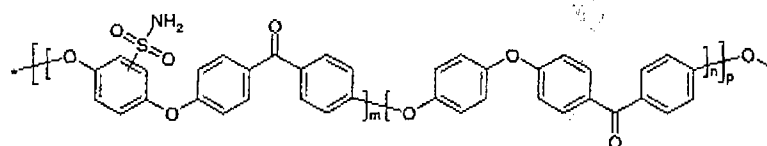
Cette liste de polymères n'est pas limitative puisqu'il existe un grand nombre d'autres polymères commercialement disponibles ou pas dans les familles des poly(aryl éther cétone), poly(aryl éther sulfone). Selon l'invention, les polymères préférés en raison de leur grande disponibilité sont le PEEK,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

15 La chlorosulfonation est réalisée à une température comprise entre 0° et 80° C. Par rapport aux motifs oxoaryles ou dioxoryles à chlorosulfoner, on introduit avec 1 à 10 équivalents d'acide chlorosulfonique, 1 à 30 équivalents de chlorure de thionyle, 1 à 10 équivalents d'un amide préférentiellement le *N,N*-diméthylformamide, 20 avec ou sans un solvant. Les solvants préférés selon l'invention sont le THF, le méthylTHF, le dichlorométhane, le dichloroéthane. La chlorosulfonation de certains polymères peut conduire à des mélanges de nombreux isomères. Cela est particulièrement vrai pour le polymère XXII ou PEKEKK. Les polymères chlorosulfonés 25 XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV et XXXVI sont donnés à

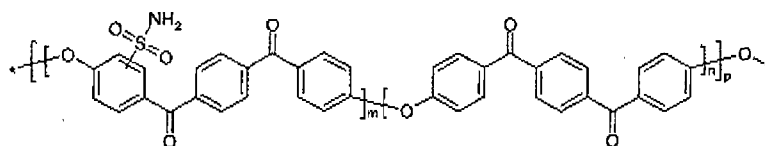
titre d'exemple. D'autres isomères peuvent être formés durant la chlorosulfonation.

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

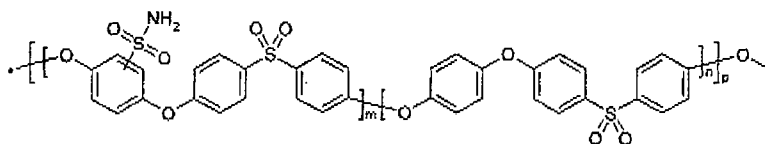
10



(XL)

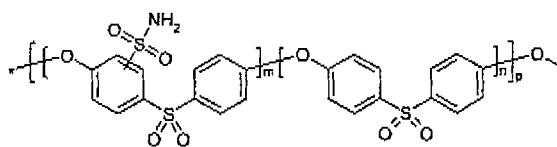


(XLI)

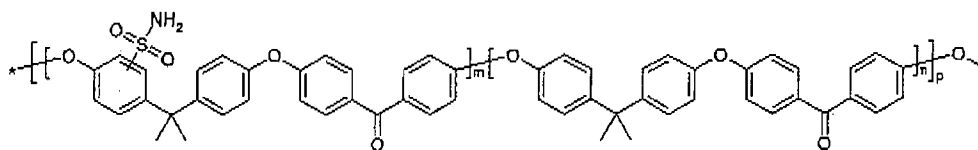


(XLII)

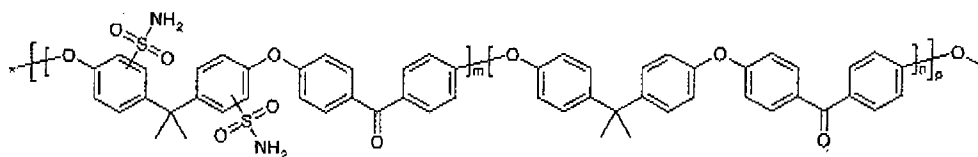
15



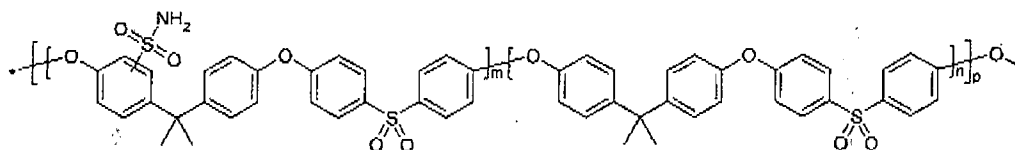
(XLIII)



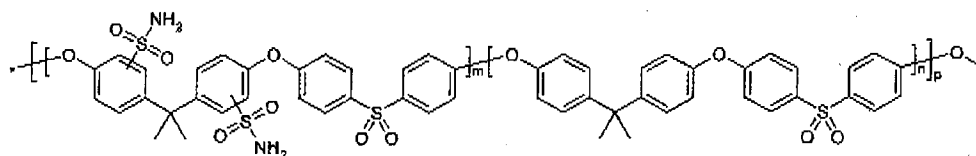
(XLIV)



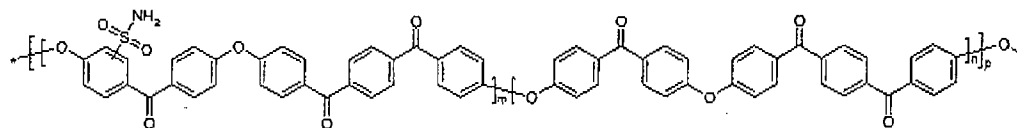
(XLV)



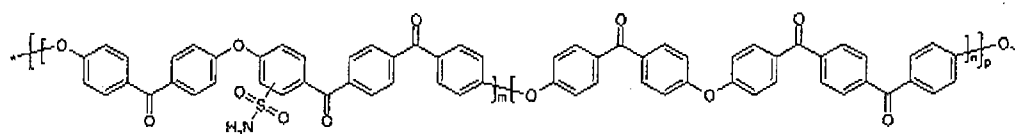
(XLVI)



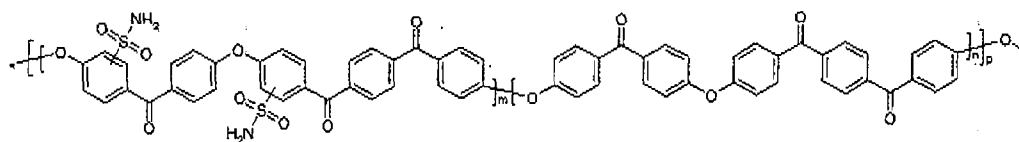
(XLVII)



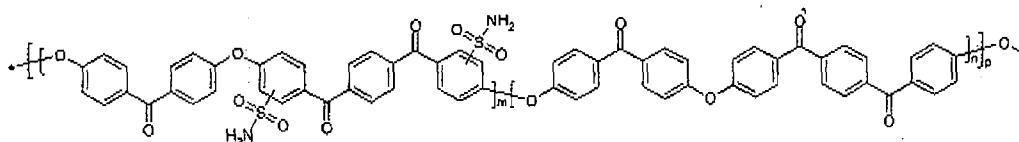
(XLVIII)



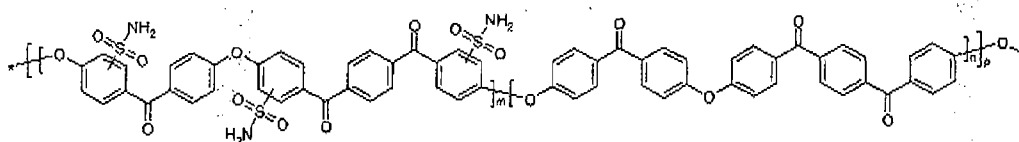
(XLIX)



(L)

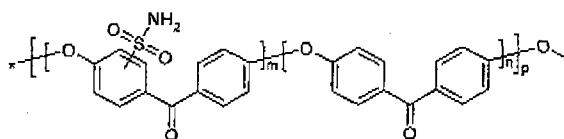


(LI)

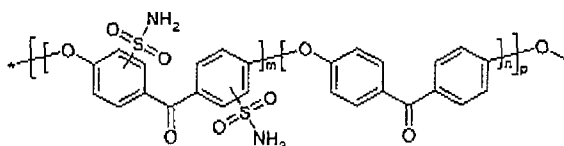


(LII)

5



(LIII)



(LIV)

10

dans lesquelles :

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

- n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle non fonctionnalisé

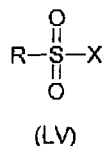
par une fonction sulfonamide. Ce pourcentage varie entre 0 et 50%,

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

Pour réaliser cette réaction avec l'ammoniac, les polymères sont solubilisés dans un solvant tel qu'un éther, un halogénoalcane, un aromatique. L'ammoniac est introduit sous forme de gaz ou de solution dans un 10 solvant de type éther, un halogénoalcane, un aromatique. Les solvants préférés sont le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le THF, le méthylTHF, le diisopropyl éther, le diéthyl éther, l'anisole, le méthanol, le dioxane, l'isopropanol. L'amination des polymères avec 15 l'ammoniac est réalisée à une température comprise entre -20 et 60 °C. Par rapport au nombre de fonction chlorosulfonyle du polymère de formules XXIV, XXV, XXVI, XVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII, on introduit 2 à 12 équivalents 20 d'ammoniac, préférentiellement 2 à 5 équivalents d'ammoniac. Les essais sont effectués à une température comprise entre -20°C et 60°C, de manière préférentielle entre 0 et 30 °C.

Les polymères de formules XL, XLI, XLII, XLIII, 25 XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII et LIV sont des intermédiaires nouveaux.

3) dans un troisième temps, on fait réagir sur les polymères de formules XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII et LIV, un 30 halogénure de sulfonyle de formule LV,



dans laquelle :

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

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

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

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

De manière préférentielle, on choisira comme groupement R de l'halogénure de sulfonyle (LV) un groupement alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un motif cycloalkyle, aryle ; un groupement cycloalkyle ; un groupement perfluoro- ou polyfluoroalkyle éventuellement substitué par des groupes aromatiques ; un groupement

aryle ou polyarylique éventuellement substitué par des chaînes alkyles, cycloalkyles, polyfluoro- ou perfluoroalkyles, par des fonctions alcoxy, nitriles, des fonctions alkylsulfonyle, par un ou des atomes de fluor.

- 5 De manière très préférentielle, l'halogénure est choisi parmi les chlorures, bromures et fluorures de méthyle, éthyle, propyle, cyclopropyle, butyle, 1-décyle, 1-dodécyle, 1-hexanadécyl, 1-octyldécyle, (7,7-diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthyle, ((1R)-7,7-
- 10 diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthyle, (1S)-(7,7-diméthyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-yl)méthyle, cyclohexyleméthyle, trifluorométhyle, phényle, tolyle, naphthyle, 4-trifluorométhylphényle, 3,5-bis(trifluorométhyl)phényle, trifluorophényle, 4-
- 15 cyanophényle, 1,1,2,2,2-pentafluoroéthanyle, nonafluorobutyle, pentafluorophényle, 2,3,5,6-tétrafluorophényle, 4-fluorophényle, 2,4-difluorophényle, 3,5-difluorophényle, 2,3,4,5,6-pentafluorophényle, 4-(trifluorométhyl)phényle, 3-(trifluorométhyl)phényle, 2-
- 20 (trifluorométhyl)phényle, 4-méthylphényle, 1-naphthyle, le 2-naphthyle, 3,5-difluorobenzyle, 4-fluorobenzyle, 3-trifluorométhylbenzyle, 4-trifluorométhylbenzyle, 2,5-diméthylbenzyle, 2-phényléthyle, 4-méthoxyphényle, 4-n-butylphényle, 4-t-butylphényle, 4-butoxyphényle, 2-
- 25 fluoro-5-(trifluorométhyl)phényle, 4-éthylphényle

Les bases lithiées ou sodées sont choisies préférentiellement parmi la lithine, la soude, le méthylate de lithium, le méthylate de sodium, l'éthylate de lithium, l'éthylate de sodium, l'isopropylate de

30 lithium, l'isopropylate de sodium, le tertibutylate de lithium, le tertibutylate de sodium, l'hydrure de lithium, l'hydrure de sodium, le n-butyllithium, le n-butylnatrium, le s-butyllithium, le diisopropylamidure de

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

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

A titre d'exemple non limitatif d'agents de
sulfonylation pouvant être utilisés dans l'invention,
nous citerons le chlorure de 4-biphénylsulfonyl, 4-
chlorobenzènesulfonyl, le chlorure de méthanesulfonyl,
15 le chlorure d'éthanesulfonyl, le chlorure de 3-
fluorobenzènesulfonyl, le chlorure de 4-fluorosulfonyl,
le chlorure de 4-butylbenzènesulfonyl, le chlorure de 2-
naphtalènesulfonyl, le chlorure de
trifluorométhanesulfonyl, le chlorure de 2,3,5,6-
20 tétrafluorobenzènesulfonyl, le chlorure de 4-
fluorobenzènesulfonyl, le chlorure de 3,5-
difluorobenzènesulfonyl, le chlorure de 2,3,4,5,6-
pentafluorobenzènesulfonyl, le chlorure de 4-
cyanobenzènesulfonyl, le chlorure de 4-
25 nitrobenzènesulfonyl, le chlorure de 4-
(trifluorométhyl)benzènesulfonyl, le chlorure de 3-
(trifluorométhyl)benzènesulfonyl, le chlorure de 2-
(trifluorométhyl)benzènesulfonyl, le fluorure de
trifluorométhanesulfonyl, le fluorure de
30 pentaéthanesulfonyl, le fluorure de
nonafluorobutanesulfonyl, le bromure de
méthanesulfonyl, l'anhydride triflique, l'anhydride

méthanesulfonique, le bromure de 4-méthylbenzènesulfonyle.

Toutes les réactions sont réalisées préférentiellement avec des solvants anhydres, de
5 préférence fraîchement distillés, et sous atmosphère inerte et anhydre. On entend par atmosphère anhydre une atmosphère sous courant d'azote ou d'argon.

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

De manière surprenante et inattendue, il a été constaté que les polymères de formules I , II, III, IV,
15 V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV étaient particulièrement filmogènes ce qui est un net avantage pour l'application visée. Ils peuvent être utilisés pour former des films d'une épaisseur comprise entre 10 µm et 200 µm, qui présentent une bonne résistance mécanique. En
20 pratique, ces films peuvent être manipulés par un opérateur sans être déchirés. On notera que les polymères I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV ne sont pas réticulés dans les films obtenus. Ces polymères selon l'invention sont en effet
25 suffisamment rigides pour l'obtention de films mécaniquement résistants sans réticulation. Les films sont préparés dans des solvants anhydres, de préférence le DMSO.

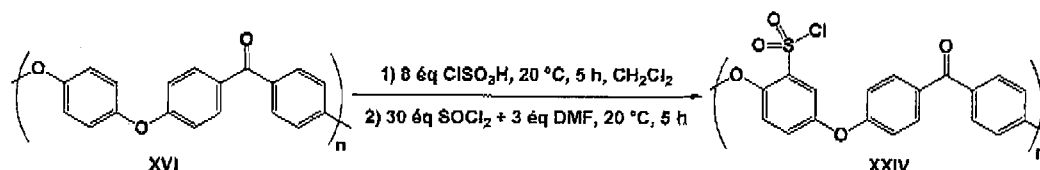
Ainsi, des films des polymères de formules I , II,
30 III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV peuvent être facilement obtenus par évaporation d'une solution de polymère déposée sur une surface d'un matériau tel que du verre, du téflon, du plastique.

L'évaporation est réalisée à une température comprise entre 20 et 80°C. L'évaporation du solvant est réalisée par chauffage, par balayage d'un gaz inerte ou par mise sous pression réduite.

5 Les films des polymères de formules I , II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV sont de très bons électrolytes. Les conductivités obtenues sont comprises entre 10^{-8} et 2×10^{-3} S/cm en milieu solvant et sans solvant. Les films des polymères
 10 de formules I , II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV se caractérisent par une très grande plage d'utilisation au niveau des températures allant de 20 à 100 °C. On notera que les polymères selon l'invention ne présentent pas de motifs
 15 polyoxyéthylèneglycol. Or, il est connu que ces motifs sont un facteur favorable à la conductivité des ions lithium, et il n'était pas évident, qu'avec des polymères ne contenant pas de motifs polyoxyéthylèneglycols, ni d'ailleurs, nécessairement, de fluor, des conductivités
 20 aussi importantes puissent être obtenues.

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

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



30 Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on pèse directement 1,0 g de PEEK (XVI), puis on ajoute 160 mL de dichlorométhane distillé de

manière à avoir une concentration molaire en PEEK (XVI) de 0,022 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

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

On introduit ensuite le chlorure de thionyle (12,29 g, 30 équivalents par rapport au nombre d'unités
15 polymériques du PEEK (XVI)) à l'aide d'une seringue (7,50 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Puis on ajoute le *N,N*-diméthylformamide (0,76 g, 3 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEEK (XVI)) à l'aide d'une seringue (0,81 mL) en prenant soin
20 de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est de nouveau agité à 20 °C pendant 5 h, puis on ajoute 40 mL de THF distillé. En fin de réaction, on observe une solution orange.

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

Le spectre RMN ^1H réalisé dans le DMSO- D_6 (^1H NMR
30 (200 MHz) δ 7,92 - 7,69 (m, 4H), 7,50 (d, J = 2,7 Hz, 1H), 7,36 - 6,83 (m, 6H)) confirme la structure attendue. L'intégration du pic à 7,50 ppm en RMN ^1H nous permet de connaître le taux de chlorosulfonation du PEEK (XVI). Le

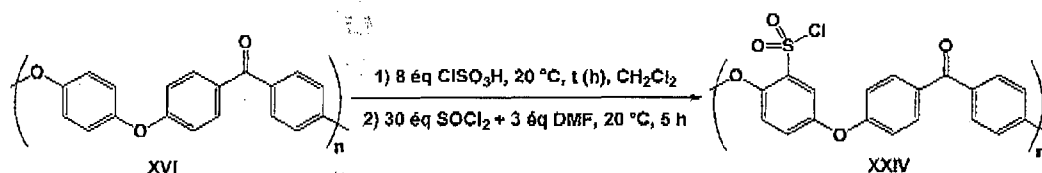
taux de chlorosulfonation des motifs di-oxoaryle est de 100%.

Le rendement pondéral en polymère PEEKSO₂Cl (XXIV) est de 98% par rapport au PEEK (XVI) engagé.

5

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

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

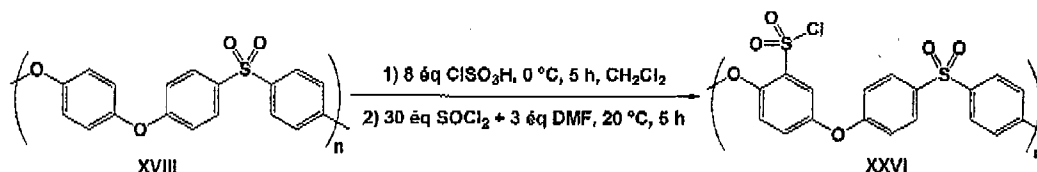


Les différences avec le protocole décrit dans l'exemple 1 sont :

- 15
- la masse de PEEK de départ
 - le temps de réaction de la première étape

Exemple	m _{PEEK} (g)	t (h)	Taux de fonctionnalisation (%)	Rendement massique (%)
2	1	3	22	9
3	2	4	81	93
4	3	5	92	97
5	5	15	96	96
6	10	15	99	96

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



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

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

On introduit ensuite le chlorure de thionyle (10,93 g, 30 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEES (XVIII)) à l'aide d'une seringue (6,6 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Puis on ajoute le *N,N*-diméthylformamide (0,76 g, 3 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEES (XVIII)) à l'aide d'une seringue (0,68 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est de nouveau agité à 20 °C pendant 5 h, puis on ajoute 15 mL de CH₂Cl₂ distillé. En fin de réaction, on observe une solution brune.

La solution brune est précipitée dans du propan-2-ol (250 mL), un précipité blanc se forme. Le solide est

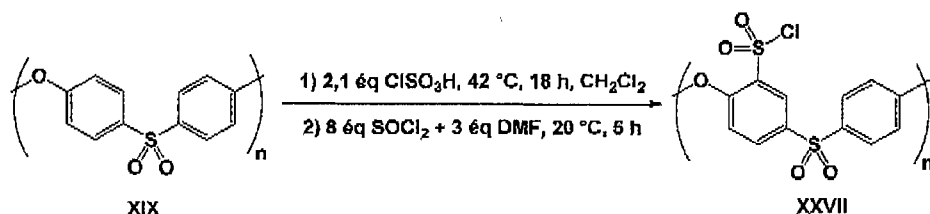
filtré, puis lavé avec 2 fois 50 mL de propan-2-ol et 2 fois 50 mL d'acétonitrile, puis séché pendant une nuit sous vide (1.10^{-2} mbar).

Le spectre RMN ^1H réalisé dans le DMSO- D_6 (^1H NMR
5 (200 MHz) δ 7,91 (ddd, $J = 18,6, 8,8, 2,9$ Hz, 4H), 7,44 (s, 1H), 7,18 (d, $J = 7,2$ Hz, 4H), 6,99 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H) confirme la structure attendue.

L'intégration du pic à 7,44 ppm en RMN ^1H nous permet de connaître le taux de chlorosulfonation du PEES
10 (XVIII). Le taux de chlorosulfonation des motifs dioxoaryle est de 100%.

Le rendement pondéral en polymère PEESO $_2$ Cl (XXVI) est de 93 % par rapport au PEES (XVIII) engagé.

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



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

L'acide chlorosulfonique (0,527 g, 2,1 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PES (XIX)) est introduit à l'aide d'une seringue (0,30 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange

réactionnel est agité à 42 °C pendant 18 h. En fin de réaction, on observe la formation d'un composé visqueux jaune. Le surnageant est éliminé en prenant soin de manipuler sous flux d'azote.

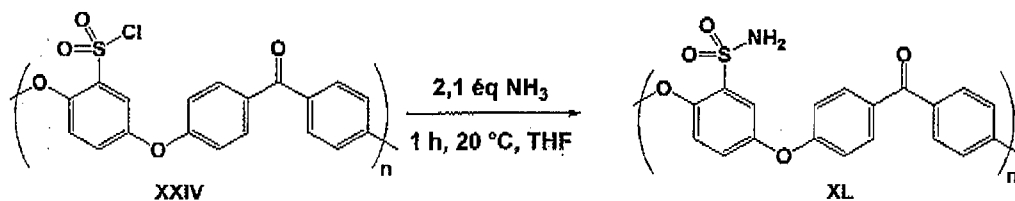
5 On introduit ensuite le chlorure de thionyle (2,03 g, 8 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PES (XIX)) à l'aide d'une seringue (1,24 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Puis on ajoute le *N,N*-diméthylformamide (0,47 g, 3 équivalents
10 par rapport au nombre d'unités polymériques du PES (XIX)) à l'aide d'une seringue (0,50 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est de nouveau agité à 20 °C pendant 5 h, puis on ajoute 15 mL de CH₂Cl₂ distillé. En fin de réaction, on n'observe
15 une solution jaune.

La solution jaune est précipitée dans du propan-2-ol (80 mL), un précipité blanc se forme. Le solide est filtré, puis lavé avec 2 fois 20 mL de propan-2-ol et 3 fois 20 mL d'acétonitrile, puis séché pendant une nuit
20 sous vide ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Le spectre RMN ¹H réalisé dans DMSO-D₆ (¹H NMR (200 MHz) δ 8,29 (s, 1H), 7,92 (s, 3H), 7,19 (s, 3H)) confirme la structure attendue. L'intégration du pic à 8,29 ppm en RMN ¹H nous permet de connaître le taux de
25 chlorosulfonation du PES (XIX). Le taux de chlorosulfonation des motifs oxoaryle est de 100%.

Le rendement pondéral en polymère PESSO₂Cl (XXVII) est de 98% par rapport au PES (XIX) engagé.

30 **Exemple 9 -Préparation du polymère XL : PEEKSO₂NH₂**



Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,300 g de PEEKSO₂Cl (XXIV) préparé selon l'exemple 1, dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEEKSO₂Cl (XXIV) de 0,078 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

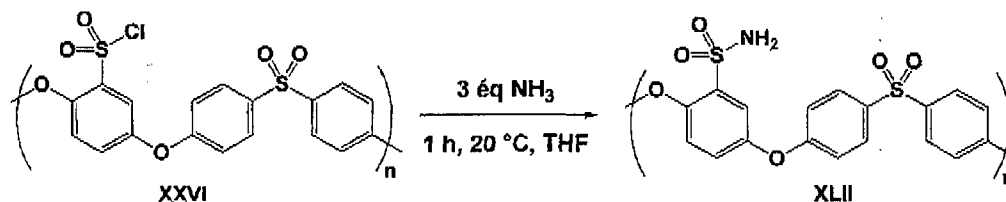
Cette solution est ajoutée lentement sur une solution d'ammoniac (4,2 mL, [C] = 0,5 M dans le THF, 2,1 équivalents par rapport au PEEKSO₂Cl (XXIV)) dans 10 mL de tétrahydrofurane à 0 °C, puis retour à 20 °C. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pendant 1 h. En fin de réaction, on observe la formation d'un précipité blanc.

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

Le spectre RMN ¹H réalisé dans le DMSO-D₆ (¹H NMR (200 MHz) δ 8,07 - 7,90 (m, 4H), 7,65 - 7,29 (m, 5H), 7,29 - 7,13 (m, 4H)) confirme la structure attendue.

Le rendement pondéral en polymère PEEKSO₂NH₂ (XL) est de 96% par rapport au polymère PEEKSO₂Cl (XXIV) engagé.

Exemple 10 -Préparation du polymère XLII : PEESSO₂NH₂



Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,300 g de PEESO₂Cl (XXVI) préparé selon l'exemple 7, dans 17 mL de tétrahydrofurane distillé et 3 mL de *N,N*-diméthylformamide de manière à avoir une concentration molaire en PEESO₂Cl (XXVI) de 0,035 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

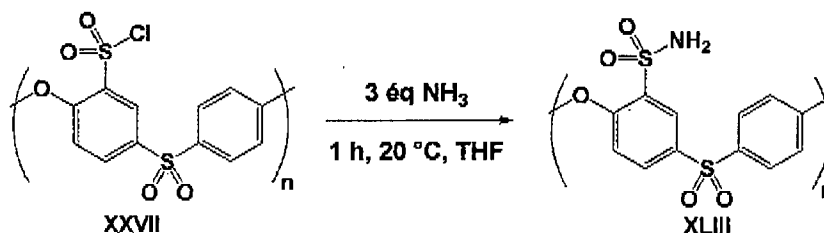
Cette solution est ajoutée lentement sur une solution d'ammoniac (8,7 mL, [C] = 0,5 M dans le THF, 3 équivalents par rapport au PEESO₂Cl (XXVI)) dans 10 mL de tétrahydrofurane à 0 °C, puis retour à 20 °C. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pendant 1 h. En fin de réaction, on observe une solution laiteuse.

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

Le spectre RMN 1H réalisé dans le DMSO-D6 ¹H NMR (200 MHz) δ 7,98 (dd, *J* = 8,7, 4,2 Hz, 4H), 7,63 – 7,30 (m, 5H), 7,21 (dd, *J* = 8,4, 4,7 Hz, 4H) confirme la structure attendue.

Le rendement pondéral en polymère PEESO₂NH₂ (XLII) est de 92 % par rapport au polymère PEESO₂Cl (XXVI) engagé.

Exemple 11 -Préparation du polymère XLIII : PESSO₂NH₂



Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,300 g de PESSO_2Cl (XXVII) préparé selon l'exemple 8, dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PESSO_2Cl (XXVII) de 0,091 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

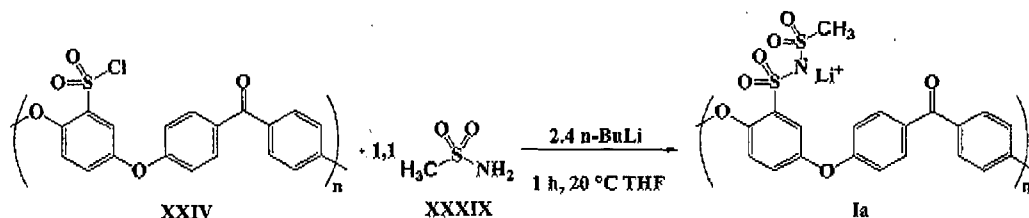
Cette solution est ajoutée lentement sur une solution d'ammoniac (10 mL, $[\text{C}] = 0,5 \text{ M}$ dans le THF, 3 équivalents par rapport au PESSO_2Cl (XXVII)) dans 10 mL de tétrahydrofurane à 0°C , puis retour à 20°C . Le mélange réactionnel est agité à 20°C pendant 1 h. En fin de réaction, on observe la formation d'un précipité blanc.

Le mélange réactionnel est filtré et le solide est lavé avec 2 fois 10 mL de tétrahydrofurane. Le solvant du filtrat est évaporé à l'évaporateur rotatif, puis le produit obtenu est séché pendant une nuit sous vide ($1 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$).

Le spectre RMN ^1H réalisé dans le $\text{DMSO}-d_6$ (^1H NMR (200 MHz) δ 7,79 (s, 3H), 7,58 (s, 1H), 7,50 – 7,35 (m, 1H), 7,33 – 7,02 (m, 4H)) confirme la structure attendue.

Le rendement pondéral en $\text{PESSO}_2\text{NH}_2$ (XLIII) est de 98% par rapport au PESSO_2Cl (XXVII) engagé.

Exemple 12 -Préparation du polymère Ia avec $\text{R}=\text{CH}_3$ et $\text{M}=\text{Li}$



Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,200 g de PEEKSO₂Cl (XXIV) préparé selon l'exemple 1, dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEEKSO₂Cl (XXIV) de 0,052 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on introduit successivement 0,054 g de méthanesulfonamide (CH₃SO₂NH₂ (XXXIX), 1,1 équivalents par rapport au nombre de motif SO₂Cl), 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en CH₃SO₂NH₂ (XXXIX) de 0,057 M et 0,62 mL de *n*-BuLi ([C] = 2 M dans l'hexane, 2,4 équivalents par rapport au PEEKSO₂Cl (XXIV)) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pendant 15 min. On introduit ensuite la solution de PEEKSO₂Cl (XXIV) préalablement préparé à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 20 °C pendant 1 h. En fin de réaction, on observe un précipité blanc.

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

Le spectre RMN ^1H réalisé dans le DMSO- D_6 (^1H NMR (200 MHz) δ 7,97 - 7,64 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,34 - 6,91 (m, 6H), 2,46 (s, 3H)) confirme la structure attendue.

- 5 Le spectre RMN du ^1H montre qu'il y a un groupement méthylsulfonamide par rapport au motif dioxoaryle à 2,46 ppm.

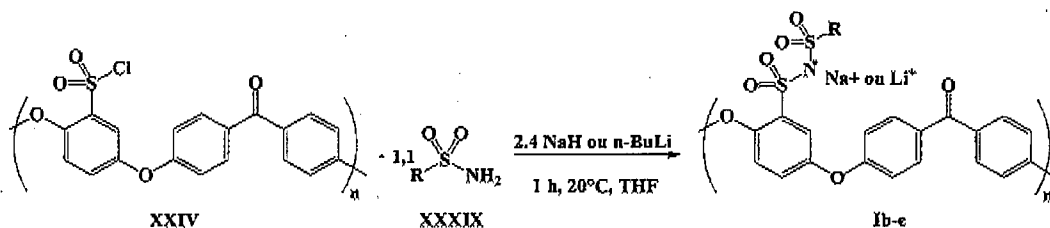
Le rendement pondéral en $\text{PEEKSO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CH}_3$ (Ia) est de 97% par rapport au PEEKSO_2Cl (XXIV) engagé.

10

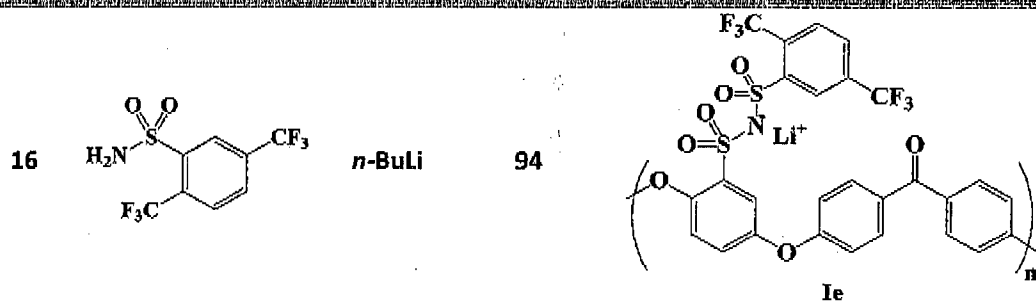
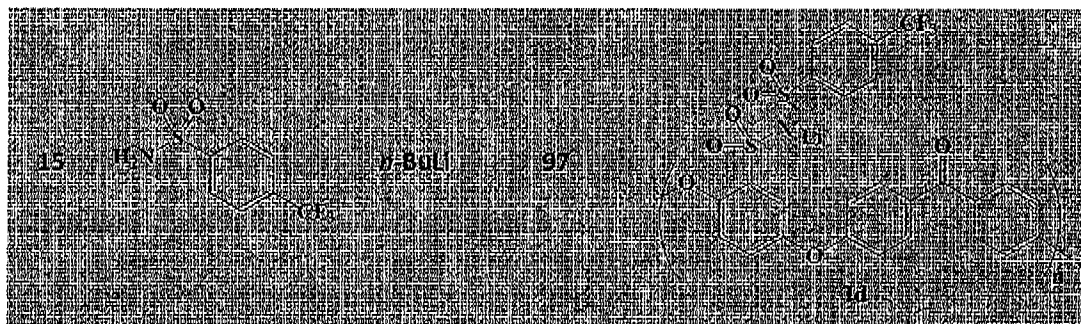
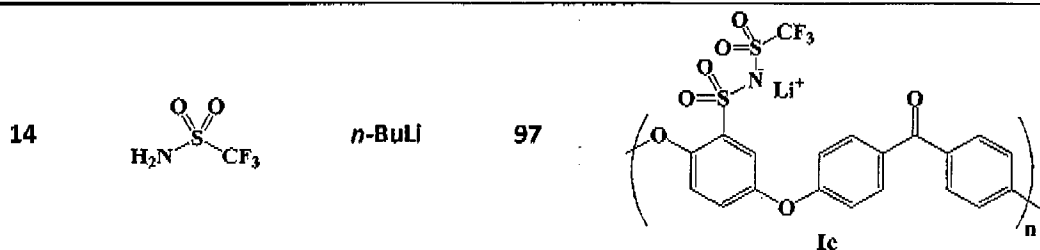
Exemples 13 à 16 - Préparation des polymères Ib - Ie avec différentes sulfonamides

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

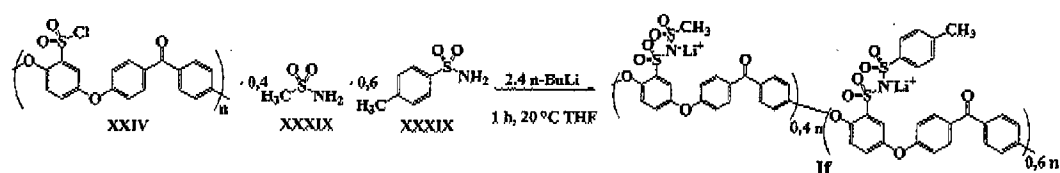
15



Exemple	Sulfonamides	Bases	Rendement (%)	Produits
13		NaH	98	



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



5

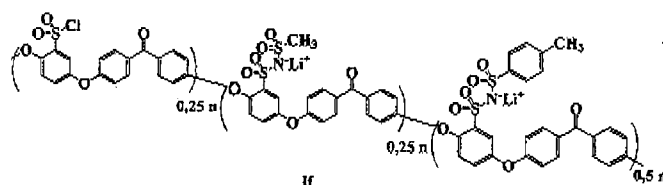
Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,200 g de PEEKSO₂Cl (XXIV) préparé selon l'exemple 1, dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEEKSO₂Cl (XXIV) de 0,052 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

10

Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on introduit successivement 0,0197 g de méthanesulfonamide ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ (XXXIX), 0,4 équivalents par rapport au nombre de motif SO_2Cl), 0,0531 g de p-toluènesulfonamide ($\text{CH}_3\text{PhSO}_2\text{NH}_2$ (XXXIX), 0,6 équivalents par rapport au nombre de motif SO_2Cl), 10 mL de tétrahydrofurane distillé et 0,62 mL de *n*-BuLi ($[\text{C}] = 2$ M dans l'hexane, 2,4 équivalents par rapport au PEEKSO_2Cl (XXIV)) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pendant 15 min. On introduit ensuite la solution de PEEKSO_2Cl (XXIV) préalablement préparé à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 20°C pendant 30 min. En fin de réaction, on observe un précipité blanc.

Le solvant est évaporé. Le solide obtenu est lavé avec 3 fois 10 mL de tétrahydrofurane et 2 fois 20 mL CH_3CN , puis le produit obtenu est séché pendant une nuit sous vide (1.10^{-2} mbar).

Le spectre RMN ^1H réalisé dans le $\text{DMSO}-d_6$ ^1H NMR (200 MHz) δ 7,91 - 7,66 (m, 4H), 7,57 - 7,41 (m, 2H), 7,31 - 6,92 (m, 7H), 2,43 (s, 0,75H), 2,27 (s, 1,5H), nous permet de déduire la structure suivante :

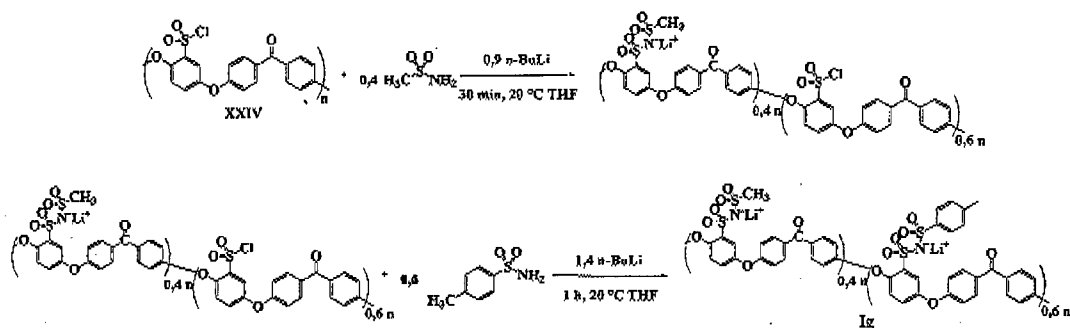


25

Le rendement pondéral en $\text{PEEK}(\text{SO}_2\text{Cl})_{0,25n}(\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CH}_3)_{0,25n}(\text{SO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{PhCH}_3)_{0,5n}$ (If) est de 91% par rapport au PEEKSO_2Cl (XXIV) engagé.

30

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



5 Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,200 g de PEEKSO₂Cl (XXIV) préparé selon l'exemple 1, dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEEKSO₂Cl (XXIV) de 0,052 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

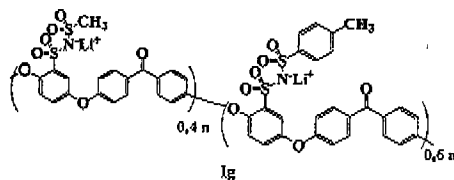
15 Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on introduit successivement 0,0197 g de méthanesulfonamide (CH₃SO₂NH₂ (XXXIX), 0,4 équivalents par rapport au nombre de motifs SO₂Cl) et 10 mL de tétrahydrofurane distillé et 0,26 mL de n-BuLi ([C] = 2 M dans l'hexane, 0,9 équivalents par rapport au PEEKSO₂Cl (XXIV)) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pendant 15 min. On introduit ensuite la solution de PEEKSO₂Cl (XXIV) préalablement préparée à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 20 °C pendant 30 min.

25 On introduit ensuite successivement 0,0197 g de p-toluènesulfonamide (CH₃PhSO₂NH₂ (XXXIX), 0,6 équivalents par rapport au nombre de motif SO₂Cl) et 0,36 mL de n-

BuLi ($[C] = 2 \text{ M}$ dans l'hexane, 1,4 équivalents par rapport au PEEKSO₂Cl (XXIV)) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pendant 15 min. On introduit ensuite la solution de PEEKSO₂Cl (XXIV) préalablement préparé à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 20°C pendant 1 h. En fin de réaction, on observe un précipité blanc.

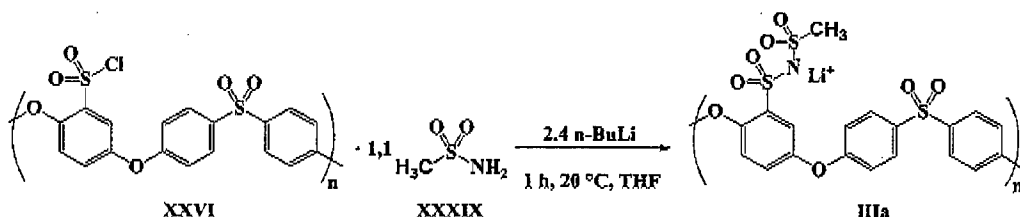
Le solvant est évaporé. Le solide obtenu est lavé avec 3 fois 10 mL de tétrahydrofurane, puis le produit obtenu est séché pendant une nuit sous vide ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Le spectre RMN ¹H réalisé dans le DMSO-D₆ ¹H NMR (200 MHz) δ 7,91 - 7,69 (m, 4H), 7,60 - 7,43 (m, 2,2H), 7,31 - 6,95 (m, 7,2H), 2,44 (s, 1,2H), 2,27 (s, 1,8H) confirme la structure attendue.



Le rendement pondéral en PEEK(SO₂N⁻(Li⁺)SO₂CH₃)_{0,4n}(SO₂N⁻(Li⁺)SO₂PhCH₃)_{0,6n} (Ig) est de 89 % par rapport au PEEKSO₂Cl (XXIV) engagé.

Exemple 19 -Préparation du polymère IIIa avec R=CH₃ et M=Li



Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,200 g de PEESO₂Cl (XXVI) préparé selon l'exemple 7, dans 9 mL de tétrahydrofurane distillé et 1 mL N,N-diméthylformamide distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEESO₂Cl (XXVI) de 0,052 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on introduit successivement 0,045 g de méthanesulfonamide (CH₃SO₂NH₂ (XXXIX), 1,1 équivalents par rapport au nombre de motif SO₂Cl), 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en CH₃SO₂NH₂ (XXXIX) de 0,0472 M et 0,57 mL de n-BuLi ([C] = 2 M dans l'hexane, 2,4 équivalents par rapport au PEESO₂Cl (XXVI)) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 20 °C pendant 15 min. On introduit ensuite la solution de PEESO₂Cl (XXVI) préalablement préparée à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 20 °C pendant 1 h. En fin de réaction, on observe un précipité blanc.

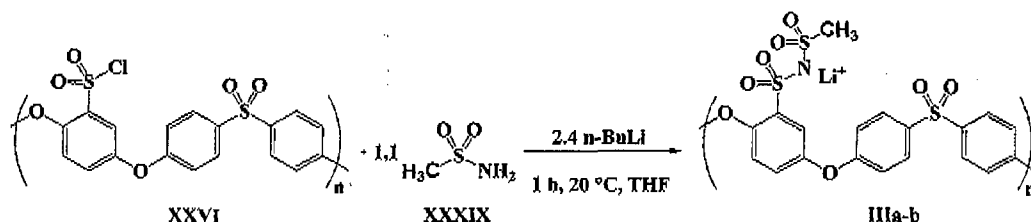
Le solvant est évaporé. Le solide obtenu est lavé avec 3 fois 10 mL de tétrahydrofurane, puis séché pendant une nuit sous vide (1.10^{-2} mbar).

Le spectre RMN ¹H réalisé dans le DMSO-D₆ (¹H NMR (200 MHz) δ 8,05 - 7,78 (m, 4H), 7,44 (s, 1H), 7,33 - 6,90 (m, 6H), 2,44 (s, 3H)) confirme la structure attendue. Le spectre RMN du ¹H montre qu'il y a un groupement méthylsulfonamide par rapport au motif dioxoaryle à 2,44 ppm.

Le rendement pondéral en PEESO₂N⁻(Li⁺)SO₂CH₃ (IIIa) est de 97% par rapport au PEESO₂Cl (XXVI) engagé.

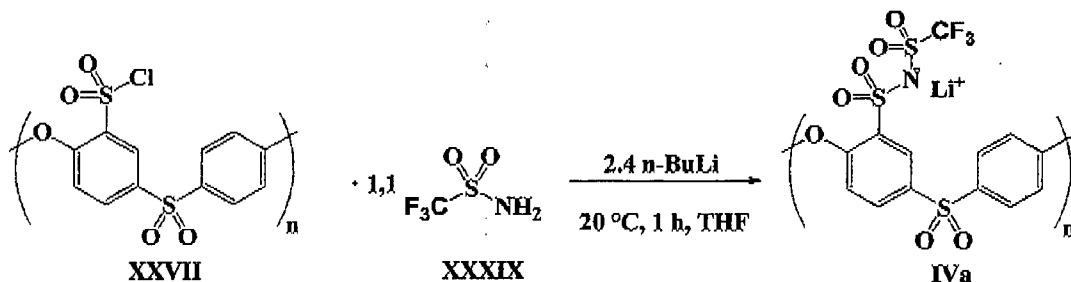
Exemples 20 - Préparation des polymères IIIa-b avec différentes sulfonamides

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



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

10 Exemple 21 -Préparation du polymère IV avec R=CF₃ et M=Li



Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,200 g de PESSO_2Cl (XXVII) préparé selon l'exemple 8, dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PESSO_2Cl (XXVII) de 0,060 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on introduit successivement 0,099 g de méthanesulfonamide ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ (XXXIX), 1,1 équivalents par rapport au nombre de motif SO_2Cl), 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ (XXXIX) de 0,066 M et 0,72 mL de $n\text{-BuLi}$ ($[\text{C}] = 2 \text{ M}$ dans l'hexane, 2,4 équivalents par rapport au PESSO_2Cl (XXVII)) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est agité à 20°C pendant 15 min. On introduit ensuite la solution de PESSO_2Cl (XXVII) préalablement préparé à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 20°C pendant 1 h. En fin de réaction, on observe un précipité blanc.

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

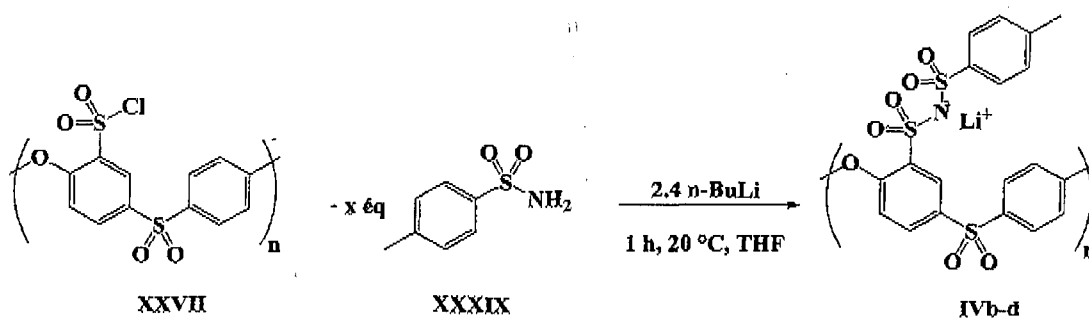
Les spectres RMN ^1H et du ^{19}F réalisés dans le DMSO- D_6 (^1H NMR (200 MHz) δ 8,40 - 8,22 (m, 1H), 8,11 - 7,83 (m, 3H), 7,40 - 7,01 (m, 3H). ^{19}F NMR (188 MHz) δ -77,81 (s) confirment la structure attendue.

- 5 Le spectre RMN du ^{19}F montre un seul pic correspondant au trifluorométhylsulfonamide polymérique.

Le rendement pondéral en $\text{PESSO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CF}_3$ (IVa) est de 83% par rapport au PESSO_2Cl (XXVII) engagé.

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

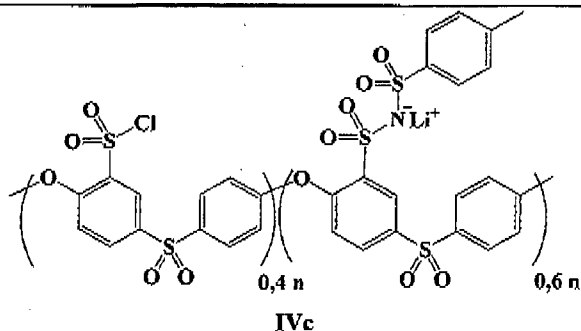
Selon le protocole décrit dans l'exemple 21 les polymères suivants ont été préparés :



Exemple	x éq	Rendement (%)	Produits
22	1.5	85	

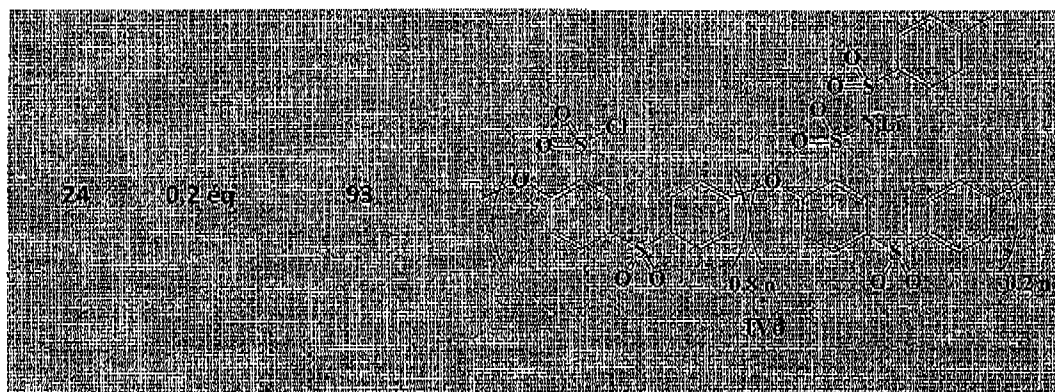
23 0,6 éq

96

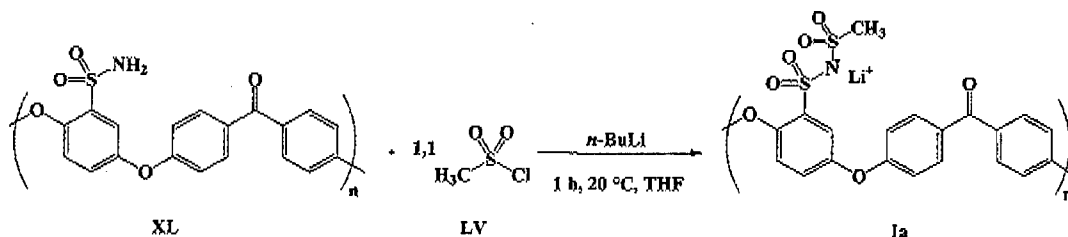


24 0,2 éq

93



Exemples 25 -Préparation alternative du polymère Ia avec
R=CH₃ et M=Li



5

Sous atmosphère d'azote, on prépare une solution de 0,200 g de PEEKSO₂NH₂ (XL) préparé selon l'exemple 9, dans 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEEKSO₂NH₂ (XL) de 0,057 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote. Après solubilisation du PEEKSO₂NH₂, on ajoute 0,68 mL de n-BuLi ([C] = 2 M dans l'hexane, 2,4 équivalents par rapport au PEEKSO₂NH₂ (XL)) à l'aide

d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Après 15 min à température ambiante, on introduit 0,0783 g le chlorure de méthanesulfonyle ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ (LV), 1,2 équivalent par rapport au nombre de motif SO_2NH_2). La réaction se poursuit à 20°C pendant 1 h. En fin de réaction, on observe un précipité blanc.

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

Le spectre RMN ^1H réalisé dans le DMSO- D_6 (^1H NMR (200 MHz) δ 7,97 - 7,64 (m, 4H), 7,50 (s, 1H), 7,34 - 6,91 (m, 6H), 2,46 (s, 3H)) confirme la structure attendue.

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

Le rendement pondéral en $\text{PEEKSO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{SO}_2\text{CH}_3$ (Ia) est de 35 % par rapport au $\text{PEEKSO}_2\text{NH}_2$ (XL) engagé.

20

Exemples 26-28 - Préparation de films de polymère

Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on pèse directement 100 mg de polymère I, III ou IV, puis on ajoute 3 mL de diméthylesulfoxyde distillé. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote. Après solubilisation complète du polymère, la solution est introduite dans une boîte de pétri de 5 cm de diamètre. La boîte de pétri est déposée sur une plaque chauffante à 50 °C. Après une nuit, le solvant est totalement évaporé et on obtient un film cylindrique de 5 cm de diamètre d'une épaisseur de

l'ordre de 100 μm . Ce film est un film transparent présente une résistance mécanique suffisante pour pouvoir être extrait de la boîte de Pétri au moyen d'une pince et manipulé par un opérateur sans déchirure.

5

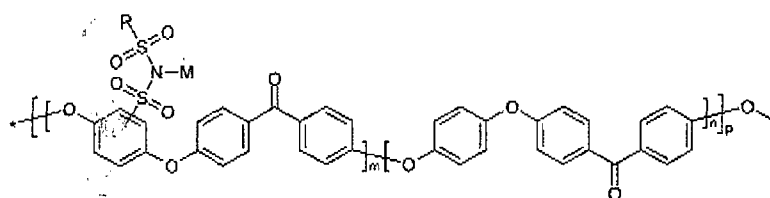
Exemples 29 - Mesures de conductivités

Les conductivités ioniques des polymères préparés dans les exemples 12-16 ont été déterminées par spectroscopie d'impédance. Les résultats obtenus avec le polymère décrit dans l'exemple 7 sont rapportés dans la figure 1 des dessins, qui montre l'évolution de la conductivité du polymère décrit dans l'exemple 7 en fonction de la température et comparaison avec un électrolyte polymère décrit dans la littérature (Nature Materials), ces résultats étant confrontés aux résultats obtenus dans la publication de D. Gigmes et coll. dans Nature Materials, 12, 452-457 (2013).

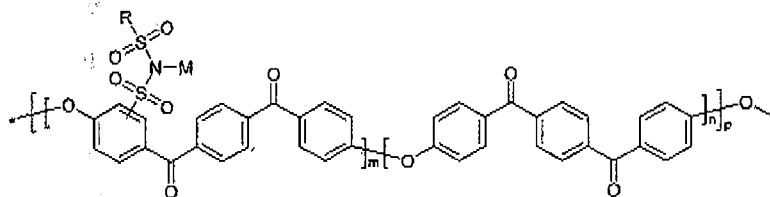
On peut remarquer qu'à basse température ($< 45\text{ }^{\circ}\text{C}$), les conductivités sont supérieures aux conductivités publiées dans le brevet FR 2979630 et la publication de D. Gigmes et coll. dans Nature Materials, 12, 452-457 (2013), même sans ajout de solvant. De plus, les conductivités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

REVENDICATIONS

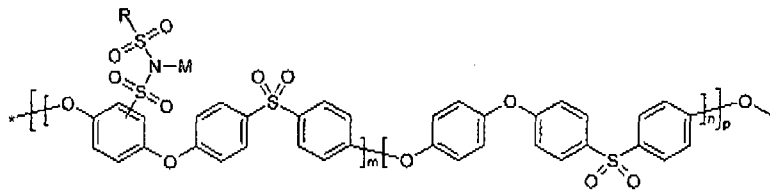
1. Polymères de la famille des polyaryle éther cétones ou polymères polyéther sulfones contenant des sels de lithium ou de sodium de bis(sulfonyl)imides greffés répondant aux formules I , II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV.



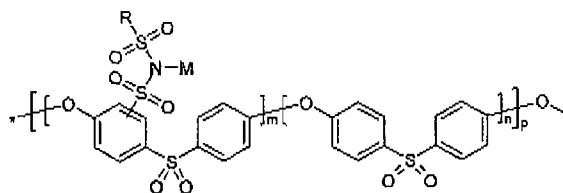
(I)



(II)

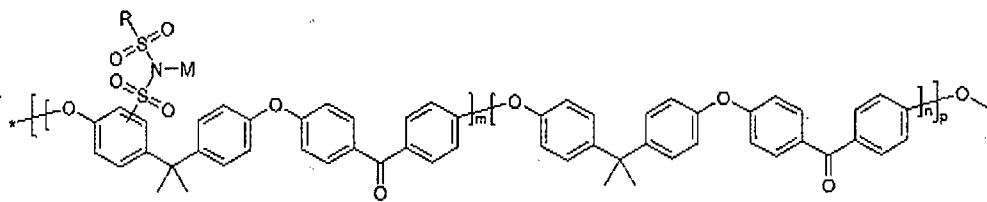


(III)

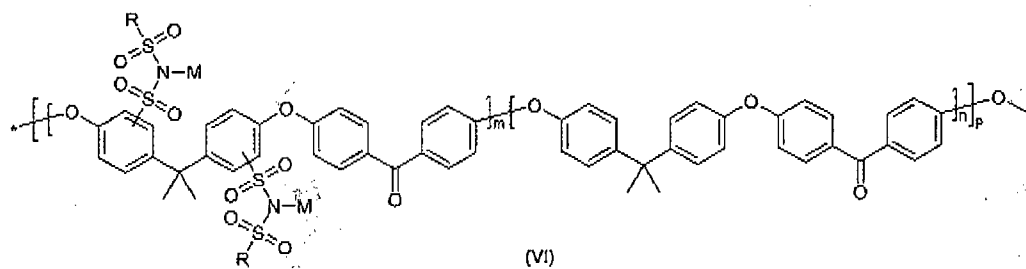


(IV)

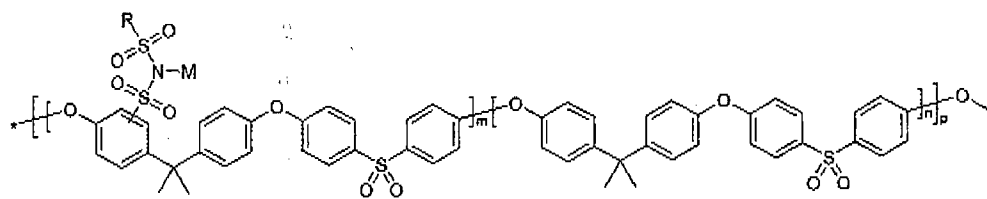
59



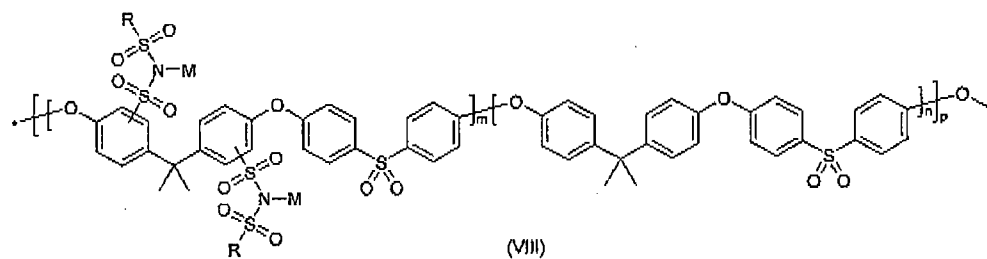
(V)



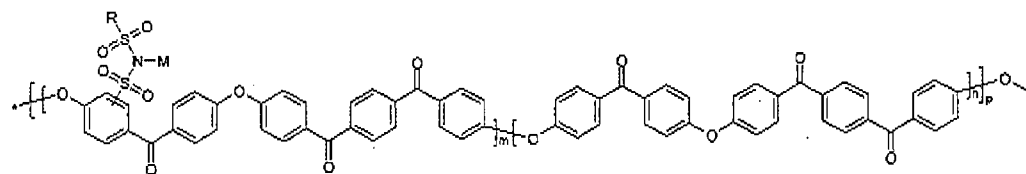
(VI)



(VII)

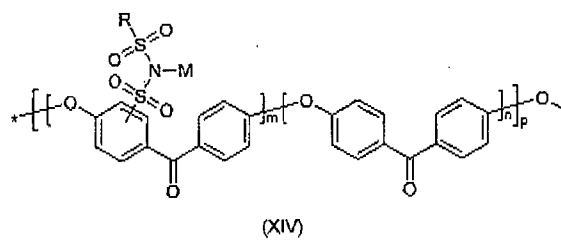
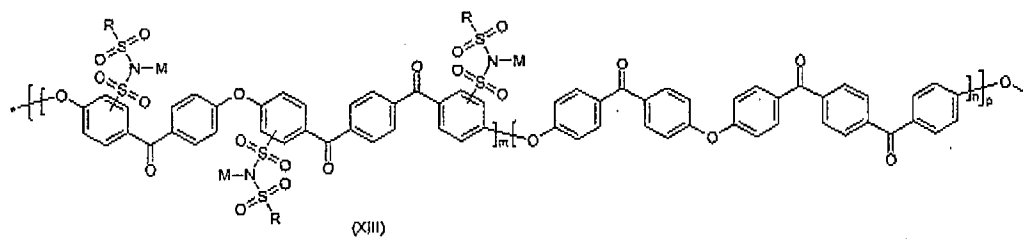
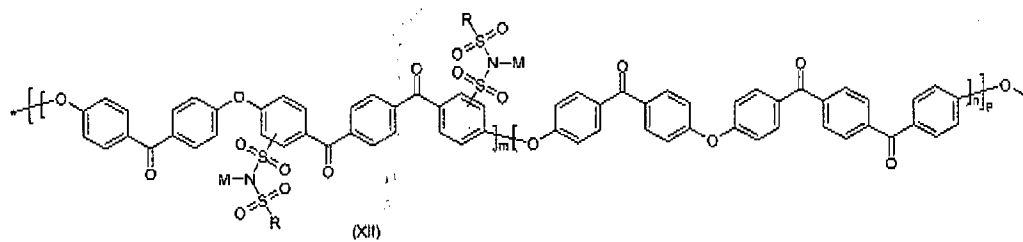
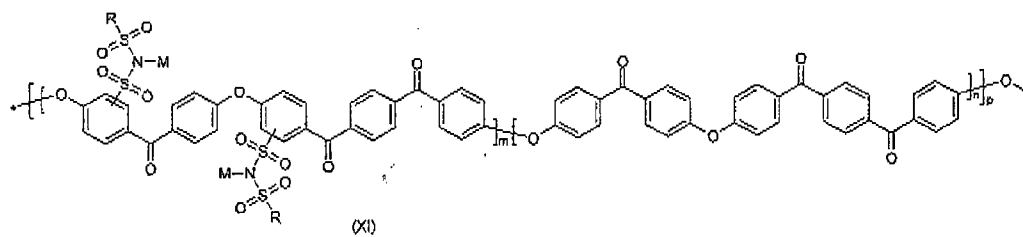
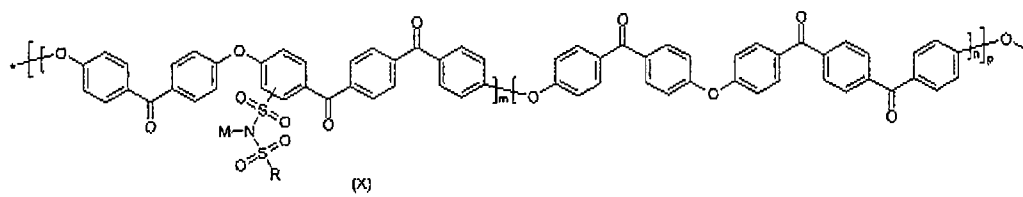


(VIII)



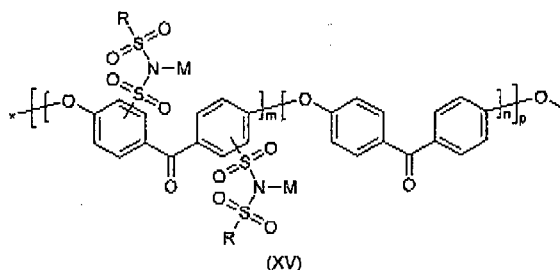
(IX)

60



5

10



dans lesquelles :

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

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

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

- M représente un atome de lithium ou de sodium,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

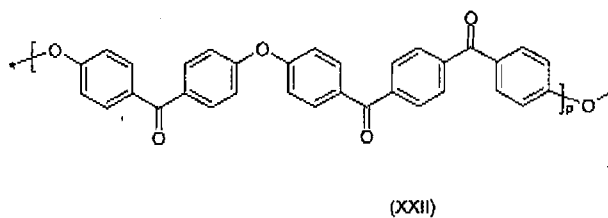
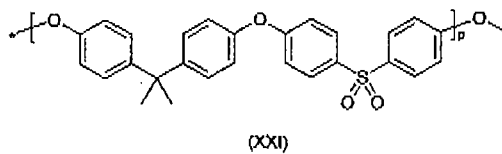
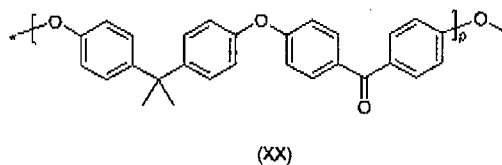
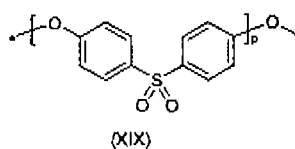
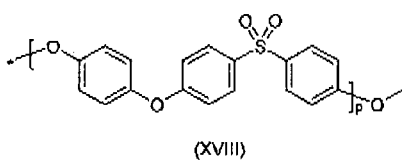
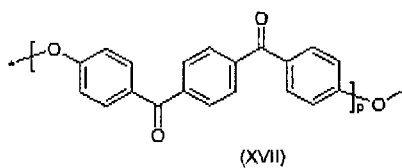
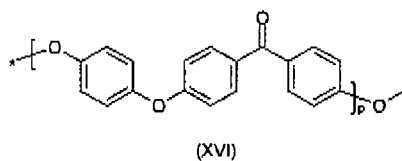
- n représente le pourcentage d'unités polymériques
 ayant un motif dioxoaryle non fonctionnalisé par un
 bis(sulfonyl)imide, ce pourcentage variant entre 0 et
 25 10%.

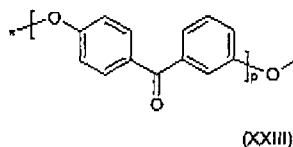
- p représente le nombre d'unités polymériques du
 polymère, p variant de 60 à 200.

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

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

chlorosulfonique, de chlorure de thionyle et d'un formamide

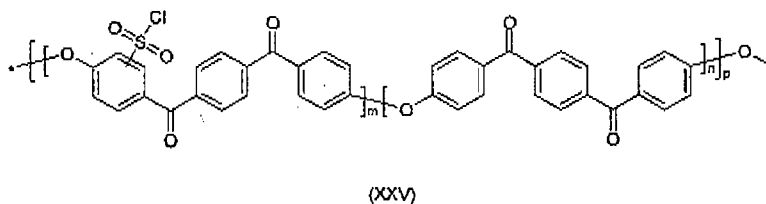
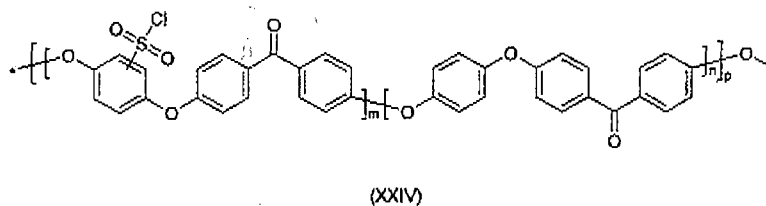




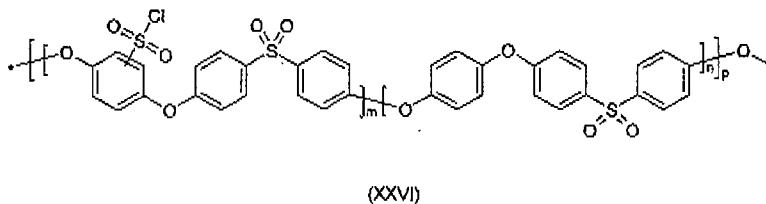
dans lesquelles :

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

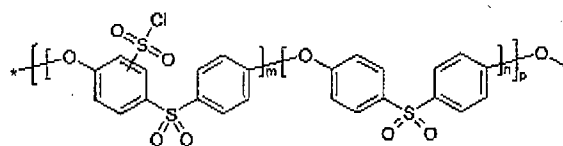
pour obtenir les polymères de formules XXIV, XXV,
 XXVI, XXVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV,
 10 XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII



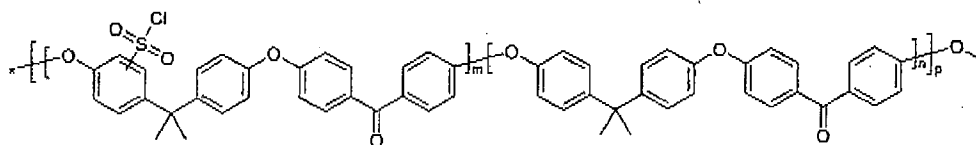
15



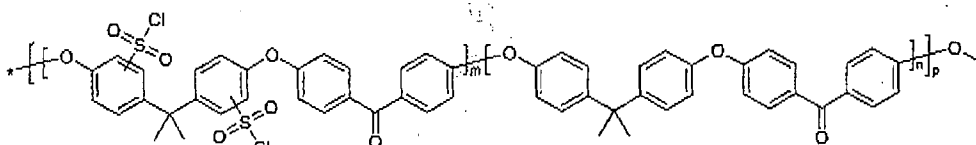
67



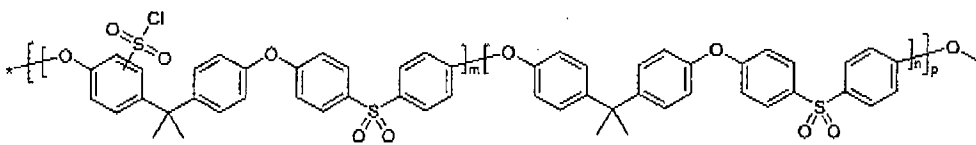
(XXVII)



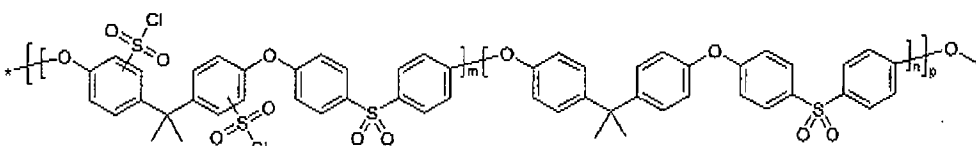
(XXVIII)



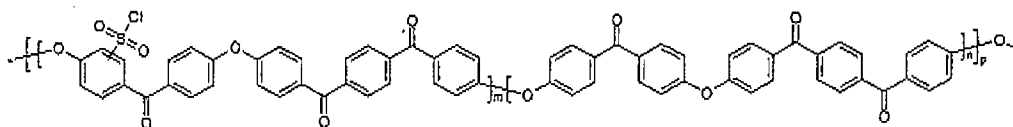
(XXIX)



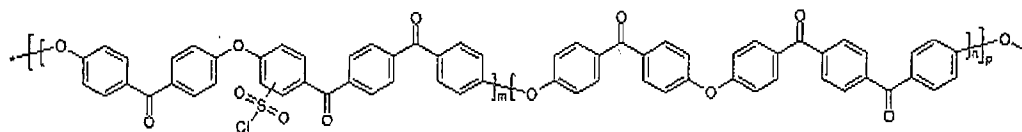
(XXX)



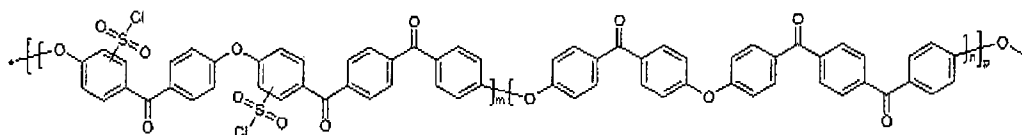
(XXXI)



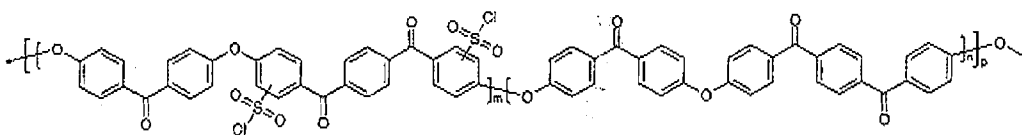
(XXXII)



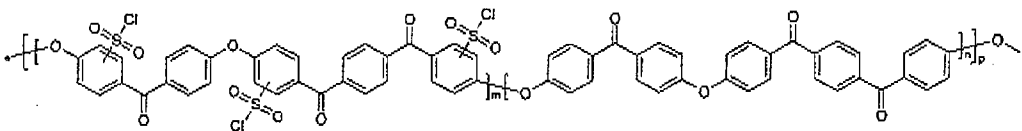
(XXXIII)



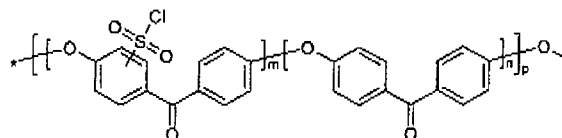
(XXXIV)



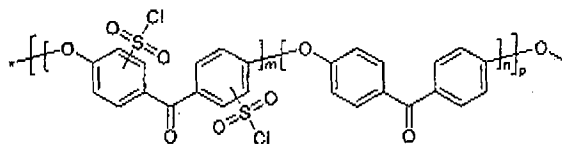
(XXXV)



(XXXVI)



(XXXVII)



(XXXVIII)

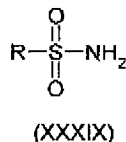
dans lesquelles :

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

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

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

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



dans lesquelles :

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

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

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

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

en présence d'une base lithiée ou sodée.

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

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

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

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

en présence d'une base lithiée ou sodée.

25

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

30

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

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

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

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

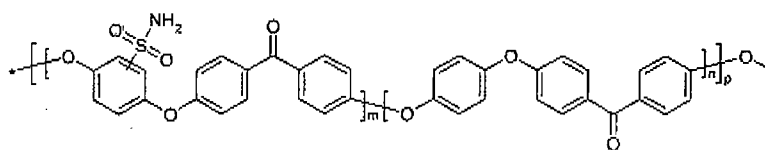
25 pour obtenir les polymères chlorosulfonés de
 formules XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX, XXX, XXXI,
 XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII dans
 lesquels :

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

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

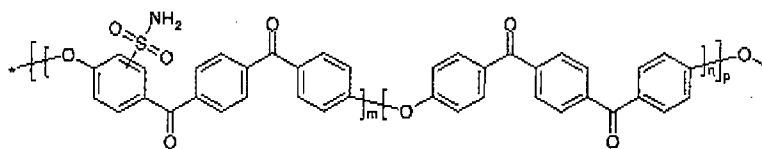
5 - p représente le nombre d'unités polymériques du polymère, p variant de 40 à 300,

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

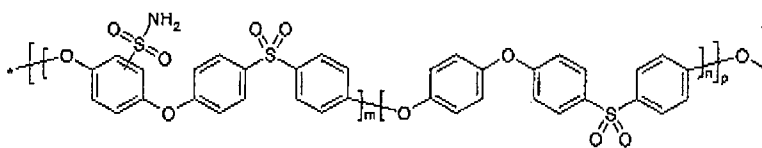


15

(XL)



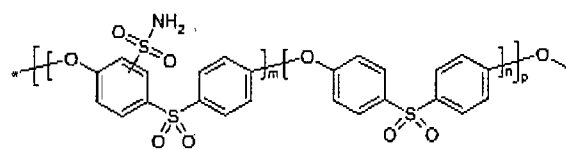
(XLI)



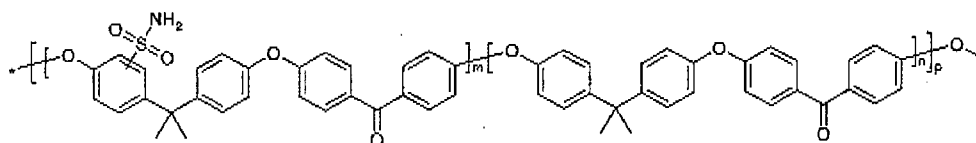
(XLII)

20

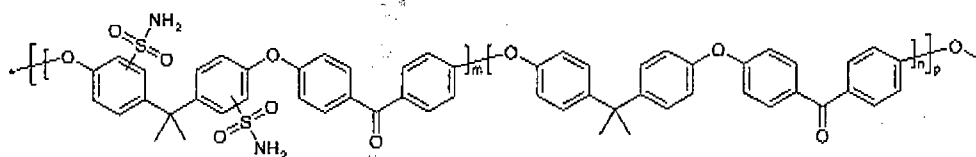
73



(XLII)

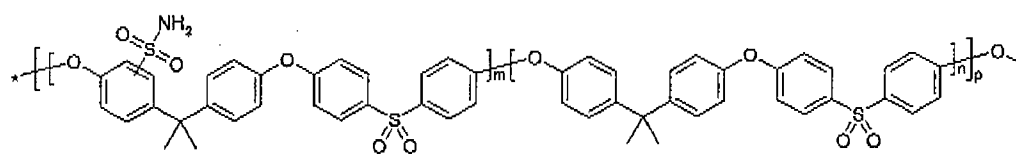


(XLIV)

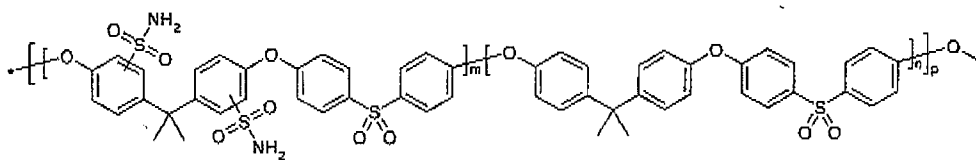


(XLV)

5

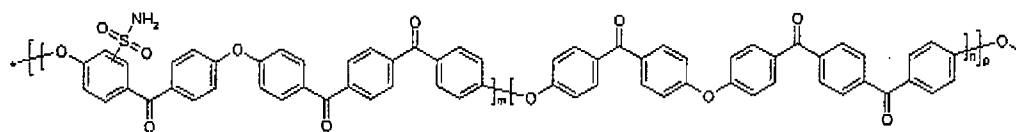


(XLVI)

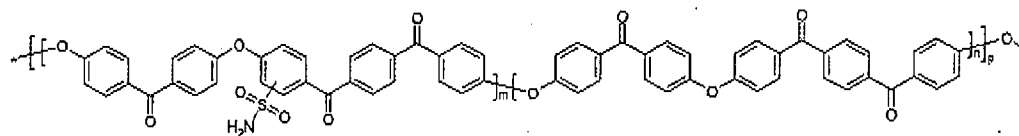


(XLVII)

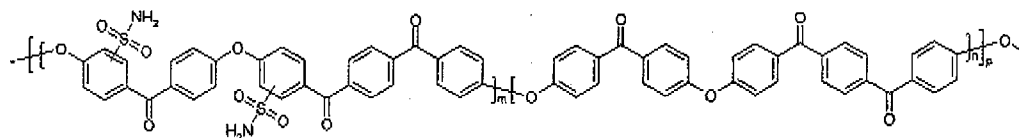
10



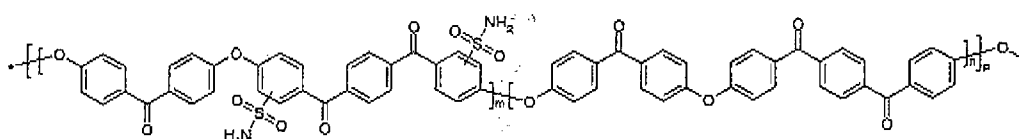
(XLVIII)



(XLIX)

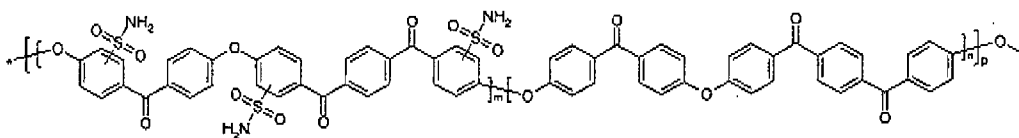


(L)

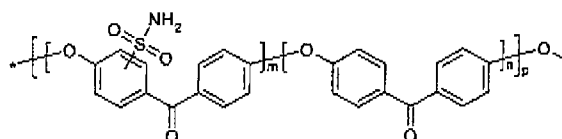


(LI)

5

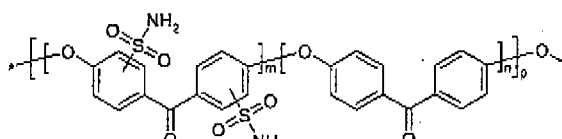


(LII)



(LIII)

10



(LIV)

dans lesquelles :

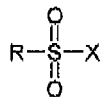
- m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisées possédant une fonction sulfonamide, ce pourcentage variant entre 50 et 100%,

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

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

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

15



(LV)

dans laquelle :

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

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

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

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

• un groupement aryle ou polyaryliques éventuellement

substitués par des motifs alkyles, cycloalkyles, polyfluoro- ou perfluoroalkyles, par des fonctions nitriles, des fonctions alkyl- ou alkylsulfonyles, par des atomes de fluor ;

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

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

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

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

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

15

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

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

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

5

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

10

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

15

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

20

25

30

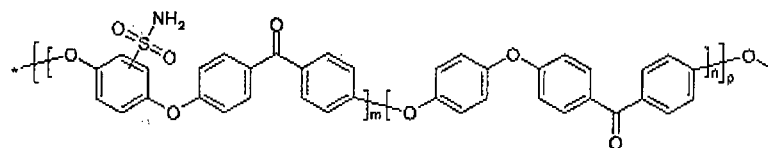
17. Procédé selon l'une des revendications 5 à 16, caractérisé en ce que la réaction de l'amination des polymères chlorosulfonés de formules XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII avec le sulfonamide de

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

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

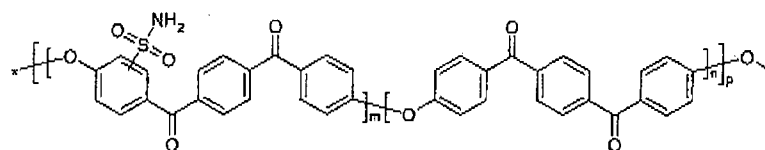
10

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

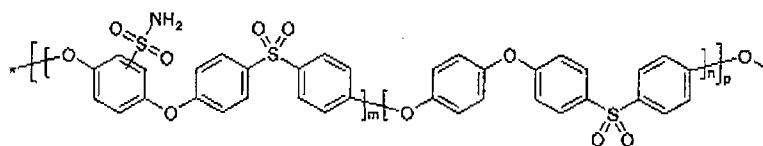


15

(XL)

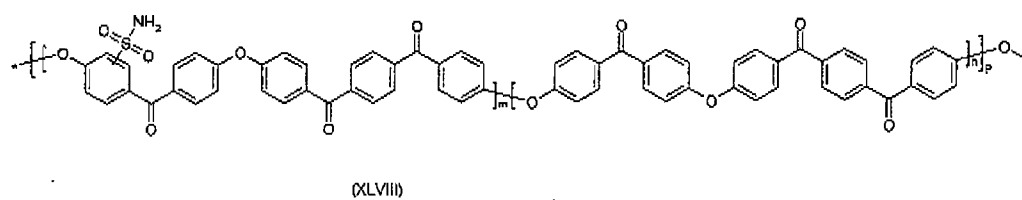
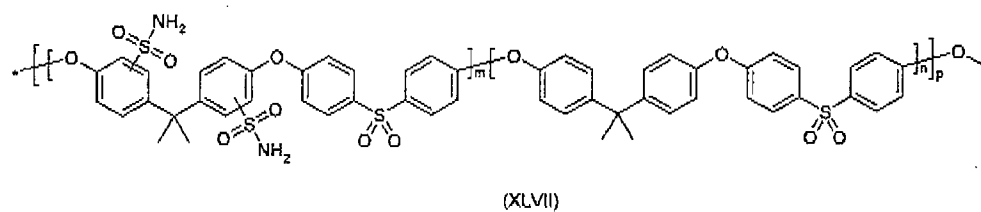
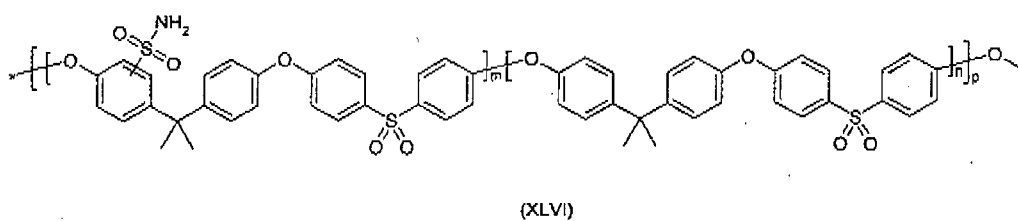
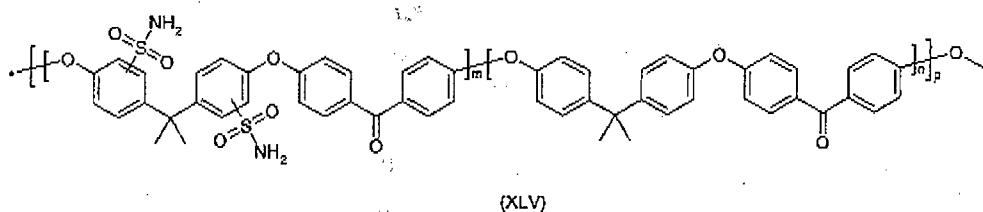
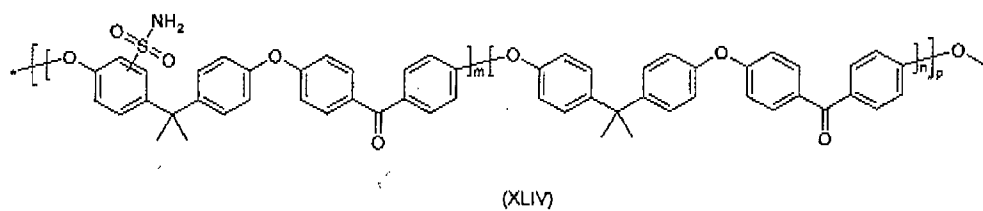
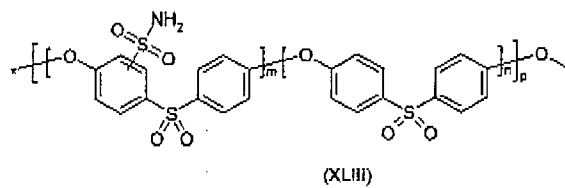


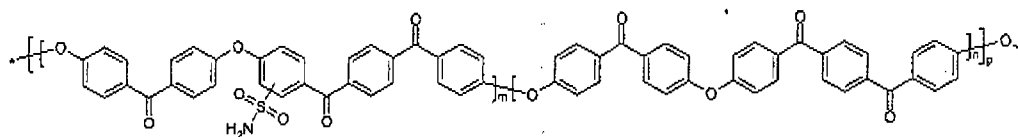
(XLI)



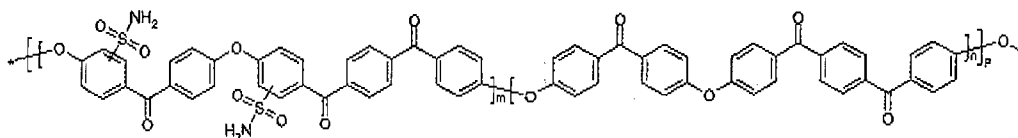
(XLII)

20

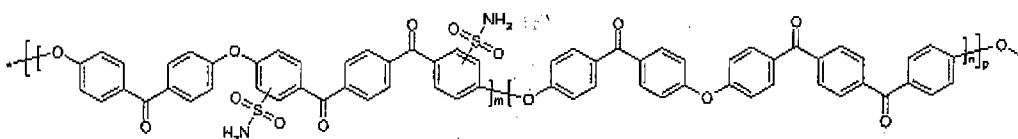




(XLIX)

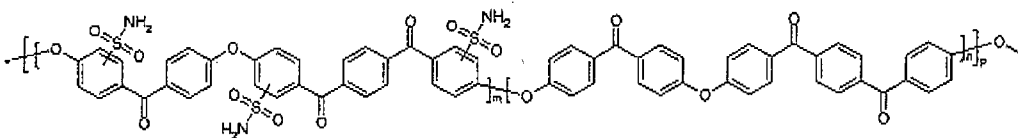


(L)

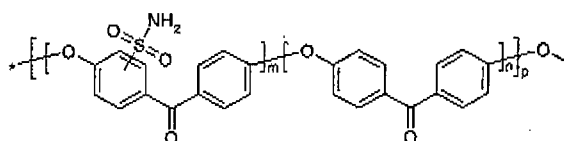


(LI)

5

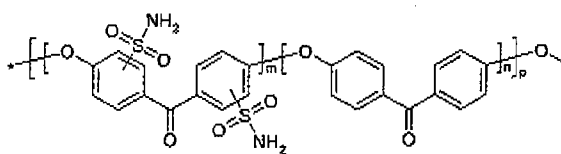


(LII)



(LIII)

10



(LIV)

dans lesquelles :

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

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

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

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

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

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

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

25 21. Utilisation des polymères selon l'une des revendications 1 à 4 pour former des films d'une épaisseur comprise entre 10 μm et 200 μm .

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

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

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

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

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

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

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

1/1

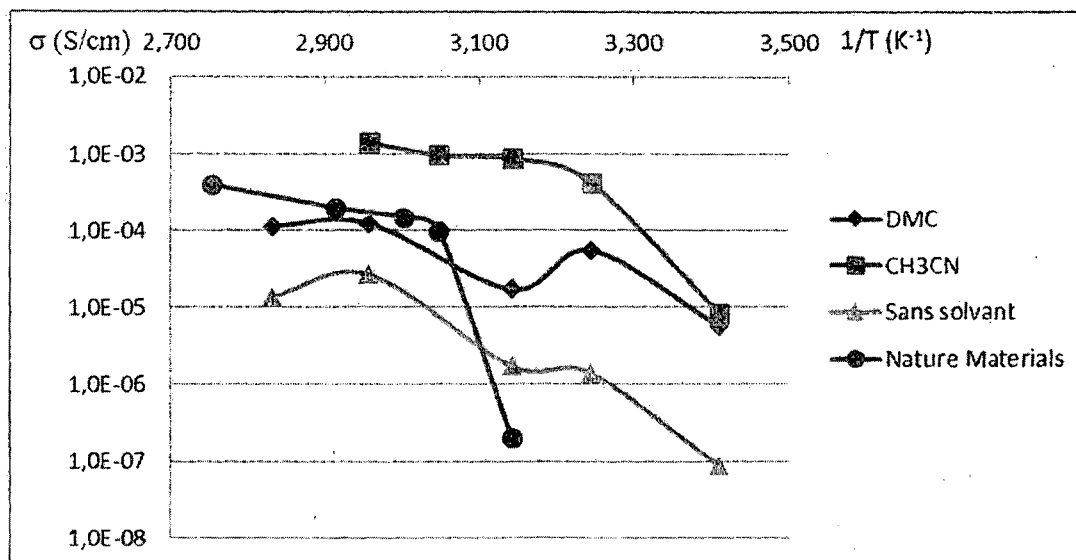


Figure 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/000154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C08J5/22 H01M8/02	C08G65/00 C08G65/48 C08L71/00 H01B1/00
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J C08G C08L H01B H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 979 630 A1 (UNIV PROVENCE AIX MARSEILLE I [FR]) 8 March 2013 (2013-03-08) page 1, line 1 - page 12, line 21; claims 1-20; examples	1-27
Y	WO 99/61141 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 2 December 1999 (1999-12-02) page 1, line 5 - page 10, line 17; claims 1-16; examples	1-27
Y	EP 0 574 791 A2 (HOECHST AG [DE] AVENTIS RES & TECH GMBH & CO [DE]) 22 December 1993 (1993-12-22) page 2, line 1 - page 11, line 53; claims 1-19; examples	1-27
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 November 2015		Date of mailing of the international search report 11/11/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/000154

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002 324559 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 8 November 2002 (2002-11-08) paragraph [0001] - paragraph [0158]; claims 1-17; examples -----	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/000154

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2979630	A1	08-03-2013	CA 2846267 A1 14-03-2013
			CN 103874724 A 18-06-2014
			EP 2753656 A1 16-07-2014
			FR 2979630 A1 08-03-2013
			JP 2014529863 A 13-11-2014
			KR 20140061501 A 21-05-2014
			US 2014272600 A1 18-09-2014
			WO 2013034848 A1 14-03-2013

WO 9961141	A1	02-12-1999	AU 2564599 A 13-12-1999
			CA 2331720 A1 02-12-1999
			CN 1301191 A 27-06-2001
			EP 1077758 A1 28-02-2001
			JP 4718010 B2 06-07-2011
			JP 2002516348 A 04-06-2002
			US 6090895 A 18-07-2000
			WO 9961141 A1 02-12-1999

EP 0574791	A2	22-12-1993	CA 2098238 A1 14-12-1993
			EP 0574791 A2 22-12-1993
			JP 3342106 B2 05-11-2002
			JP 3594940 B2 02-12-2004
			JP 3645851 B2 11-05-2005
			JP H0693114 A 05-04-1994
			JP 2002220458 A 09-08-2002
			JP 2003086023 A 20-03-2003
			SG 73410 A1 20-06-2000
			TW 250485 B 01-07-1995
			US 5438082 A 01-08-1995
			US 5561202 A 01-10-1996
			US 5741408 A 21-04-1998
			US 6214488 B1 10-04-2001

JP 2002324559	A	08-11-2002	JP 3630306 B2 16-03-2005
			JP 2002324559 A 08-11-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/000154

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08J5/22 C08G65/00 C08G65/48 C08L71/00 H01B1/00 H01M8/02 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08J C08G C08L H01B H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 979 630 A1 (UNIV PROVENCE AIX MARSEILLE I [FR]) 8 mars 2013 (2013-03-08) page 1, ligne 1 - page 12, ligne 21; revendications 1-20; exemples -----	1-27
Y	WO 99/61141 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 2 décembre 1999 (1999-12-02) page 1, ligne 5 - page 10, ligne 17; revendications 1-16; exemples -----	1-27
Y	EP 0 574 791 A2 (HOECHST AG [DE] AVENTIS RES & TECH GMBH & CO [DE]) 22 décembre 1993 (1993-12-22) page 2, ligne 1 - page 11, ligne 53; revendications 1-19; exemples ----- -/-	1-27
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
* Catégories spéciales de documents cités: <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
4 novembre 2015		11/11/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Kiebooms, Rafaël

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	JP 2002 324559 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 8 novembre 2002 (2002-11-08) alinéa [0001] - alinéa [0158]; revendications 1-17; exemples -----	1-27

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/000154

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2979630	A1	08-03-2013	CA 2846267 A1	14-03-2013
			CN 103874724 A	18-06-2014
			EP 2753656 A1	16-07-2014
			FR 2979630 A1	08-03-2013
			JP 2014529863 A	13-11-2014
			KR 20140061501 A	21-05-2014
			US 2014272600 A1	18-09-2014
			WO 2013034848 A1	14-03-2013

WO 9961141	A1	02-12-1999	AU 2564599 A	13-12-1999
			CA 2331720 A1	02-12-1999
			CN 1301191 A	27-06-2001
			EP 1077758 A1	28-02-2001
			JP 4718010 B2	06-07-2011
			JP 2002516348 A	04-06-2002
			US 6090895 A	18-07-2000
			WO 9961141 A1	02-12-1999

EP 0574791	A2	22-12-1993	CA 2098238 A1	14-12-1993
			EP 0574791 A2	22-12-1993
			JP 3342106 B2	05-11-2002
			JP 3594940 B2	02-12-2004
			JP 3645851 B2	11-05-2005
			JP H0693114 A	05-04-1994
			JP 2002220458 A	09-08-2002
			JP 2003086023 A	20-03-2003
			SG 73410 A1	20-06-2000
			TW 250485 B	01-07-1995
			US 5438082 A	01-08-1995
			US 5561202 A	01-10-1996
			US 5741408 A	21-04-1998
			US 6214488 B1	10-04-2001

JP 2002324559	A	08-11-2002	JP 3630306 B2	16-03-2005
			JP 2002324559 A	08-11-2002
