

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6723998号
(P6723998)

(45) 発行日 令和2年7月15日(2020.7.15)

(24) 登録日 令和2年6月26日(2020.6.26)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G	65/40	(2006.01)	C08G	65/40	
C08G	65/48	(2006.01)	C08G	65/48	
C08J	5/18	(2006.01)	C08J	5/18	CEZ
H01M	10/0565	(2010.01)	H01M	10/0565	
H01B	1/06	(2006.01)	H01B	1/06	A

請求項の数 16 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2017-524114 (P2017-524114)
 (86) (22) 出願日 平成27年7月20日 (2015.7.20)
 (65) 公表番号 特表2017-524063 (P2017-524063A)
 (43) 公表日 平成29年8月24日 (2017.8.24)
 (86) 國際出願番号 PCT/FR2015/000153
 (87) 國際公開番号 WO2016/012669
 (87) 國際公開日 平成28年1月28日 (2016.1.28)
 審査請求日 平成30年7月19日 (2018.7.19)
 (31) 優先権主張番号 14/01709
 (32) 優先日 平成26年7月23日 (2014.7.23)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
フランス (FR)

(73) 特許権者 517021651
シーディーピー イノベーション
フランス国, エフ-69007 リヨン,
63 ル アンドレ ポリアー
(73) 特許権者 506316557
サントル ナショナル ドゥ ラ ルシェ
ルシュ シアンティフィック
フランス国 75794 パリ セデック
ス 16、リュ ミシェル - アンジュ
、3
(73) 特許権者 517021662
ユニバーシテ ド エクス マルセイユ
フランス国, エフ-13007 マルセイ
ユ, 58 ブールバール シャルル リヴ
オン

最終頁に続く

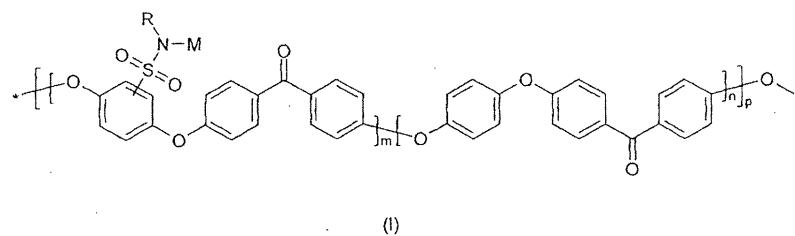
(54) 【発明の名称】スルホンアミドナトリウムまたはリチウム塙を含む新規なポリマー、その製造方法および電池用の電解質としてのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

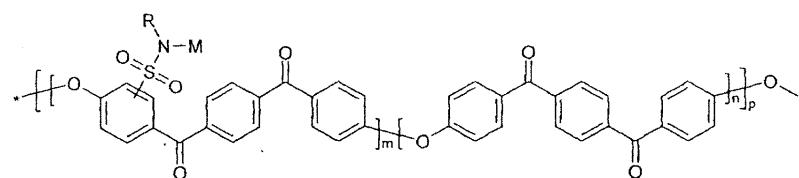
式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、
XIII、XIVおよびXVからなる群からいずれか1つ選択されるポリマー：

【化1】



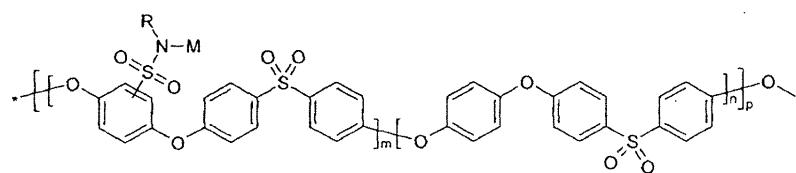
(I)

10



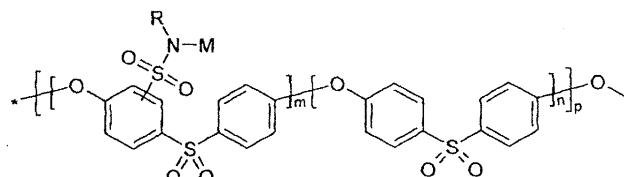
(II)

20

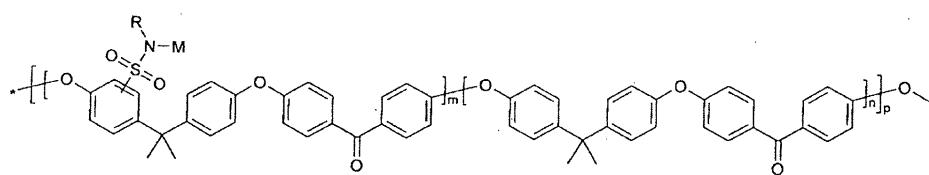


(III)

30

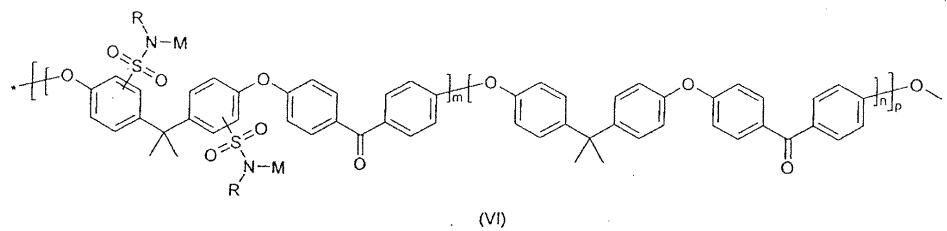


(IV)

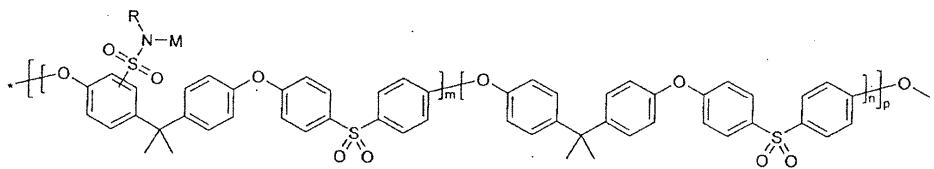


(V)

40

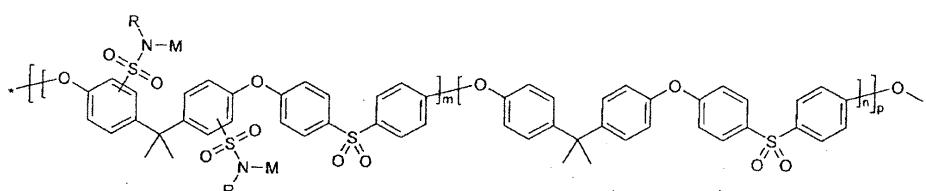


(VI)



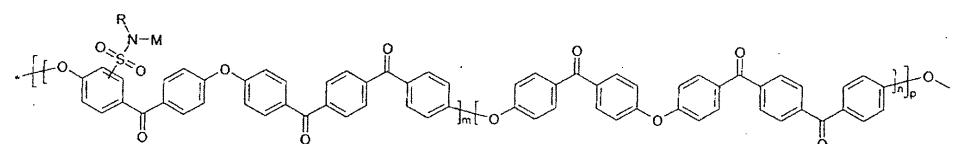
(VII)

10



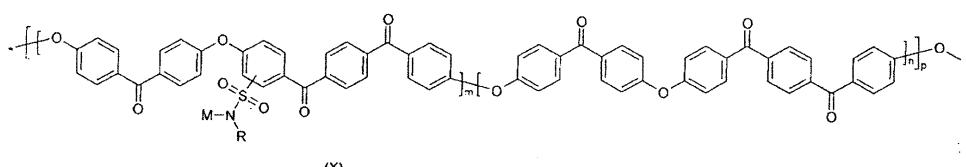
(VIII)

20

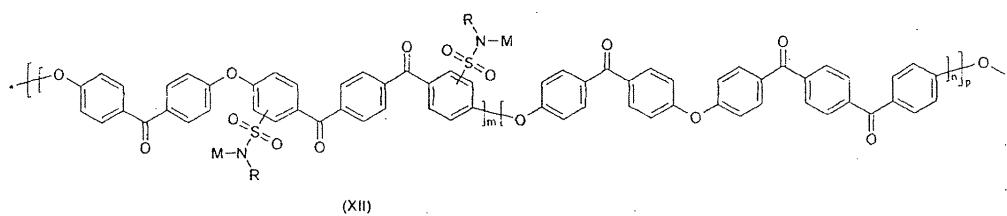
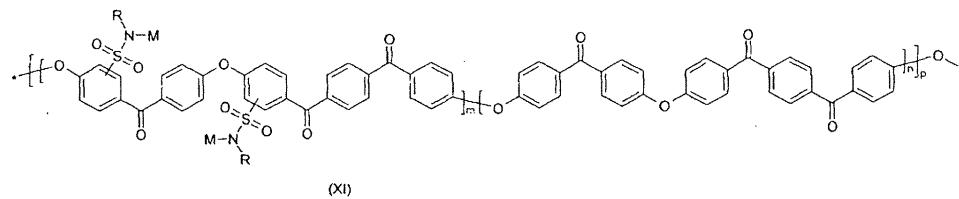


(IX)

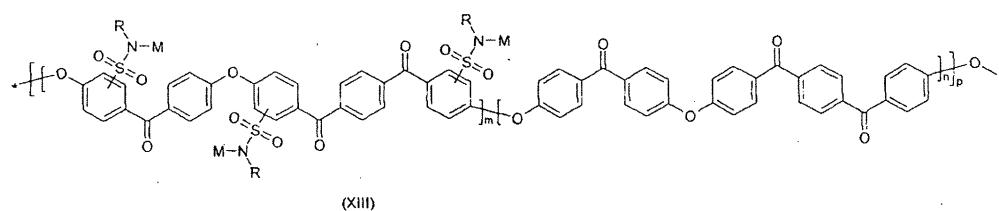
30



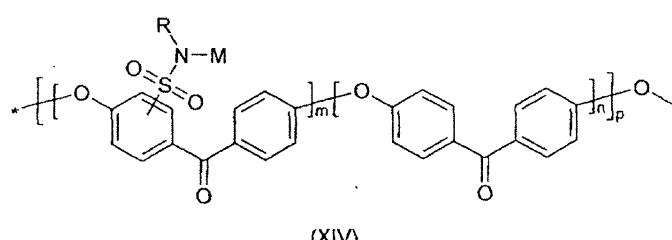
(X)



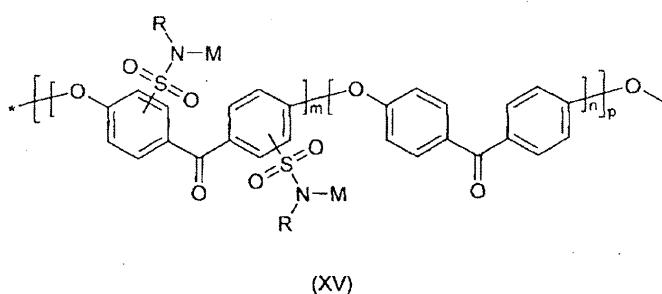
10



20



30



40

(式中、

Mは、リチウムまたはナトリウム原子を表し、

Rは、

・シクロアルキル、アリールモチーフで任意に置換された1～30個の直鎖状もしくは

50

分岐鎖状炭素原子を有するアルキル基、もしくは芳香族基で任意に置換されたシクロアルキル基、または

・アルキル、シクロアルキル、ポリフルオロもしくはパーフルオロアルキル鎖、ニトリル官能基、アルキルスルホニル官能基、もしくはフッ素原子で任意に置換されたアリールまたはポリアリール基

を表し、

mは、スルホンアミドモチーフによって官能化されたオキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は50～100%の間で変動する）を表し、

nは、1つ以上のスルホンアミドモチーフによって官能化されていないオキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は0～50%の間で変動する）を表し、

pは、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、pは40～300で変動する）。

【請求項2】

Mは、リチウムまたはナトリウム原子を表し、

Rは、

・メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシリル、シクロヘキシリル、もしくはエチルヘキシリルなどの1～10個の炭素原子を有するアルキル、

・2,2-ジフルオロエチル、2,2-ジフルオロ-2-(トリフルオロメチル)エチル基、または

・フェニル、トリル、ナフチル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、シアノフェニル、アルキルスルホニルフェニル、アリールスルホニルフェニル、メトキシフェニル、ブトキシフェニル、ペンタフルオロフェニル、アルキルスルホニルフェニルまたはフルオロフェニル型のアリール基

を表し、

mは、スルホンアミドモチーフによって官能化されたオキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は90～100%の間で変動する）を表し、

nは、スルホンアミドモチーフによって官能化されていないオキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有しないポリマー単位の割合（この割合は0～10%の間で変動する）を表し、

pは、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、pは40～300で変動し、好ましくはpは60～200で変動する

ことを特徴とする、請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】

Mは、リチウムまたはナトリウム原子を表し、

Rは、メチル、エチル、プロピル、シクロプロピル、ブチル、1-デシル、1-ドデシル、1-ヘキサンデシル、1-オクチルデシル、(7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メチル、((1R)-7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メチル、(1S)-(7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メチル、シクロヘキシリルメチル、フェニル、トリル、ナフチル、4-トリフルオロメチルフェニル、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル、4-シアノフェニル、ノナフルオロブチル、ペンタフルオロフェニル、2,3,5,6-テトラフルオロフェニル、4-フルオロフェニル、2,4-ジフルオロフェニル、3,5-ジフルオロフェニル、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル、4-シアノフェニル、4-(トリフルオロメチル)フェニル、3-(トリフルオロメチル)フェニル、2-(トリフルオロメチル)フェニル、4-メチルフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、3,5-ジフルオロベンジル、4-フルオロベンジル、3-トリフルオロメチルベンジル、4-トリフルオロメチルベンジル、2,5-ジメチルベンジル、2-フェニルエチル、4-メトキシフェニル、4-n-ブチルフェニル、4-

10

20

30

40

50

- t - プチルフェニル、4 - プトキシフェニル、2 - フルオロ - 5 - (トリフルオロメチル)フェニル、4 - エチルフェニル、フェノキシエチル、メトキシエチル、エトキシエチル、または4 - メトキシフェノキシエチル基であり、

mは、スルホンアミドによって官能化されたジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は90~100%の間で変動する)を表し、

nは、スルホンアミドによって官能化されていないジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は0~10%の間で変動する)を表し、

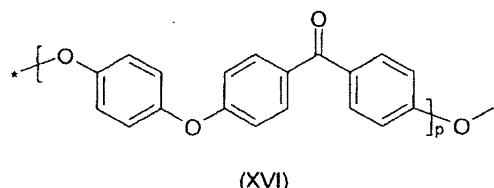
pは、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、pは60~200で変動することを特徴とする、請求項1に記載のポリマー。

【請求項4】

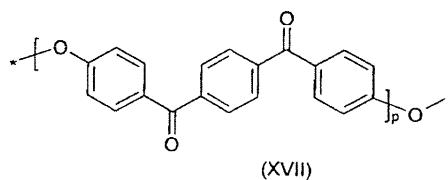
第1の工程では、クロロスルホン酸、塩化チオニルおよびホルムアミドの混合物により、式XVII、XVII、XVIII、XIX、XX、XXI、XXII、およびXXIIIからなる群からいずれか1つ選択されるポリマー：

【化2】

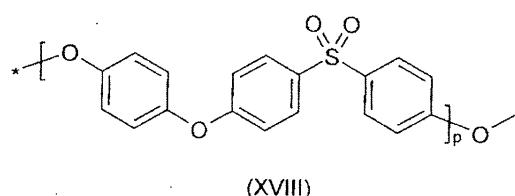
10



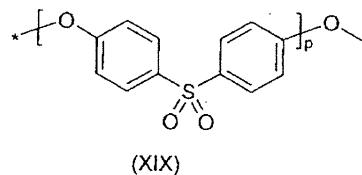
20

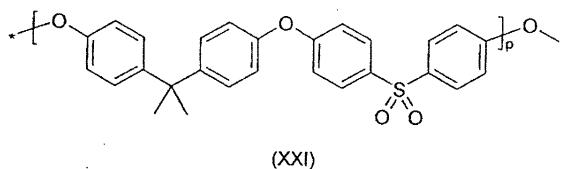
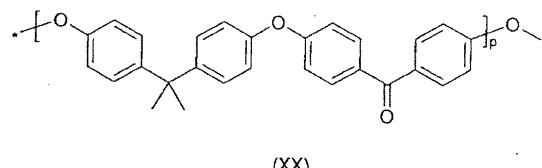


30

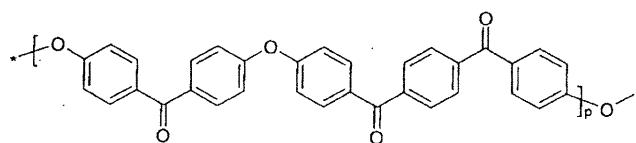


40

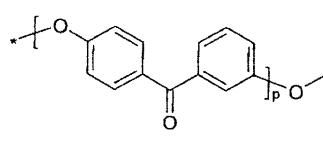




10



20

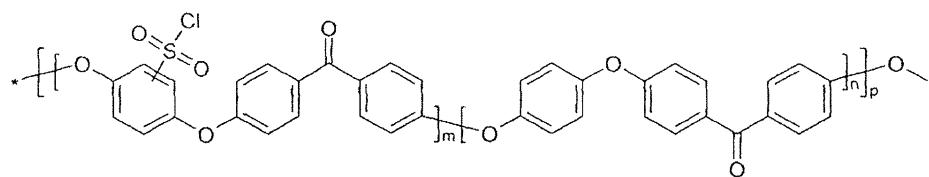


30

(式中、

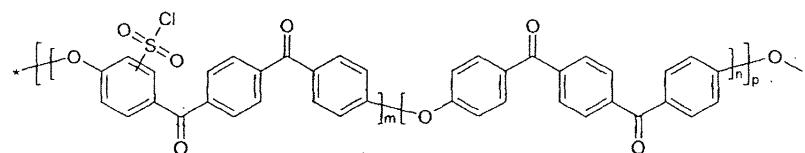
p は、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、 p は 40 ~ 300 で変動する)
をクロロスルホン化して、式 XXIV、XXV、XXVI、XXVII、XXVIII、
XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、
XXXVI、XXXVII および XXXVIII からなる群からいずれか 1 つ選択されるポリマー：

【化3】



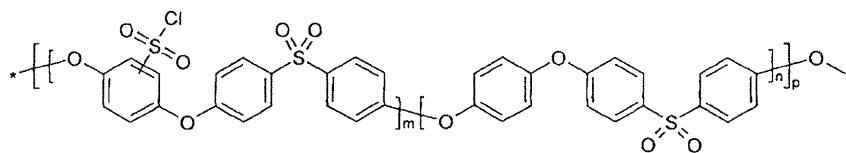
(XXIV)

10

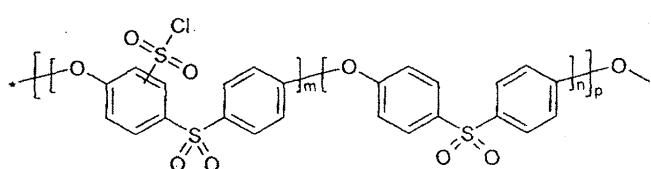


(XXV)

20

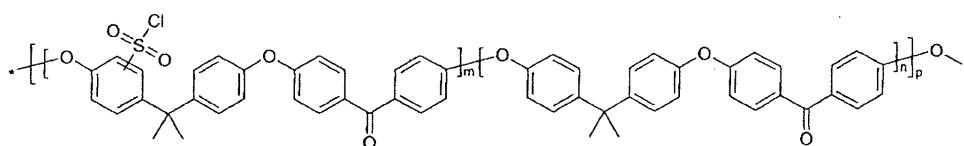


(XXVI)



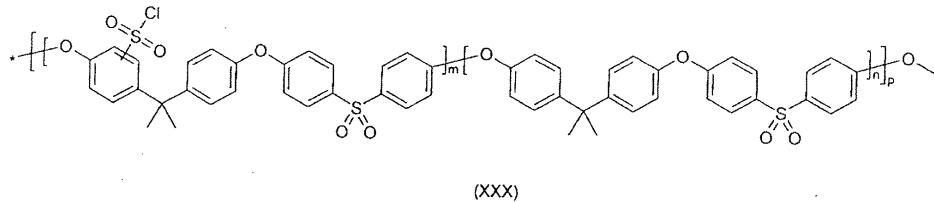
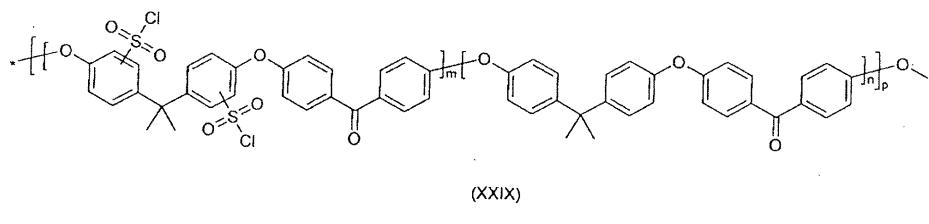
(XXVII)

30

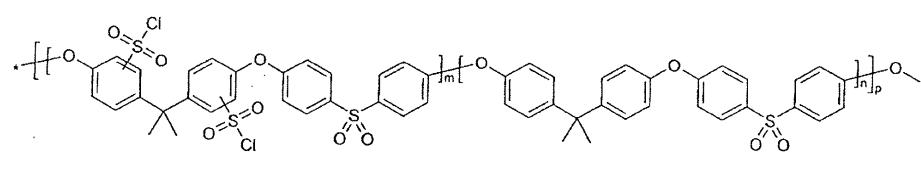


(XXVIII)

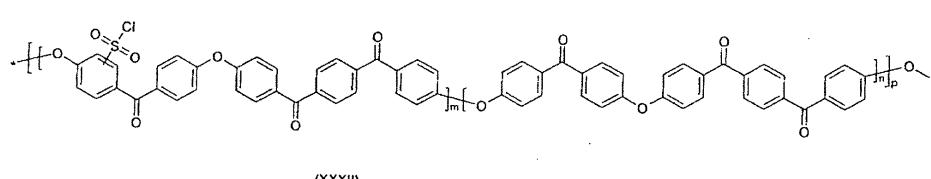
40



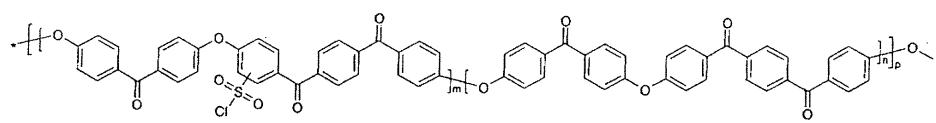
10

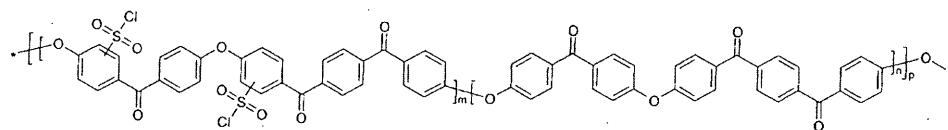


20

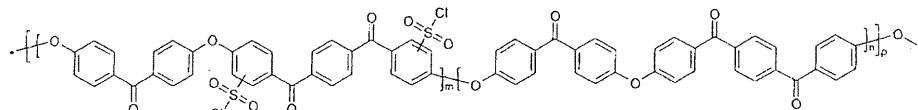


30



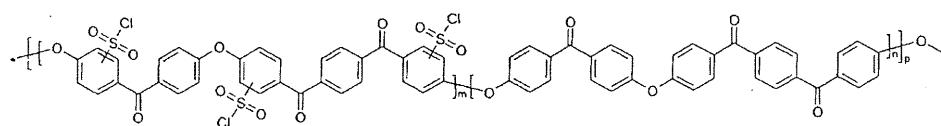


(XXXIV)



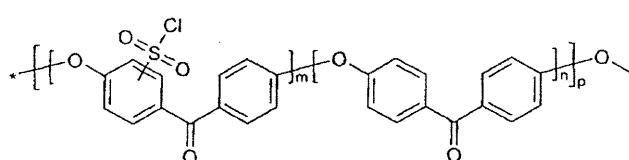
(XXXV)

10



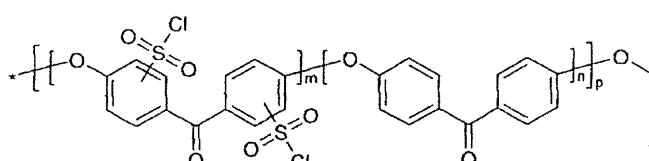
(XXXVI)

20



(XXXVII)

30



(XXXVIII)

40

(式中、

m は、クロロスルホン化基によって官能化されたオキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は 50 ~ 100 %、好ましくは 90 ~ 100 % の間で変動する）を表し、

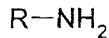
n は、クロロスルホン化基によって官能化されていないジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は 0 ~ 50 %、好ましくは 0 ~ 10 % の間で変動する）を表し、

p は、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、*p* は 40 ~ 300 で変動し、好ましくは *p* は 60 ~ 200 で変動する）を得、

50

第2の工程では、溶媒中で、式XXIV、XXV、XXVI、XXVII、XXVIII
I、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、
XXXVI、XXXVIIおよびXXXVIIIからなる群からいずれか1つ選択される
ポリマーを、式XXXIXのアミン：

【化4】



(XXXIX)

10

(式中、

Rは、

・H、またはシクロアルキル、アリール、パーフルオロアルキル、ポリフルオロアルキル、モノもしくはポリエトキシリモチーフで任意に置換された1～30個の直鎖状もしくは分岐鎖状炭素原子を有するアルキル、もしくはシクロアルキル基、

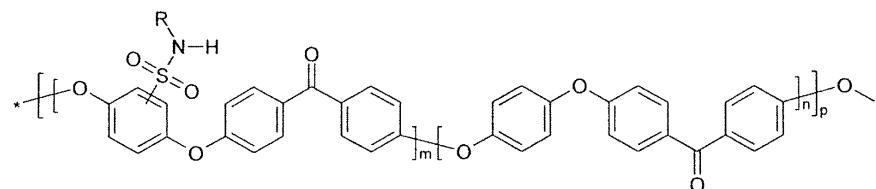
・アルキル、シクロアルキル、ポリフルオロもしくはパーフルオロアルキルモチーフ、ニトリル官能基、アルキルまたはアルキルスルホニル官能基、フッ素原子で任意に置換されたアリールまたはポリアリール基

から選択される基または異なる複数の基を表す)

と反応させて、式XL、XL I、XL II、XL III、XL IV、XL V、XL VI、
XL VII、XL VIII、XL IX、L、LI、LII、LIIIおよびLIVからな
る群からいずれか1つ選択されるポリマー：

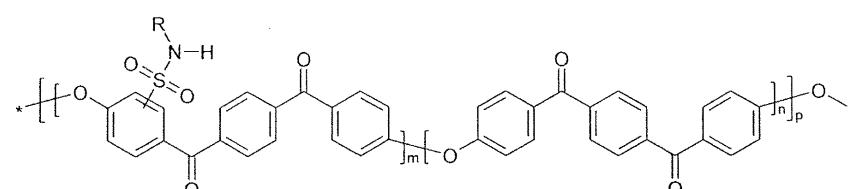
20

【化5】



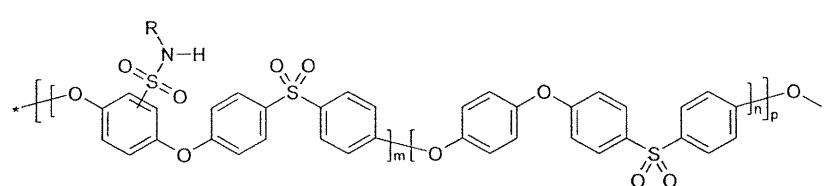
(XL)

10



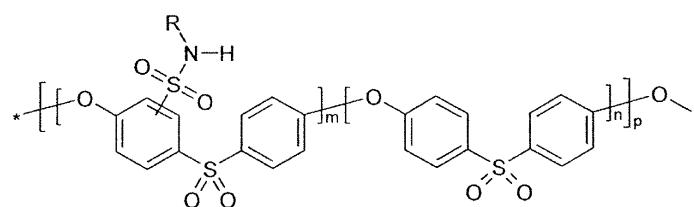
(XLI)

20



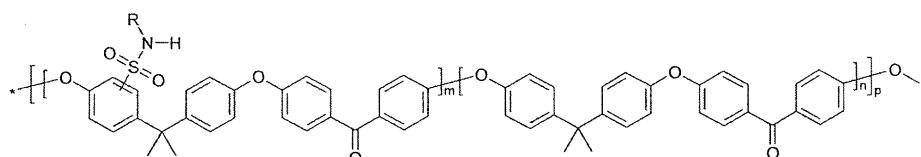
(XLII)

30

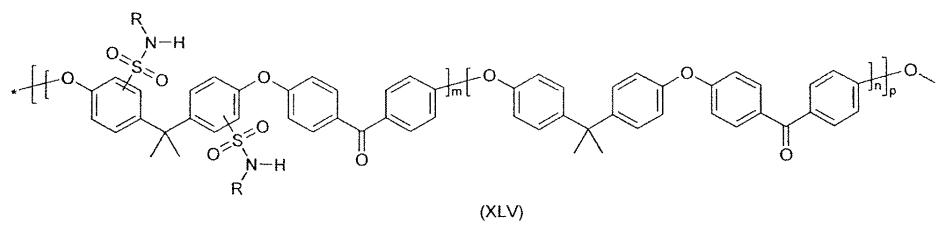


(XLIII)

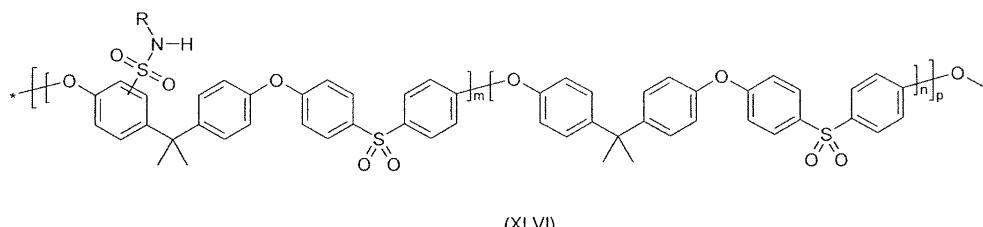
40



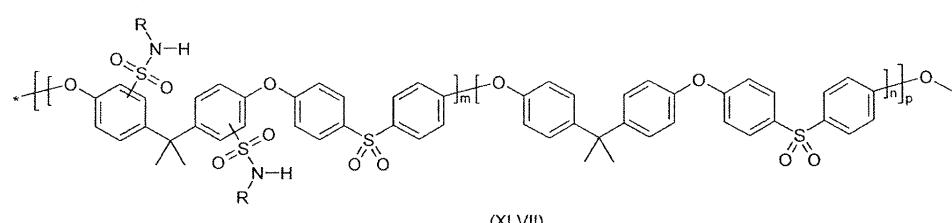
(XLIV)



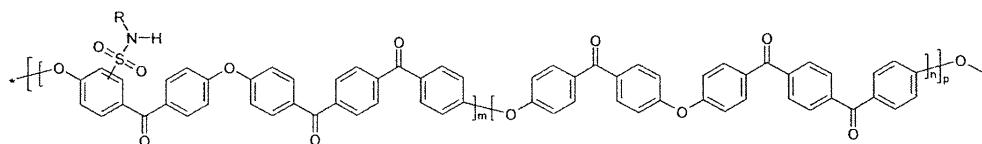
(XLV)



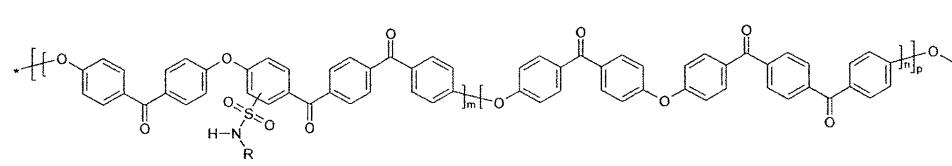
(XLVI)



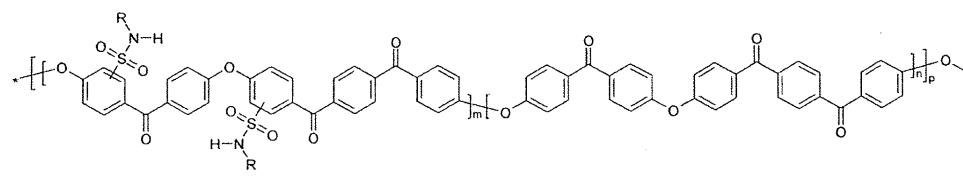
(XLVII)



(XLVIII)



(XLIX)



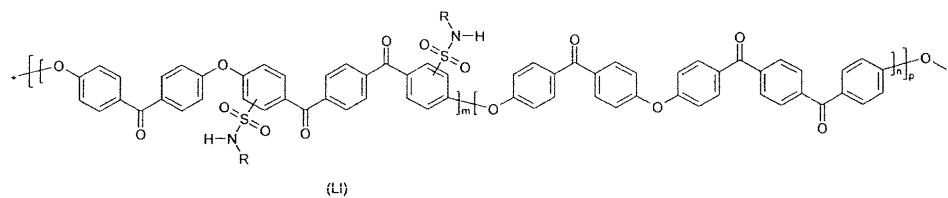
(L)

10

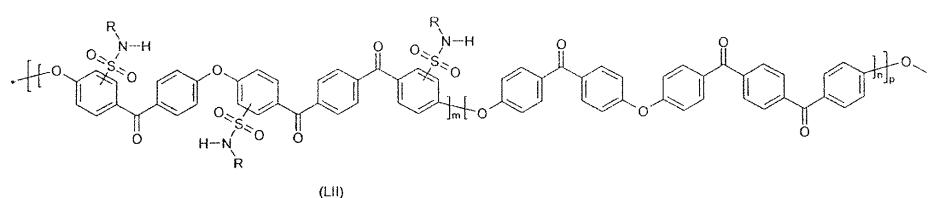
20

30

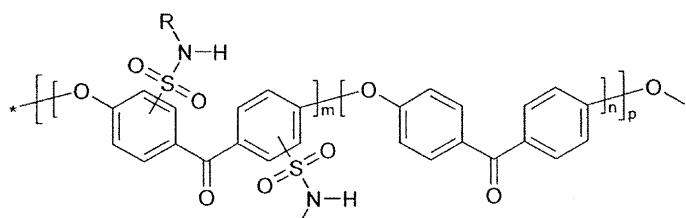
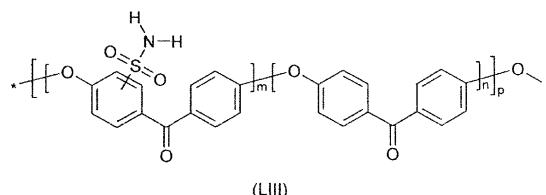
40



10



20



(式中、mは、スルホンアミド官能基を有する官能化オキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は50~100%の間で変動する)を表し、

n は、スルホンアミド官能基によって官能化されていないオキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は 0 ~ 50 % の間で変動する）を表し、

p は、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、p は 40 ~ 300 で変動する)を得る。

第3の工程では、式XL、XL_I、XL_{II}、XL_{III}、XL_{IV}、XL_V、XL_V_I、XL_V_{II}、XL_V_{III}、XL_V_{IV}、XL_V_{VI}およびXL_V_{II}からなる群からいすれか1つ選択されるポリマーを溶媒中、0～80の温度でリチウムまたはナトリウム塗基と反応させる。

ことを特徴とする、請求項 1～3 のうちの 1 項に記載のポリマーの合成方法。

【請求項 5】

前記XXXIXアミンの前記R基は、メチル、エチル、プロピル、シクロプロピル、ブチル、1-デシル、1-ドデシル、1-ヘキサンデシル、1-オクチルデシル、(7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メチル、((1R)-7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メチル、(1S)-(7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メチル、シクロヘキシリメチル、フェニル、トリル、ナフチル、4-トリフルオロメチルフェニル、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル、4-シアノフェニル、ノ

30

40

50

ナフルオロブチル、ペンタフルオロフェニル、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル、4 - フルオロフェニル、2, 4 - ジフルオロフェニル、3, 5 - ジフルオロフェニル、2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニル、4 - シアノフェニル、4 - (トリフルオロメチル)フェニル、3 - (トリフルオロメチル)フェニル、2 - (トリフルオロメチル)フェニル、4 - メチルフェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、3, 5 - ジフルオロベンジル、4 - フルオロベンジル、3 - トリフルオロメチルベンジル、4 - トリフルオロメチルベンジル、2, 5 - ジメチルベンジル、2 - フェニルエチル、4 - メトキシフェニル、4 - n - ブチルフェニル、4 - t - ブチルフェニル、4 - ブトキシフェニル、2 - フルオロ - 5 - (トリフルオロメチル)フェニル、4 - エチルフェニル、フェノキシエチル、メトキシエチル、エトキシエチル、または4 - メトキシフェノキシエチル基であることを特徴とする、請求項4に記載の方法。 10

【請求項6】

前記クロロスルホン化を、1~10当量のアミドの存在下で1~10当量のクロロスルホン酸、1~30当量の塩化チオニルの混合物により0~80°の温度で行うことを特徴とする、請求項4~5のうちの1項に記載の方法。

【請求項7】

前記塩基は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、リチウムメチラート、ナトリウムメチラート、リチウムエチラート、ナトリウムエチラート、リチウムイソプロピラート、ナトリウムイソプロピラート、リチウムt - ブチラート、ナトリウムt - ブチラート、水素化リチウム、水素化ナトリウム、n - ブチルリチウム、n - ブチルナトリウム、s - ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、tert - ブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウム、フェニルナトリウム、ベンジルリチウム、ベンジルナトリウム、リチウムジムシラート、またはナトリウムジムシラートから選択されることを特徴とする、請求項4~6のうちの1項に記載の方法。 20

【請求項8】

前記クロロスルホン化をN,N - ジメチルホルムアミドの存在下で行うことを特徴とする、請求項4~7のうちの1項に記載の方法。

【請求項9】

前記クロロスルホン化を溶媒、好ましくはTHF、メチルTHF、ジクロロメタン、ジクロロエタンまたは溶媒の混合物中で行うことを特徴とする、請求項4~7のうちの1項に記載の方法。 30

【請求項10】

式XL、XLII、XLIII、XLIIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIIIおよびLIVからなる群からいずれか1つ選択されるスルホンアミドポリマーを形成するための、式XXIV、XXV、XXVI、XXVII、XXVIII、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVIIおよびXXXVIIIからなる群からいずれか1つ選択されるクロロスルホン化ポリマーの前記アミノ化反応を、THF、メチルTHF、メタノール、ジオキサンおよびイソプロパノールなどの溶媒に溶解した前記XXIXアミンの存在下、溶媒中で行うことを特徴とする、請求項4~9のうちの1項に記載の方法。 40

【請求項11】

式XXXIXのアミンによる、式XXIV、XXV、XXVI、XXVII、XXVIII、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVIIおよびXXXVIIIからなる群からいずれか1つ選択されるポリマーの前記アミノ化反応を-20~60°の温度で行うことを特徴とする、請求項4~10のうちの1項に記載の方法。

【請求項12】

10 μm~200 μmの厚さを有するフィルムを調製するための請求項1~3のうちの1項に記載のポリマーの使用。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 3 に記載のポリマーのうちの 1 種を、無水溶媒中で可溶化し、ポリマー溶液を固体担体に蒸着させ、次いで、前記ポリマー溶液の溶媒を 20 ~ 80 からなる温度での加熱、不活性ガスの吹き付けまたは減圧の印加により蒸発させることにより、微量の水分中または水分の非存在下で調製を行うこと、 を特徴とする、電池用の電解質として機能するフィルムの調製方法。

【請求項 1 4】

前記溶媒は D M S O であることを特徴とする、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 3 のうちの 1 項に記載のポリマーのフィルムを含み、かつ溶媒の有無に関わらず 10^{-6} S / cm のオーダーの伝導率を有することを特徴とする、電池用の電解質。 10

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 3 のうちの 1 項に記載のポリマーのフィルムを含み、かつ 20 ~ 100 の温度範囲で使用されることを特徴とする、電池用の電解質。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、スルホンアミドリチウムまたはナトリウム塩を含む新規なポリマー、その調製方法およびリチウムまたはナトリウム電池における電解質としてのその使用に関する。

【0 0 0 2】

より具体的には、本発明は、商業的に入手可能なポリマーから得られる新規なポリマー電解質ならびに新規なリチウムポリマーまたはナトリウムポリマー型電池に関する。 20

【背景技術】**【0 0 0 3】**

鉛蓄電池は何十年もの間、最もよく使用されている。しかし、鉛技術には電池の重量、鉛の毒性ならびに腐食性液体の使用に関連する数多くの欠点がある。そのため、その電極にニッケルおよびカドミウムが用いられるアルカリ乾電池（ニッケルカドミウム電池）、さらに最近ではニッケルおよび金属水素化物が用いられるアルカリ乾電池（ニッケル水素電池）、または亜鉛、カドミウムまたは鉄と共に酸化銀が用いられるアルカリ乾電池が開発されるようになった。これらの技術は全て、電解質として水酸化カリウム溶液を使用しており、電話およびコンピュータなどの携帯用機器の開発に伴うニーズに関する主な欠点として比較的低い質量エネルギー密度を有する。さらに、これらの電池の重量は電気自動車におけるそれらの使用の点で不利である。 30

【0 0 0 4】

そこで、製造業者は、リチウムがその中に挿入される炭素系の負極、および正極として高い酸化電位を有する金属酸化物、特にコバルトを用いるリチウム電池系の新商品を開発した。動作原理は以下の通りである。

【0 0 0 5】

電池の電気化学的充電中に、リチウムイオンはイオン伝導体および電子絶縁体である電解質を通り抜け、一般にグラファイトで形成された負極材料にインターラートされ、電池の放電中すなわち使用中は逆の現象が起き、リチウムイオンはインターラートされない。 40

【0 0 0 6】

電池において、電極を分離するイオン伝導体すなわち電解質は重要な要素である。一方で、その状態すなわち液体、固体またはゲル状は当該システムの安全性に影響を与え、他方で、その伝導率は動作温度範囲を決定する。

【0 0 0 7】

リチウム電池では、ジメチレンカーボネートまたはエチレンカーボネートなどの有機溶媒系の液体電解質およびヘキサフルオロリン酸リチウム LiPF₆ またはリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (CF₃SO₂)₂NLi などの溶解塩がよく使 50

用される。しかし、それらは腐食性および可燃性液体の取り扱いに関する最適な安全性条件を有していない。さらに、これらのシステムは、電池の充電中に短絡や電池の破壊を引き起こすことがある樹枝状結晶を形成し得るという欠点を有する。

【0008】

これらの主な欠点を克服するために、固体リチウムアノードポリマー電解質を用いる新しい技術が開発され、「リチウムポリマー電池」と命名された。例えば、フランス特許第2853320号には、電解質塩の存在下での光開始剤によるポリオルガノシロキサンの重合により得られる電解質について記載されている。陰イオンは固定化されず、電解質の中に移動し、それにより電極において分極現象を引き起こすという事実に加えて、この技術は特に有毒なヨードニウム触媒を必要とする。また、Chung-Bo Tsai、Yan-Ru Chen、We-n-Hsien Ho、Kuo-Feng Chiu、Shih-Hsuan Suは、米国特許出願公開第2012/0308899A1号において、PEEKのSPEEKへのスルホン化および対応するリチウム塩の調製について記載している。この単純な技術は、スルホン酸官能基上に負電荷の十分な非局在化を有することができず、リチウムイオンはスルホン酸官能基に配位されすぎるため非常に高い伝導率を達成することができない。さらに最近では、電解質として機能するリチウム塩を含むモノマーの重合により陰イオンを固定化することを試みた何人かの著者らにより別の手法が公開された。フランス特許第2979630号およびD. Giggemsらの刊行物Nature Materials, 12, 452-457 (2013)には、その陰イオンがポリマーに結合される電解質を含むブロックコポリマーの合成について記載されている。示された伝導率はリチウムポリマー電池において今まで得られた中で最高である。この種の電解質の合成では、出発モノマーは市販されておらず、いくつかの工程で調製しなければならない。さらに、ブロックポリマーを調製するための重合技術は他の重合技術と比較してコストがかかる。
10

【0009】

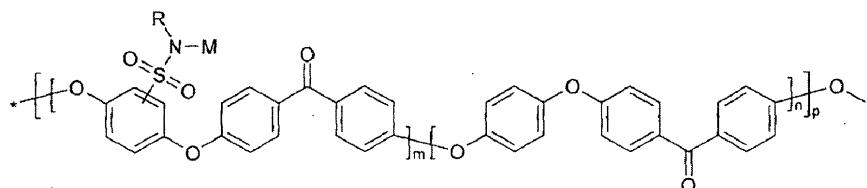
これらの欠点を克服するために、本出願人はコストが低い既存のポリマーを用いる方向で進めることを選択した。

【発明の概要】

【0010】

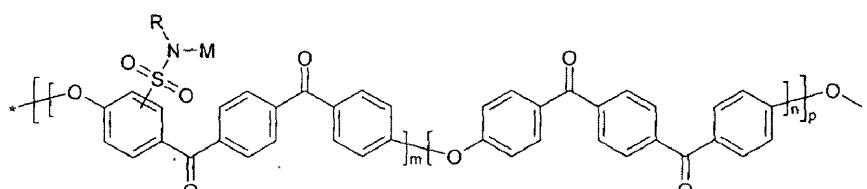
本発明は、電池用の電解質すなわち伝導性ポリマーとして使用される、式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIVおよびXVの新規なポリマー：
30

【化1】

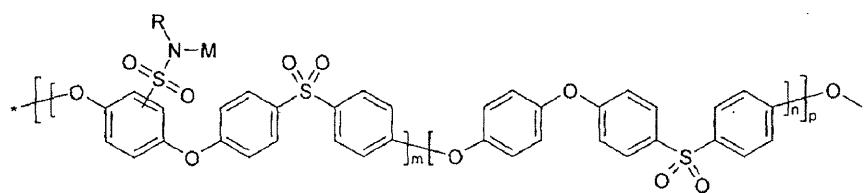


(I)

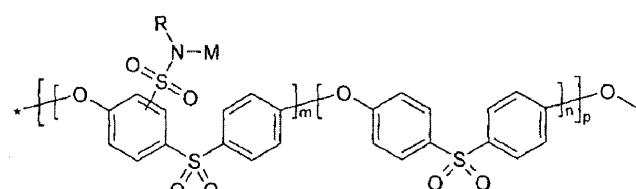
40



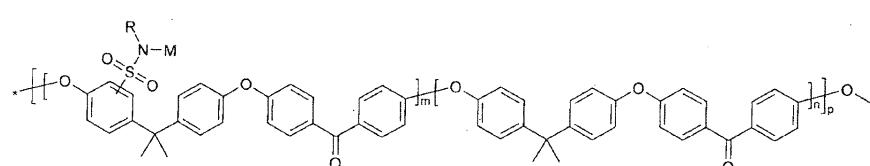
(II)



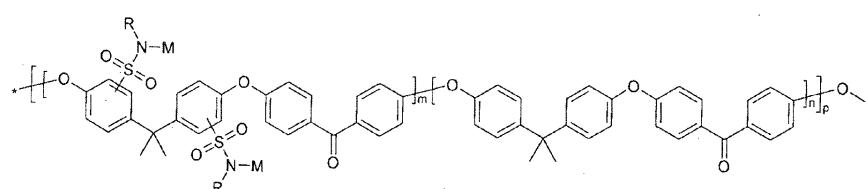
(III)



(IV)

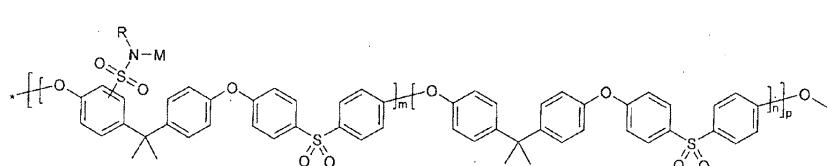


(V)



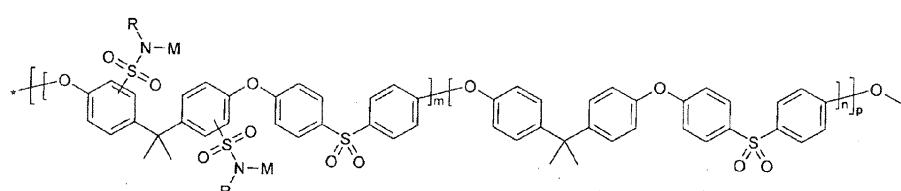
(VI)

10



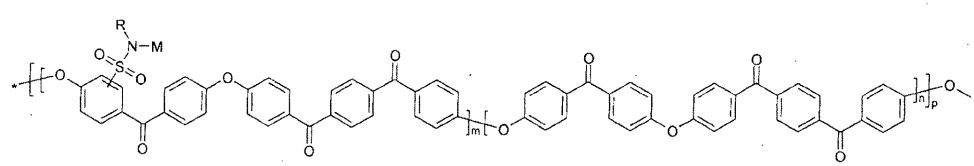
(VII)

30



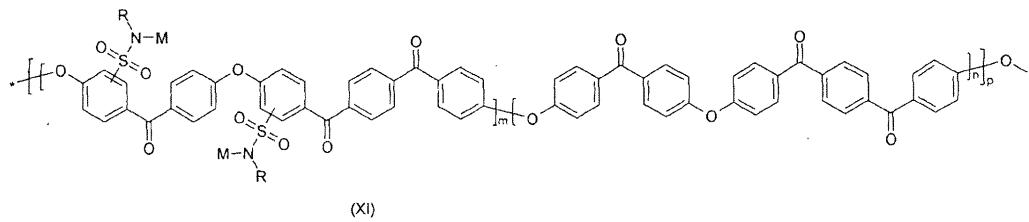
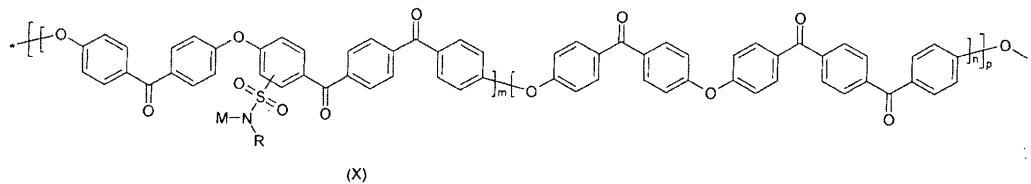
(VIII)

40

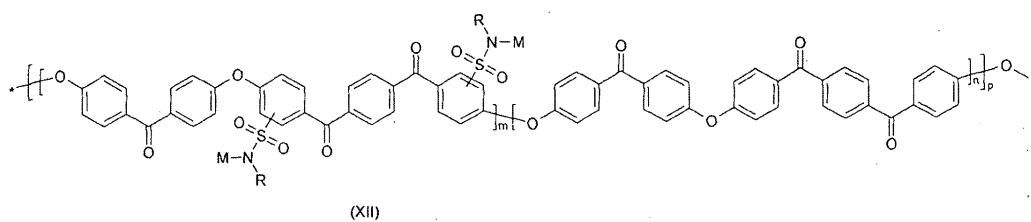


(IX)

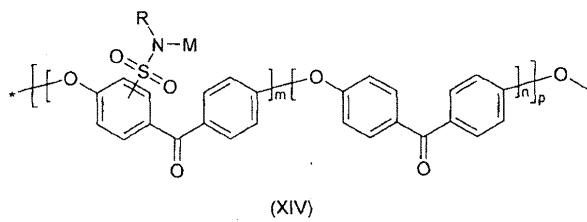
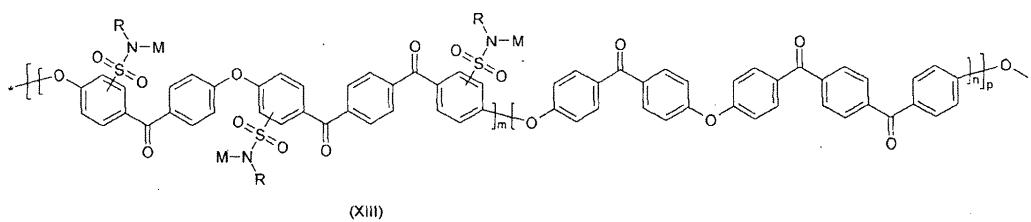
50



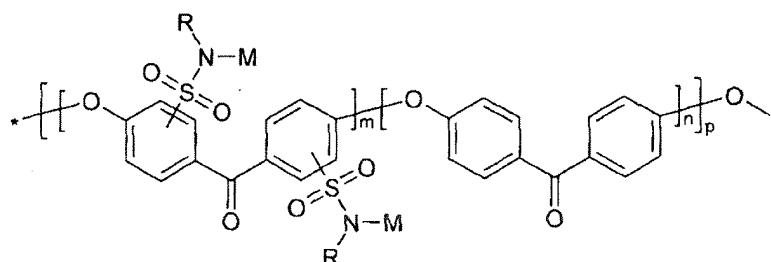
10



20



30



40

(式中、

Mは、リチウムまたはナトリウム原子を表し、

Rは、

・シクロアルキル、アリールモチーフで任意に置換された1～30個の直鎖状もしくは分岐鎖状炭素原子を有するアルキル基、

50

・芳香族基で任意に置換されたシクロアルキル基、
 ・アルキル、シクロアルキル、ポリフルオロもしくはパーフルオロアルキル鎖、ニトリル官能基、アルキルスルホニル官能基、フッ素原子で任意に置換されたアリールまたはポリアリール基、

を表し、

mは、スルホンアミドモチーフによって官能化されたオキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は50～100%、好ましくは90～100%の間で変動する）を表し、

nは、1つ以上のスルホンアミドモチーフによって官能化されていないオキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は0～50%の間で変動する）を表し、
10

pは、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、pは40～300、好ましくは60～200の間で変動する）

に関する。

【0011】

好ましくは、式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIVおよびXVの新規なポリマーにおいて、

Mは、リチウム原子を表し、

Rは、

・メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、エチルヘキシル基などの1～10個の炭素原子を有するアルキル、
20

・2,2-ジフルオロエチル、2,2-ジフルオロ-2-(トリフルオロメチル)エチル基、

・フェニル、トリル、ナフチル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、シアノフェニル、アルキルスルホニルフェニル、アリールスルホニルフェニル型のアリール基

を表し、

mは、スルホンアミドモチーフによって官能化されたオキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は90～100%の間で変動する）を表し、
30

nは、スルホンアミドモチーフによって官能化されていないオキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有しないポリマー単位の割合（この割合は0～10%の間で変動する）を表し、

pは、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、Pは40～300で変動する。

【0012】

より具体的には、式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIVおよびXVのポリマー
(式中、

Mは、リチウムまたはナトリウム原子を表し、

Rは、

・メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、エチルヘキシル基などの1～10個の炭素原子を有するアルキル基、

・2,2-ジフルオロエチル、2,2-ジフルオロ-2-(トリフルオロメチル)エチル基、

・フェニル、トリル、ナフチル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、シアノフェニル、アルキルスルホニルフェニル、アリールスルホニルフェニル、メトキシフェニル、ブトキシフェニル、ペンタフルオロフェニル、アルキルスルホニルフェニル、フルオロフェニル型のアリール基

を表し、

mは、スルホンアミドモチーフによって官能化されたオキソアリールまたはジオキソア
40

10

30

40

50

リールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は90～100%の間で変動する）を表し、

nは、スルホンアミドモチーフによって官能化されていないオキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有しないポリマー単位の割合（この割合は0～10%の間で変動する）を表し、

pは、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、Pは60～200で変動する）が好ましい。

【0013】

非常に好ましくは、式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、
X、XI、XII、XIII、XIVおよびXVのポリマーは、

Mが、リチウムまたはナトリウム原子を表し、

Rが、メチル、エチル、プロピル、シクロプロピル、ブチル、1-デシル、1-ドデシル、1-ヘキサンデシル、1-オクチルデシル、(7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メチル、((1R)-7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メチル、(1S)-(7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メチル、シクロヘキシリメチル、フェニル、トリル、ナフチル、4-トリフルオロメチルフェニル、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル、4-シアノフェニル、ノナフルオロブチル、ペンタフルオロフェニル、2,3,5,6-テトラフルオロフェニル、4-フルオロフェニル、2,4-ジフルオロフェニル、3,5-ジフルオロフェニル、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル、4-シアノフェニル、4-(トリフルオロメチル)フェニル、3-(トリフルオロメチル)フェニル、2-(トリフルオロメチル)フェニル、4-メチルフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、3,5-ジフルオロベンジル、4-フルオロベンジル、3-トリフルオロメチルベンジル、4-トリフルオロメチルベンジル、2,5-ジメチルベンジル、2-フェニルエチル、4-メトキシフェニル、4-n-ブチルフェニル、4-t-ブチルフェニル、4-ブトキシフェニル、2-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)フェニル、4-エチルフェニル、フェノキシエチル、メトキシエチル、エトキシエチル、4-メトキシフェノキシエチル基であり、

mが、スルホンアミドによって官能化されたジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は90～100%の間で変動する）を表し、

nが、スルホンアミドによって官能化されていないジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は0～10%の間で変動する）を表し、

pが、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、Pが60～200で変動するポリマーから選択される。

【0014】

本発明は、電池用の上記ポリマーによって形成された電解質ならびにそのような電解質を含む電池にも関する。

【0015】

なお、本発明に係る上記ポリマーはスルホン酸モチーフ- SO_3H を有しない。これらのモチーフは、その強度が非常に限られており、かつ陽イオン、特にリチウムイオンに非常に多く結合する酸性官能基を形成する。本発明に係るポリマーのスルホンアミドモチーフは、その強度がスルホン酸モチーフの強度より大きく、かつ陽イオン、特にリチウムイオンにそれほど顕著に結合しない酸性官能基を形成し、このようにしてこれらの電解質への移動を容易にする。

【発明を実施するための形態】

【0016】

第1の変形によれば、

1) 第1の工程において、最適化プロセスに従い、クロロスルホン酸、塩化チオニルおよびホルムアミドの混合物により、式XVI、XVII、XVIII、XI X、XX、X XI、XXIIおよびXXIIIのポリマー：

10

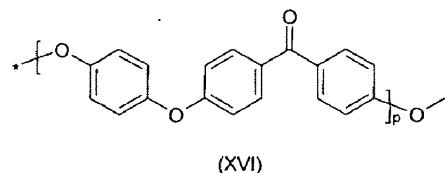
20

30

40

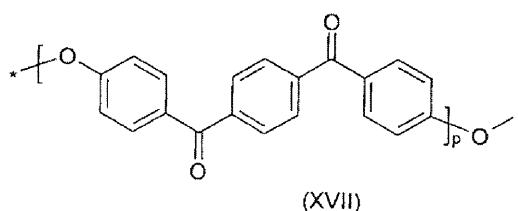
50

【化 2】



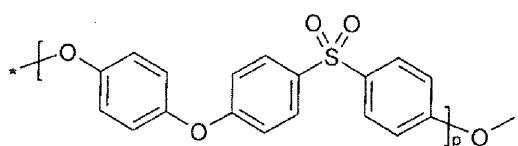
(XVI)

10



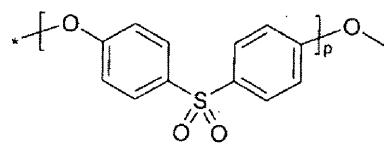
(XVII)

20

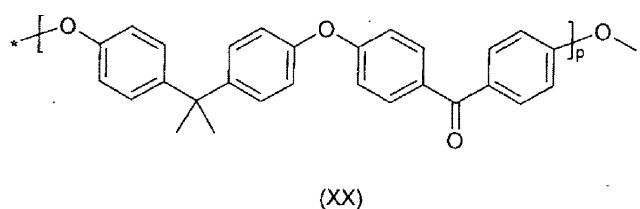


(XVIII)

30

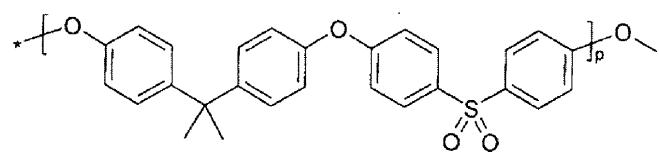


(XIX)

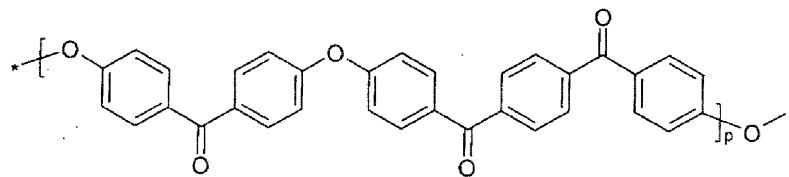


(XX)

40

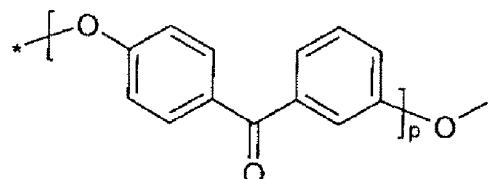


(XXI)



(XXII)

10



(XXIII)

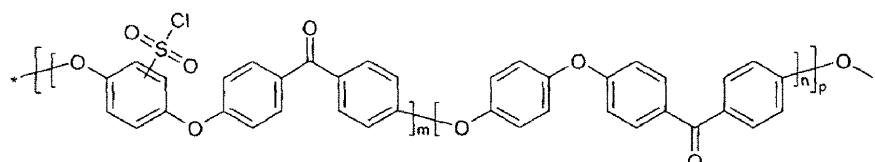
(式中、

20

p は、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、 p は 40 ~ 300、好ましくは 60 ~ 200 の間で変動する)

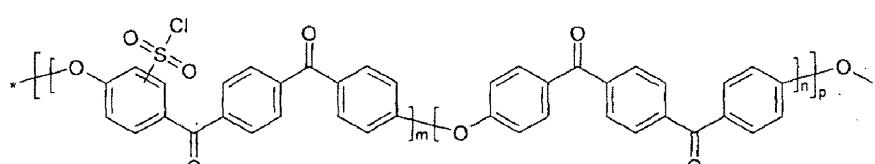
をクロロスルホン化して、式 XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVII、XIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII および XXXVIII のポリマー：

【化 3】



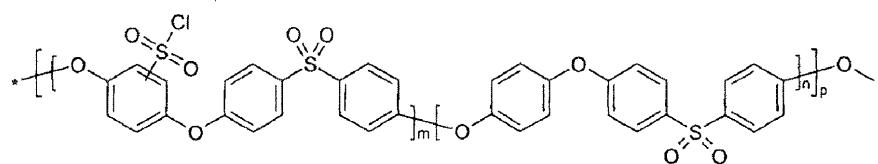
(XXIV)

30

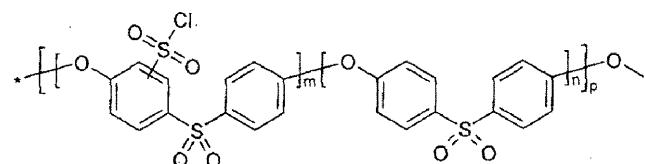


(XXV)

40

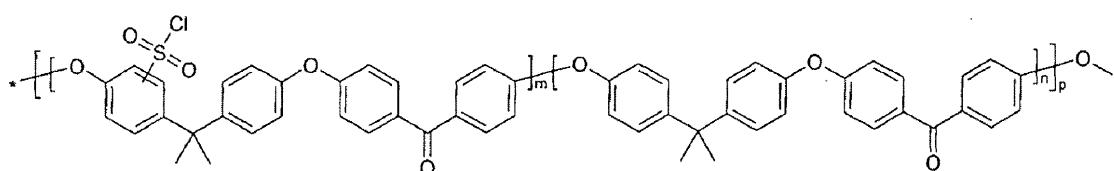


(XXVI)



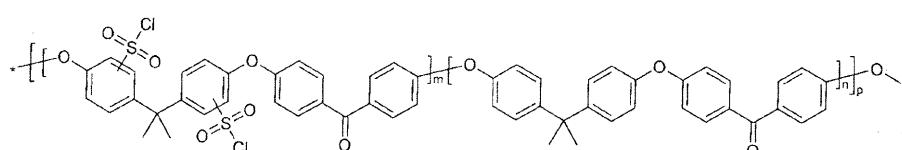
(XXVII)

10



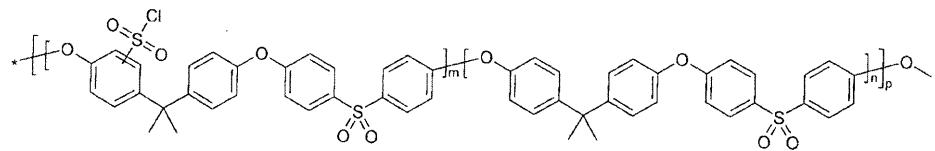
20

(XXVIII)



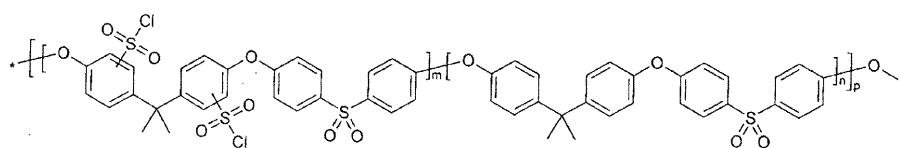
30

(XXIX)

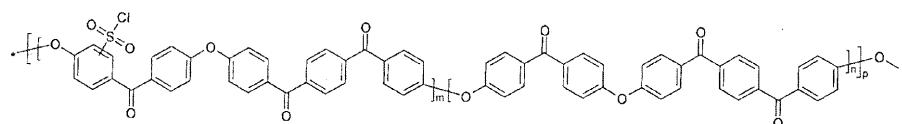


(XXX)

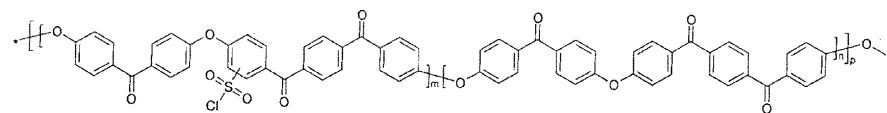
40



(XXXI)

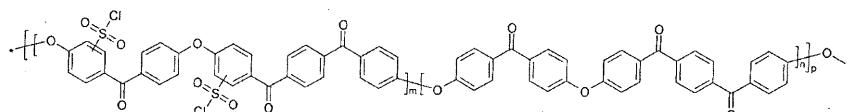


(XXXII)



10

(XXXIII)



(XXXIV)

(式中、

20

mは、クロロスルホン化基によって官能化されたオキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は50～100%、好ましくは90～100%の間で変動する）を表し、

nは、クロロスルホン化基によって官能化されていないジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は0～50%、好ましくは0～10%の間で変動する）を表し、

pは、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、pは40～300、好ましくは60～200の間で変動する）

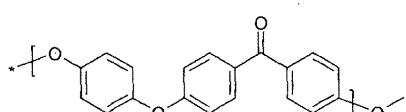
を得ることにより、式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIVおよびXVのポリマーを得てもよい。

30

【0017】

出発ポリマーは市販されている製品である。式XVのポリマーは、ポリ（エーテルエーテルケトン）またはPEEKとして商業的に知られており、

【化4】

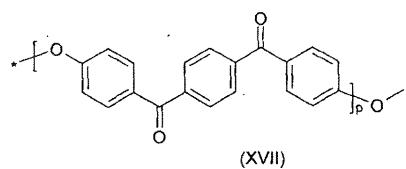


(XVI)

40

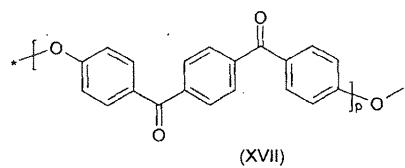
ポリマーXVIIは、ポリ（エーテルケトンケトン）またはPEKKとして商業的に知られており、

【化5】



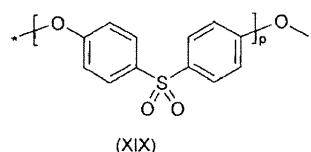
ポリマー-XVIIは、ポリ（エーテルエーテルスルホン）またはPESとして商業的に知られており、10

【化6】



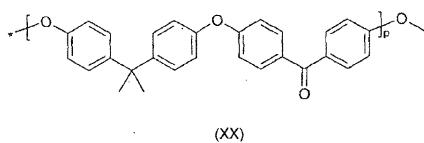
ポリマー-XIXは、ポリ（エーテルスルホン）またはPESとして商業的に知られており、20

【化7】



ポリマー-XXは、ポリ（アレーンエーテルケトン）ファミリーに属し、ポリ（ビスフェノールA PAEK）として商業的に知られており、30

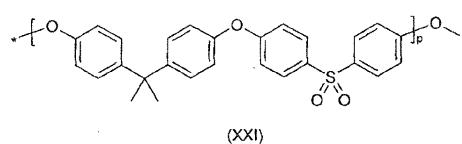
【化8】



ポリマー-XXIは、ポリ（アレーンエーテルスルホン）ファミリーに属し、ポリ（ビスフェノールA PAES）として商業的に知られており、

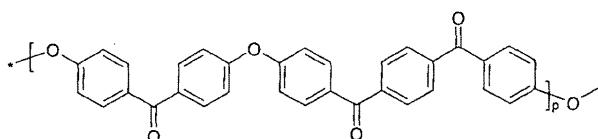
【化9】

40



ポリマー-XXIIは、ポリ（エーテルケトンエーテルケトンケトン）またはPEKEKとして商業的に知られており、

【化10】

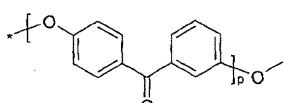


(XXIII)

ポリマーXXIIは、ポリ(エーテルケトン)またはPEKとして商業的に知られている。

10

【化11】



(XXIII)

【0018】

商業的に入手可能であるか、ポリ(アリールエーテルケトン)、ポリ(アリールエーテルスルホン)ファミリーではない多くの他のポリマーが存在するため、このポリマーの列挙は網羅的ではない。本発明によれば、好ましいポリマーは、それらの高可用性により、PEEK、PEK、PES、PEKKおよびPEKEKKである。

20

【0019】

クロロスルホン化は、溶媒を用いて／用いずに、1～10当量のクロロスルホン酸、1～30当量の塩化チオニル、1～10当量のアミド、好ましくはN,N-ジメチルホルムアミドを用いて0～80℃の温度で行う。本発明に係る好ましい溶媒は、THF、メチルTHF、ジクロロメタン、ジクロロエタンである。特定のポリマーのクロロスルホン化により、数多くの異性体の混合物が生じ得る。これは特に、ポリマーXXIIすなわちPEKEKKに当てはまる。クロロスルホン化ポリマーXXIX、XXXII、XXXIV、XXXV、XXXVIおよびXXXVIIは例として挙げられている。クロロスルホン化中に他の異性体が形成されることもある。

30

【0020】

2) 第2の工程において、リチウムまたはナトリウム塩基の存在下または非存在下、溶媒中で、式XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVIII、XIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVIIおよびXXXVIIIのポリマーを、式XXXIXのアミン：

【化12】



40

(XXXIX)

(式中、

Rは、

・シクロアルキル、アリール、パーエルオロアルキル、ポリフルオロアルキル、モノもしくはポリエトキシルモチーフで任意に置換された1～30個の直鎖状もしくは分岐鎖状炭素原子を有するアルキルまたはシクロアルキル基、

・アルキル、シクロアルキル、ポリフルオロもしくはパーエルオロアルキルモチーフ、ニトリル官能基、アルキルまたはアルキルスルホニル官能基、フッ素原子で任意に置換さ

50

れたアリールまたはポリアリール基、

から選択される基または異なる複数の基を表し、

mは、グラフト化スルホンアミド塩を有するオキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は50～100%、好ましくは90～100%の間で変動する）を表す）

と反応させる。

【0021】

本発明で使用することができるアミンの非限定的な例として、4-アミノインダン、5-アミノインダン、2-イソプロピルスルホニルアニリン、2-プロピルスルホニルアニリン、1-アミノ-5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン、6-アミノキノキサリン、3-トリフルオロメチルアニリン、4-トリフルオロメチルアニリン、2,2,2-トリフルオロエチルアミン、アニリン、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ペニタフルオロアニリン、4-フルオロアニリン、メトキシメチルアミン、エトキシエチルアミン、フェノキシエチルアミン、4-メトキシフェノキシエチルアミン、メトキシエトキシエチルアミン、2-フルオロフェノキシエチルアミンが挙げられる。

【0022】

リチウムまたはナトリウム塩基は、好ましくは、リシン、ソーダ、リチウムメチラート、ナトリウムメチラート、リチウムエチラート、ナトリウムエチラート、リチウムイソブロピラート、ナトリウムイソブロピラート、リチウムt-ブチラート、ナトリウムt-ブチラート、水素化リチウム、水素化ナトリウム、n-ブチルリチウム、n-ブチルナトリウム、s-ブチルリチウム、リチウムジイソブロピルアミド、tert-ブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウム、フェニルナトリウム、ベンジルリチウム、ベンジルナトリウム、リチウムジムシラート、ナトリウムジムシラートから選択される。好ましい塩基は反応中に水を生成しないものである。

【0023】

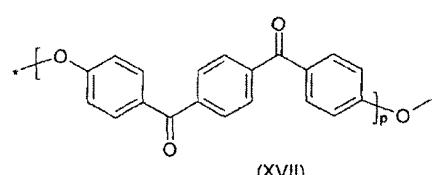
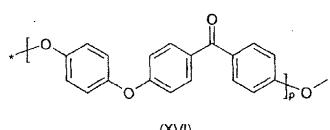
式XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVIII、IX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVIIおよびXXXVIIIのクロロスルホン化ポリマーと式XXXIXのアミンとの縮合反応のために使用される溶媒は、極性の非プロトン溶媒である。好ましい溶媒は、THF、メチルTHF、ジオキサン、ジクロロメタンおよびジクロロエタン、ジメチルスルホキシドである。

【0024】

第2の変形によれば、

1) 第1の工程において、最適化プロセスに従い、クロロスルホン酸、塩化チオニルおよびホルムアミドの混合物により、式XVI、XVII、XVIII、IX、XX、XXXIおよびXXXIIのポリマー：

【化13】

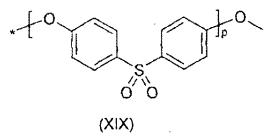
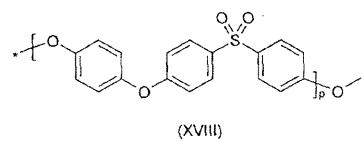


10

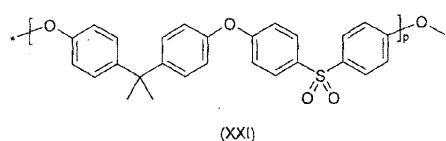
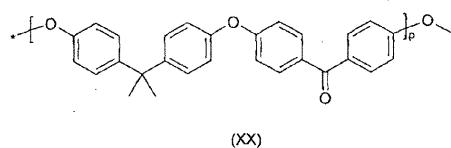
20

30

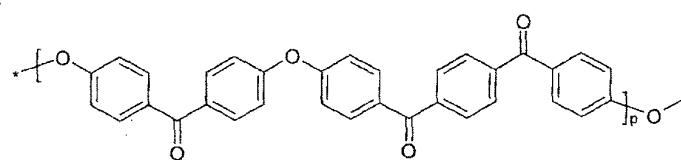
40



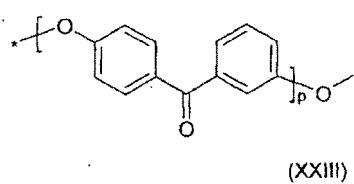
10



20



30



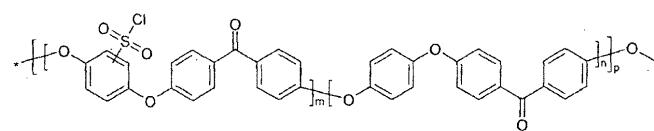
40

(式中、

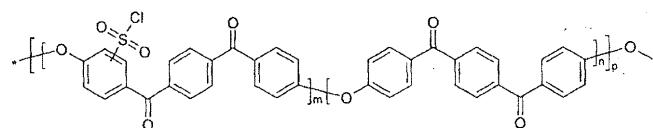
p は、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、 p は 40 ~ 300、好ましくは 60 ~ 200 の間で変動する)

をクロロスルホン化して、式 XXIV、XXV、XXVI、XXVII、XXVIII、
XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、
XXXVI、XXXVII および XXXVIII のポリマー：

【化14】

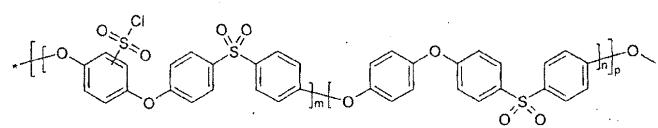


(XXIV)



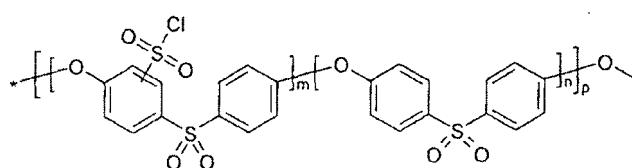
(XXV)

10



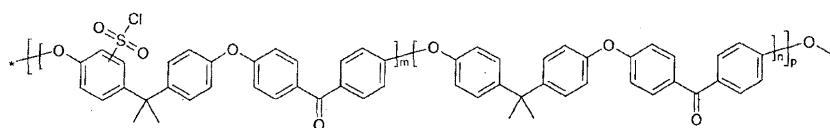
(XXVI)

20

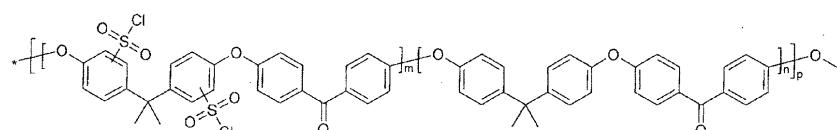


(XXVII)

30

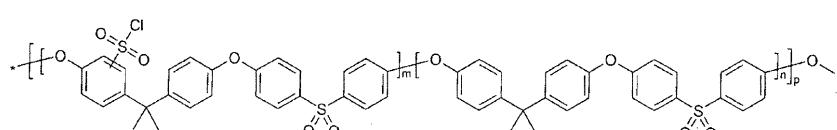


(XXVIII)



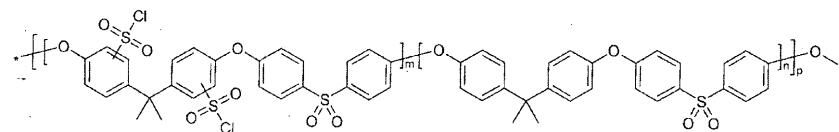
(XXIX)

40

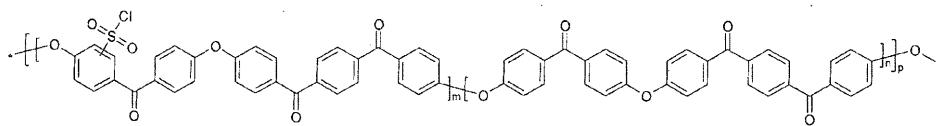


(XXX)

50

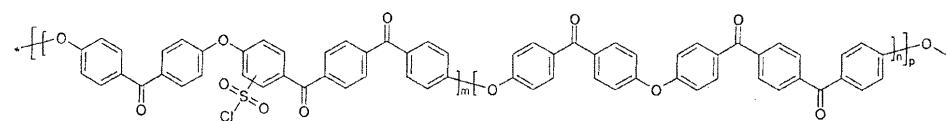


(XXXI)



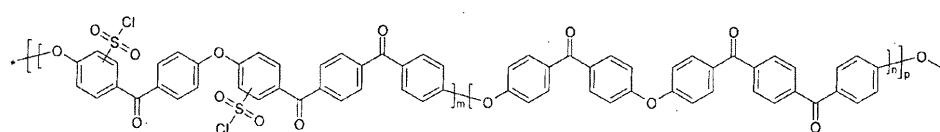
10

(XXXII)

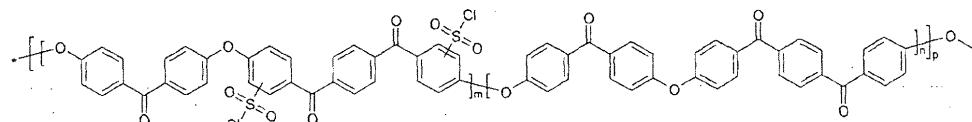


(XXXIII)

20

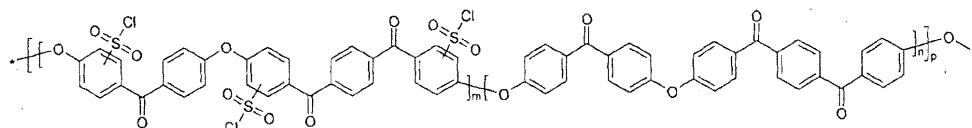


(XXXIV)



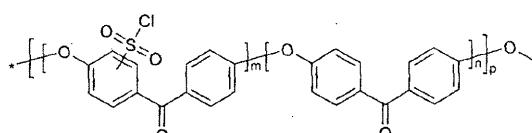
30

(XXXV)

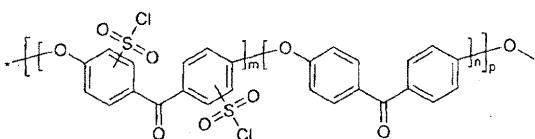


(XXXVI)

40



(XXXVII)



(XXXVIII)

(式中、

mは、クロロスルホン化基によって官能化されたオキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は50～100%、好ましくは90～100%の間で変動する）を表し、 10

nは、クロロスルホン化基によって官能化されていないジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は0～50%、好ましくは0～10%の間で変動する）を表し、

pは、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、pは40～300、好ましくは60～200の間で変動する）

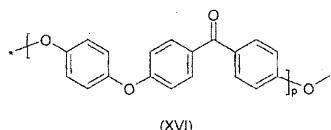
を得ることにより、式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIVおよびXVのポリマーを得てもよい。

【0025】

20

出発ポリマーは市販されている製品である。式XVのポリマーは、ポリ（エーテルエーテルケトン）またはPEEKとして商業的に知られており、

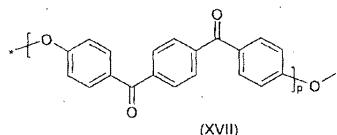
【化15】



(XVI)

ポリマーXVIIは、ポリ（エーテルケトンケトン）またはPEKKとして商業的に知られており、 30

【化16】

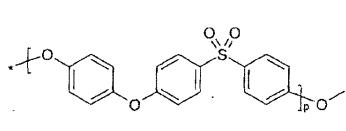


(XVII)

ポリマーXVIIIは、ポリ（エーテルエーテルスルホン）またはPEESとして商業的に知られており、

【化17】

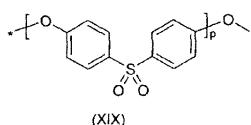
40



(XVIII)

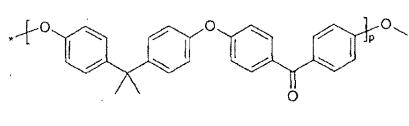
ポリマーXIXは、ポリ（エーテルスルホン）またはPEESとして商業的に知られており、

【化18】



ポリマーXXは、ポリ(アレーンエーテルケトン)ファミリーに属し、ポリ(ビスフェノールA PAEK)として商業的に知られており、

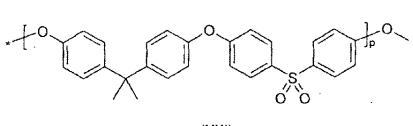
【化19】



10

ポリマーベニルIは、ポリ(アレーンエーテルスルホン)ファミリーに属し、ポリ(ビスフェノールA PAES)として商業的に知られており、

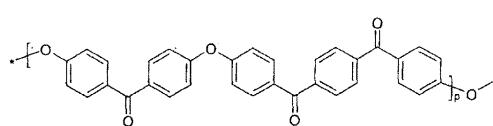
【化20】



20

ポリマーベニルIIは、ポリ(エーテルケトンエーテルケトンケトン)またはPEKEKとして商業的に知られており、

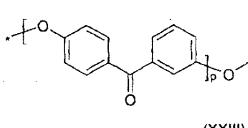
【化21】



30

ポリマーベニルIIIは、ポリ(エーテルケトン)またはポリ(エーテルケトン)またはPEKとして商業的に知られている。

【化22】



【0026】

商業的に入手可能であるか、ポリ(アリールエーテルケトン)、ポリ(アリールエーテルスルホン)ファミリーではない多くの他のポリマーが存在するため、このポリマーの列挙は網羅的ではない。本発明によれば、好ましいポリマーは、それらの高可用性により、PEEK、PEK、PES、PEKKおよびPEKEKKである。

40

【0027】

クロロスルホン化は、溶媒を用いて／用いずに、1～10当量のクロロスルホン酸、1～30当量の塩化チオニル、1～10当量のアミド、好ましくはN,N-ジメチルホルムアミドを用いて0～80°の温度で行う。本発明に係る好ましい溶媒は、THF、メチルTHF、ジクロロメタン、ジクロロエタンである。特定のポリマーのクロロスルホン化により、数多くの異性体の混合物が生じ得る。これは特に、ポリマーベニルIIすなわちPEKEKKに当てはまる。クロロスルホン化ポリマーベニルIII、ベニルIII、ベニルIII

50

V、XXXVおよびXXXVIは例として挙げられている。クロロスルホン化中に他の異性体が形成されることもある。

【0028】

2) 第2の工程において、式XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVIII、
XI、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、
XXXVIIおよびXXXVIIIのポリマーを、式：

【化23】

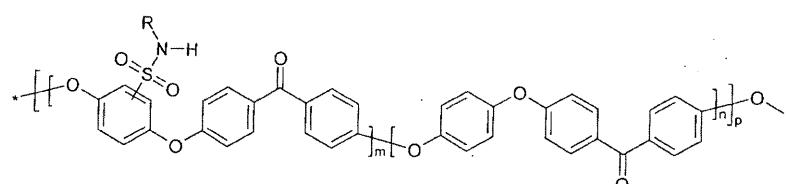


(XXXIX)

10

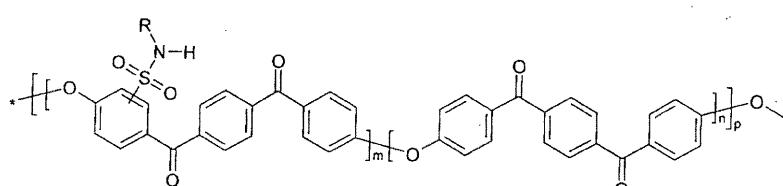
のアミンと反応させて、式XL、XL-I、XL-II、XL-III、XL-IV、XL-V、
XL-VI、XL-VII、XL-VIII、XL-IX、L、LI、L-II、L-IIIおよびLI
Vのポリマー：

【化24】



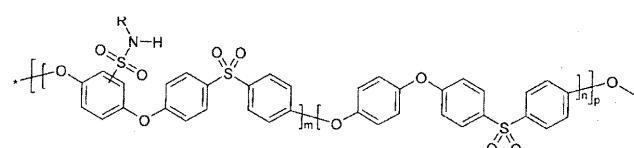
20

(XL)

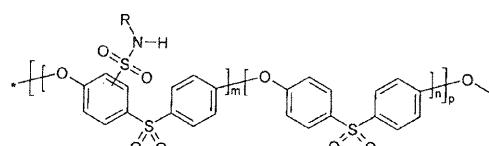


30

(XL-I)

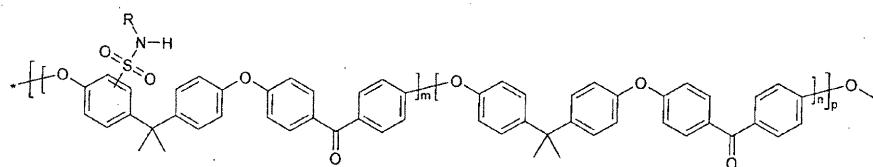


(XL-II)

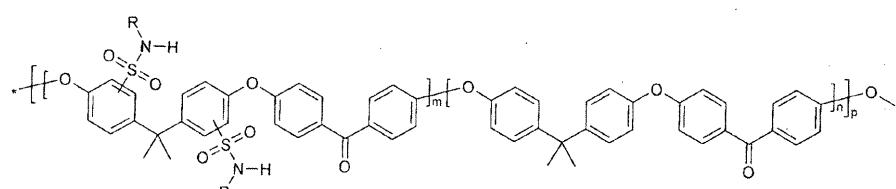


(XL-III)

40

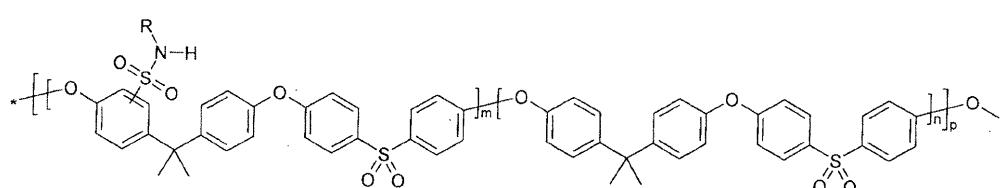


(XLIV)



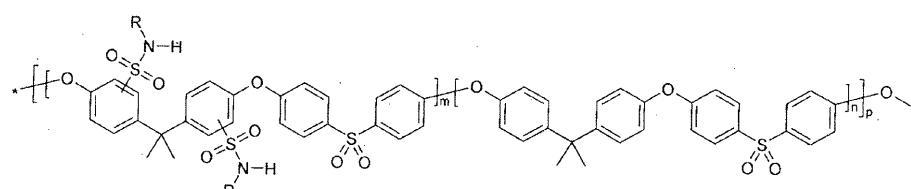
(XLV)

10



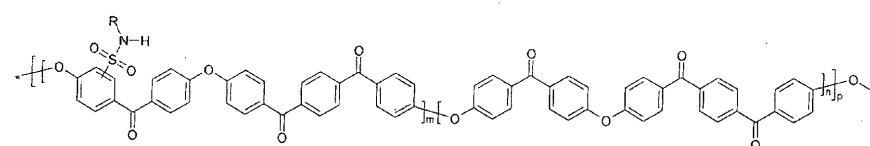
20

(XLVI)

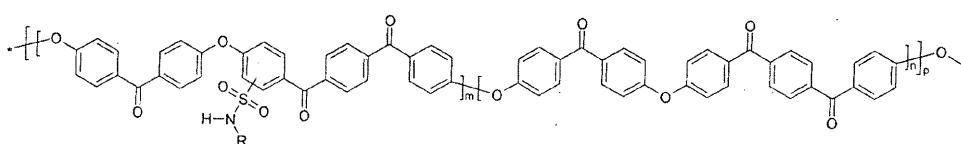


(XLVII)

30

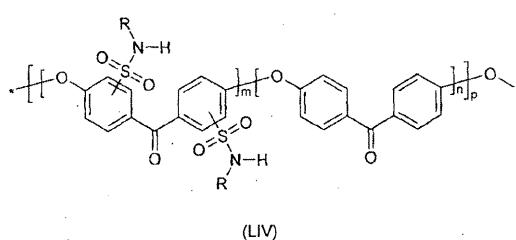
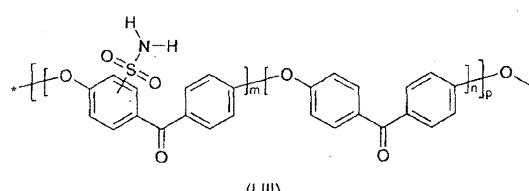
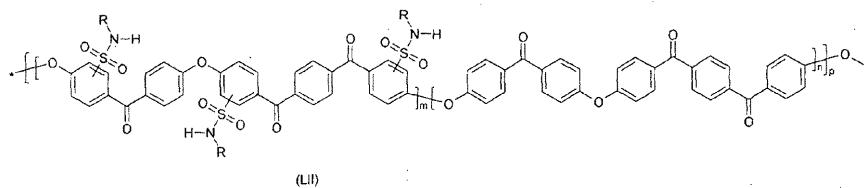
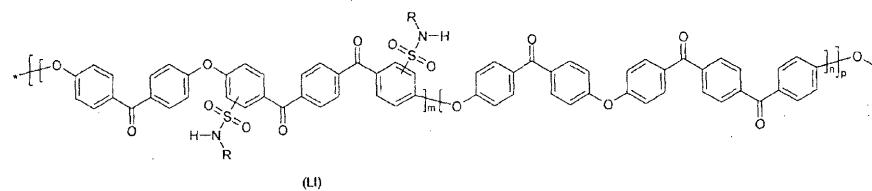
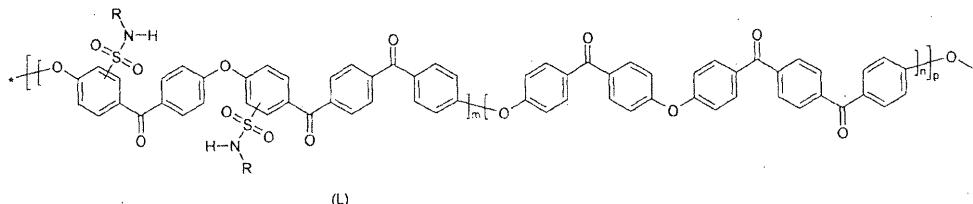


(XLVIII)



(XLIX)

40



(式中、

m は、スルホンアミド官能基を有する官能化オキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は 50 ~ 100 % の間で変動する）を表し、

n は、スルホンアミド官能基によって官能化されていないオキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は 0 ~ 50 % の間で変動する）を表し、

p は、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、 p は 40 ~ 300、好ましくは 60 ~ 200 の間で変動する）

を得る。

【0029】

式 XXXIX の塩基とのこの反応を行うために、当該ポリマーをエーテル、ハロゲノアルカン、芳香族化合物などの溶媒中または反応条件下で液体であれば任意で式 XXXIX のアミン中で可溶化する。より一般には、式 XXXIX のアミンを溶液の形態で、エーテル型溶媒、ハロゲノアルカン、芳香族化合物に導入する。好ましい溶媒は、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、THF、メチルTHF、ジイソプロピルエーテル、ジエチ

ルエーテル、アニソールである。式 X X I V 、 X X V 、 X X V I 、 X V I I 、 X X V I I I 、 X I X 、 X X X 、 X X X I 、 X X X I I 、 X X X I I I 、 X X X I V 、 X X X V 、 X X X V I 、 X X X V I I および X X X V I I I のポリマーのクロロスルホニル官能基の数に対して 2 ~ 12 当量の式 X X X I X のアミン、好ましくは 2 ~ 5 当量のアミンを導入する。これらの試験を -20 ~ 60 、好ましくは 0 ~ 30 の温度で行う。

【0030】

式 X L 、 X L I 、 X L I I 、 X L I I I 、 X L I V 、 X L V 、 X L V I 、 X L V I I 、 X L V I I I 、 X L I X 、 L 、 L I 、 L I I 、 L I I I および L I V のポリマーは、式 I 、 I I 、 I I I 、 I V 、 V 、 VI 、 VII 、 VIII 、 IX 、 X 、 XI 、 XII 、 XIII 、 XIV および XV のポリマーの調製のための新規な中間体である。

10

【0031】

3) 第3の工程において、式 X L 、 X L I 、 X L I I 、 X L I I I 、 X L I V 、 X L V 、 X L V I 、 X L V I I 、 X L V I I I 、 X L I X 、 L 、 L I 、 L I I 、 L I I I および L I V のポリマーを溶媒中、 0 ~ 80 、好ましくは 20 ~ 60 の温度でリチウムまたはナトリウム塩基と反応させる。

【0032】

好ましくは、アミン X X X I X の R 基は、

- ・シクロアルキル、アリールモチーフで任意に置換された 1 ~ 10 個の直鎖状もしくは分岐鎖状炭素原子を有するアルキル基、
- ・シクロアルキル基、
- ・アルキル、シクロアルキル、ポリフルオロもしくはパーフルオロアルキル鎖、ニトリル官能基、アルキルスルホニル官能基、1 つ以上のフッ素原子で任意に置換されたアリールまたはポリアリール基

20

を表す。

【0033】

リチウムまたはナトリウム塩基は、リシン、ソーダ、リチウムメチラート、ナトリウムメチラート、リチウムエチラート、ナトリウムエチラート、リチウムイソプロピラート、ナトリウムイソプロピラート、リチウム t - ブチラート、ナトリウム t - ブチラート、水素化リチウム、水素化ナトリウム、 n - ブチルリチウム、 n - ブチルナトリウム、 s - ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、 t e r t - ブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウム、フェニルナトリウム、ベンジルリチウム、ベンジルナトリウム、リチウムジムシラート、ナトリウムジムシラートから選択される。好ましい塩基は反応中に水を生成しないものである。

30

【0034】

好ましい溶媒は、ジクロロメタン、 1 , 2 - ジクロロエタン、 THF 、メチル THF 、

ジイソプロピルエーテル、 DMSO 、メタノール、ジオキサン、イソプロパノールである

。

【0035】

全ての反応を、無水雰囲気下で好ましくは新しく蒸留した無水溶媒を用いて行う。無水雰囲気とは、窒素またはアルゴン流雰囲気を意味する。

40

【0036】

本出願人によって開発された方法では、安価な製品を使用し、最良の製品と同等かそれよりも優れた性能を有する市場の期待に合った電解質が得られる。

【0037】

驚くべきことに予期せずに、式 I 、 II 、 III 、 IV 、 V 、 VI 、 VII 、 VIII 、 IX 、 X 、 XI 、 XII 、 XIII 、 XIV および XV のポリマーは特にフィルム形成性 (filmogenic) であることに気づき、これは使用目的にとって明らかな利点である。従って、式 I 、 II 、 III 、 IV 、 V 、 VI 、 VII 、 VIII 、 IX 、 X 、 XI 、 XII 、 XIII 、 XIV および XV のポリマーのフィルムは、ガラス、テフロン（登録商標）またはプラスチックなどの材料の表面に蒸着される DMSO などの無水溶媒

50

に溶解したポリマー溶液の蒸発により容易に得ることができる。溶媒の蒸発は、加熱、不活性ガスの吹き付け (sweeping) および / または減圧の印加により 20 ~ 80 の温度で行う。従って、良好な機械抵抗性を有する 10 μm ~ 200 μm の厚さのフィルムを得ることができる。実際に、操作者はこれらのフィルムを引き裂くことなく取り扱うことができる。なお、ポリマー I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV および XV は、得られたフィルムにおいて架橋されていない。本発明に係るこれらのポリマーは実際に、架橋結合することなく機械抵抗性フィルムを得るのに十分な硬さを有する。得られるフィルムは溶媒の有無に関わらず 10^{-6} S/cm の伝導率を有する。得られる性能は最良の電解質の性能に匹敵する。さらに、それらは 20 ~ 100 の広い温度範囲にわたって優れた伝導率を有する。なお、本発明に係るポリマーは、ポリオキシエチレンリコールモチーフを有しない。但し、これらのモチーフはリチウムイオンの伝導率にとって好ましい因子であることは公知であり、ポリオキシエチレンリコールまたは必然的にフッ素を含まないポリマーにより、そのような高い伝導率を得ることができることは明らかでなかった。

【実施例】

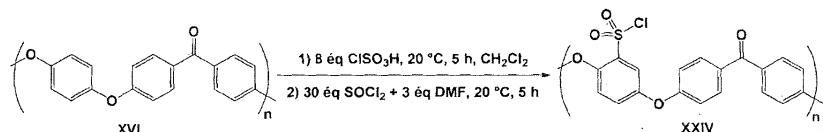
【0038】

以下に示す実施例は、本発明の主題の非限定的な例示として提供されている。

【0039】

実施例 1：P E E K のクロロスルホン化 / ポリマー X X I V の調製

【化 25】



【0040】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、1.0 g の P E E K (XVI) を直接秤量し、次いで、0.022 M の P E E K (XVI) モル濃度になるように 160 mL の蒸留したジクロロメタンを添加する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。

【0041】

窒素流下で作業するように注意を払いながら、クロロスルホン酸 (3.24 g、P E E K (XVI) のポリマー単位数に対して 8 当量) を注射器 (1.85 mL) で導入する。反応混合物を 20 ℃ で 5 時間攪拌する。反応の終了時に、橙黄色の粘性化合物の形成が観察される。窒素流下で作業するように注意を払いながら、上澄みを除去する。

【0042】

次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、塩化チオニル (12.29 g、P E E K (XVI) のポリマー単位数に対して 30 当量) を注射器 (7.50 mL) で導入する。次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、N,N-ジメチルホルムアミド (0.76 g、P E E K (XVI) のポリマー単位数に対して 3 当量) を注射器 (0.81 mL) で添加する。反応混合物を 20 ℃ で 5 時間再度攪拌し、次いで 40 mL の蒸留した T H F を添加する。反応の終了時に、橙黄色の溶液が観察される。

【0043】

橙黄色の溶液をプロパン - 2 - オール (250 mL) で沈殿させると、白色の沈殿物が形成される。固体を濾過し、次いで 50 mL のプロパン - 2 - オールで 2 回、50 mL のアセトニトリルで 2 回洗浄し、次いで真空下 (1.10^{-2} mbar) で一晩乾燥する。

【0044】

D M S O - D 6 中で生成される 1 H NMR スペクトル (1 H NMR (200 MHz) 7.92 - 7.69 (m, 4H), 7.50 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 7.36 - 6.83 (m, 6H)) により、期待される構造を確認する。 1 H NMR における 7.50 ppm のピークの積分により、P E E K (XVI) の

10

20

30

40

50

クロロスルホン化率を知ることができる。ジオキソアリールモチーフのクロロスルホン化率は100%である。

【0045】

P E E K S O₂C 1 (X X I V) ポリマーの重量収率は、使用した P E E K (X V I) に対して98%である。

【0046】

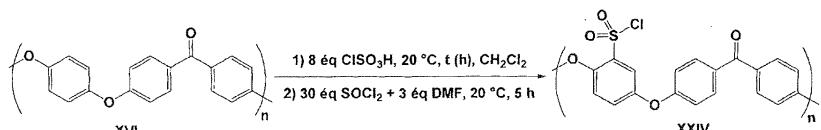
実施例2～6：異なる官能化率を有するポリマーX X I Vの調製

【0047】

実施例1に記載されている手順に従い、以下のポリマーを調製した。

【化26】

10



【0048】

実施例1に記載されている手順との違いは、

- ・出発P E E K (X V I) 製品の質量
- ・第1の工程の反応時間

である。

20

【表1】

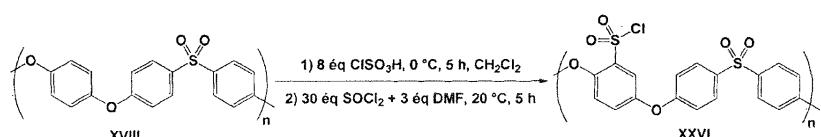
実施例	m _{PEEK} (g)	t (h)	官能化率 (%)	質量収率 (%)
2	1	3	72	91
3	2	4	81	93
4	2	5	93	97
5	5	15	96	96
6	10	15	99	96

30

【0049】

実施例7：P E E S (X V I I I) のクロロスルホン化 / ポリマーX X V I の調製

【化27】



【0050】

40

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、1.0 g のP E E S (X V I I I) を直接秤量し、次いで0.019 M のP E E S (X V I I I) モル濃度になるように160 mL の蒸留したジクロロメタンを添加する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。

【0051】

窒素流下で作業するように注意を払いながら、クロロスルホン酸(2.88 g、P E E S (X V I I I) のポリマー単位数に対して8当量)を注射器(1.64 mL)で導入する。反応混合物を0°で5時間攪拌する。反応の終了時に、褐色の粘性化合物の形成が観察される。窒素流下で作業するように注意を払いながら、上澄みを除去する。

【0052】

50

次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、塩化チオニル(10.93g、P E E S(XVII)のポリマー単位数に対して30当量)を注射器(6.6mL)で導入する。次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、N,N-ジメチルホルムアミド(0.76g、P E E S(XVII)のポリマー単位数に対して3当量)を注射器(0.68mL)で添加する。反応混合物を20で5時間再度攪拌し、次いで40mLの蒸留したT H Fを添加する。反応の終了時に、褐色溶液が観察される。

【0053】

褐色溶液をプロパン-2-オール(250mL)で沈殿させると、白色の沈殿物が形成される。固体を濾過し、次いで50mLのプロパン-2-オールで2回、50mLのアセトニトリルで2回洗浄し、次いで真空下(1.10×10^{-2} mba r)で一晩乾燥する。
10

【0054】

D M S O - D 6 中で生成される 1 H NMRスペクトル(1 H NMR(200 MHz) 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))により、期待される構造を確認する。

【0055】

1 H NMRにおける7.44 ppmのピークの積分により、P E E S(XVII)のクロロスルホン化率を知ることができる。ジオキソアリールモチーフのクロロスルホン化率は100%である。

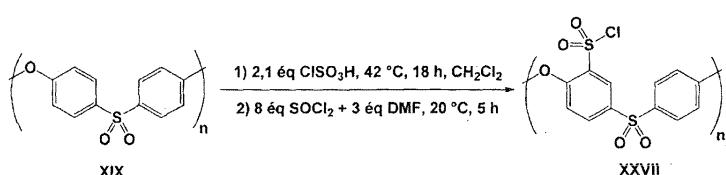
【0056】

X X V I ポリマーの重量収率は、使用したP E E S(XVII)に対して84%である。
20

【0057】

実施例8：P E Sのクロロスルホン化／ポリマーX X V I I の調製

【化28】



30

【0058】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.5gのP E S(XIX)を直接秤量し、次いで、0.027MのP E S(XIX)モル濃度になるように80mLの蒸留したジクロロメタンを添加する。20で攪拌しながら1時間後に、P E S(XIX)を可溶化する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。

【0059】

窒素流下で作業するように注意を払いながら、クロロスルホン酸(0.527g、P E S(XIX)のポリマー単位数に対して2.1当量)を注射器(0.30mL)で導入する。反応混合物を42で18時間攪拌する。反応の終了時に、黄色の粘性化合物の形成が観察される。窒素流下で作業するように注意を払いながら、上澄みを除去する。
40

【0060】

次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、塩化チオニル(2.03g、P E S(XIX)のポリマー単位数に対して8当量)を注射器(1.24mL)で導入する。次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、N,N-ジメチルホルムアミド(0.47g、P E S(XIX)のポリマー単位数に対して3当量)を注射器(0.50mL)で添加する。反応混合物を20で5時間再度攪拌し、次いで20mLの蒸留したT H Fを添加する。反応の終了時に、黄色の溶液が観察される。

【0061】

黄色の溶液をプロパン-2-オール(80mL)で沈殿させると、白色の沈殿物が形成
50

される。固体を濾過し、次いで 20 mL のプロパン - 2 - オールで 2 回、20 mL のアセトニトリルで 3 回洗浄し、次いで真空下 (1.10×10^{-2} mbarr) で一晩乾燥する。

【0062】

DMSO-D₆ 中で生成される ¹H NMR スペクトル (¹H NMR (200 MHz) 8.29 (s, 1H), 7.92 (s, 3H), 7.19 (s, 3H)) により、期待される構造を確認する。¹H NMR における 8.29 ppm のピークの積分により、PES (XIX) のクロロスルホン化率を知ることができる。オキソアリールモチーフのクロロスルホン化率は 100 % である。

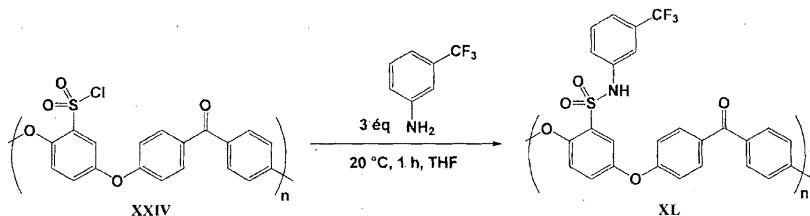
【0063】

PESSO₂C₁ (XXVII) ポリマーの重量収率は、使用した PES (XIX) に 10 对して 98 % である。

【0064】

実施例 9 : R = NH - Ph - 3 - CF₃ であるポリマー XL の調製

【化29】



10

20

【0065】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.500 g のポリマー (XXIV) を直接秤量し、次いで、0.065 M の PEEKSO₂C₁ (XXIV) モル濃度になるように 20 mL の蒸留したテトラヒドロフランを添加する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。

【0066】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.624 g の 3 - (トリフルオロメチル) アニリン (XXXIX) (PEEKSO₂C₁ (XV)) に対して 3 当量) を直接秤量し、次いで、0.19 M のモル濃度になるように 20 mL の蒸留したテトラヒドロフランを添加する。次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、PEEKSO₂C₁ (XV) 溶液を注射器で導入する。20 で 1 時間反応を続ける。

30

【0067】

透明の溶液が得られ、これをロータリーエバボレーターで蒸発させる。蒸発後、フィルム形成性の固体を得、これを 12 mL のテトラヒドロフラン中で可溶化させ、次いで 75 mL のアセトニトリルで沈殿させる。沈殿物を濾過し、次いで 10 mL のアセトニトリルで 3 回洗浄し、次いで真空下 (1.10×10^{-2} mbarr) で一晩乾燥させる。

【0068】

DMSO-D₆ 中で生成される ¹H NMR および ¹⁹F NMR スペクトル (¹H NMR (200 MHz) 7.79 (s, 4H), 7.56 - 6.68 (m, 11H) および ¹⁹F NMR (188 MHz) -61.42 (s)) により、期待される構造を確認する。

40

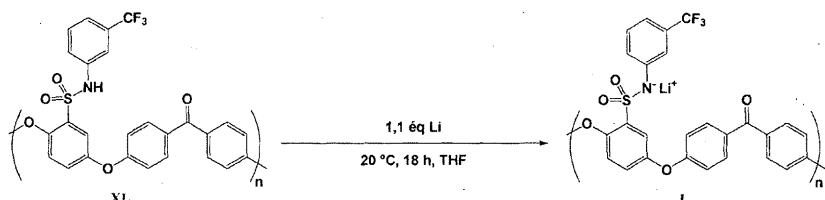
【0069】

R = NH - Ph - 3 - CF₃ である XL の重量収率は、使用したポリマー XXIV に対して 92 % である。

【0070】

実施例 10 : R = NH - Ph - 3 - CF₃ および M = L_i であるポリマー I の調製

【化30】



【0071】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.200 g の

10

【0072】

$R = NH - Ph - 3 - CF_3$ (XL) である XL の重量収率、次いで、5 mL の蒸留したテトラヒドロフランを添加する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。

【0073】

窒素雰囲気下で、3 mg のリチウム (PEEK $SO_2NH - Ph - 3 - CF_3$ (XL)) に対して 1.1 当量) を溶液に添加する。20 で 18 時間反応を続ける。

【0074】

得られた溶液を濾過し、次いで濾液を蒸発させる。得られた固体を真空下 ($1.10 \frac{2}{mbar}$) で一晩乾燥させる。

20

【0075】

DMSO-D6 中で生成される 1H NMR および ^{19}F NMR スペクトル (1H NMR (200 MHz) 8.01 - 7.69 (m, 4H), 7.68 - 7.47 (m, 2H), 7.46 - 6.67 (m, 9H) および ^{19}F NMR (188 MHz) -61.04 (s)) により、期待される構造を確認する。

【0076】

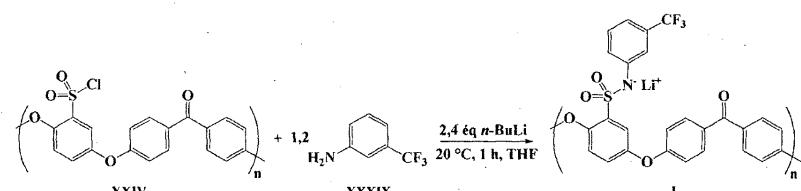
PEEK $SO_2NH^+ (Li^+)$ Ph-3-CF₃ (I) は、使用した PEEK $SO_2NH - Ph - 3 - CF_3$ (XL) に対して 97 % である。

【0077】

実施例 11 : R = NH - Ph - 3 - CF および M = Li であるポリマー I の調製

【化31】

30



【0078】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.200 g の PEEK SO_2Cl (XVI) を直接秤量し、次いで、0.052 M の PEEK SO_2Cl (XVII) モル濃度になるように 10 mL の蒸留したテトラヒドロフランを添加する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。

40

【0079】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.100 g の 3 - (トリフルオロメチル)アニリン (XXXIX) (PEEK SO_2Cl (XVII) に対して 1.2 当量) を直接秤量し、次いで 10 mL のテトラヒドロフランを添加する。PEEK SO_2Cl (XVII) に対して 2.4 当量になるように n-BuLi (0.50 mL, [C] = ヘキサン中に 2.5 M) を導入する。窒素流下で作業するように注意を払いながら、この試薬を注射器で導入する。反応混合物を 20 で 15 分間攪拌する。

【0080】

次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、PEEK SO_2Cl (XVII)

50

) 溶液を注射器で導入する。20で1時間反応を続ける。反応の終了時に、黄色の沈殿物が観察される。

【0081】

この沈殿物を濾過し、10mLのアセトニトリルで3回洗浄する。得られた固体を真空下($1 \cdot 10^{-2}$ mbar)で一晩乾燥させる。

【0082】

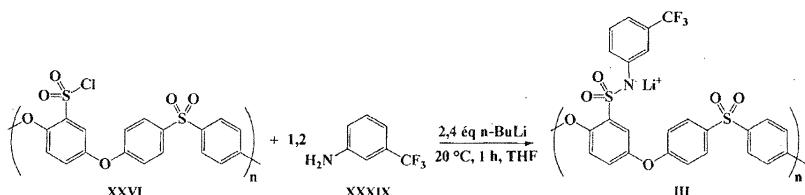
DMSO-D₆中で生成される¹H NMRおよび¹⁹F NMRスペクトル(¹H NMR(200 MHz) 8.01 - 7.69 (m, 4H), 7.68 - 7.47 (m, 2H), 7.46 - 6.67 (m, 9H)および¹⁹F NMR (188 MHz) -61.04 (s))により、期待される構造を確認する。

【0083】

PEEK_n(Li⁺)Ph-3-CF₃(I)の重量収率は、使用したPEEK_nC₁に対して97%である。

【0084】

実施例12: R = NH-Ph-3-CF₃およびM = LiであるポリマーIIIの調製
【化32】



【0085】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.200gのPEEK_nC₁(XXV I)を直接秤量し、次いで、0.047MのPEEK_nC₁(XXV I)モル濃度になるように10mLの蒸留したテトラヒドロフランを添加する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。

【0086】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.092gの3-(トリフルオロメチル)アニリン(XXXIX)(PEEK_nC₁(XXV I)に対して1.2当量)を直接秤量し、次いで、10mLのテトラヒドロフランを添加する。PEEK_nC₁(XXV I)に対して2.4当量になるようにn-BuLi(0.50mL, [C] =ヘキサン中に2.5M)を導入する。窒素流下で作業するように注意を払いながら、この試薬を注射器で導入する。反応混合物を20で15分間攪拌する。

【0087】

次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、PEEK_nC₁(XXV I)溶液を注射器で導入する。20で1時間反応を続ける。反応の終了時に、黄色の沈殿物が観察される。

【0088】

この沈殿物を濾過し、10mLのアセトニトリルで3回洗浄する。得られた固体を真空下($1 \cdot 10^{-2}$ mbar)で一晩乾燥させる。

【0089】

DMSO-D₆中で生成される¹H NMRおよび¹⁹F NMRスペクトル(¹H NMR(200 MHz) 8.06 - 7.70 (m, 5H), 7.45 (s, 1H), 7.28 - 6.64 (m, 9H)および¹⁹F NMR (188 MHz) -61.04 (s))により、期待される構造を確認する。

【0090】

PEEK_n(Li⁺)Ph-3-CF₃(III)の重量収率は、使用したPEEK_nC₁(XXV I)に対して65%である。

【0091】

実施例13: R = NH-Ph-3-CF₃およびM = LiであるポリマーIVの調製

10

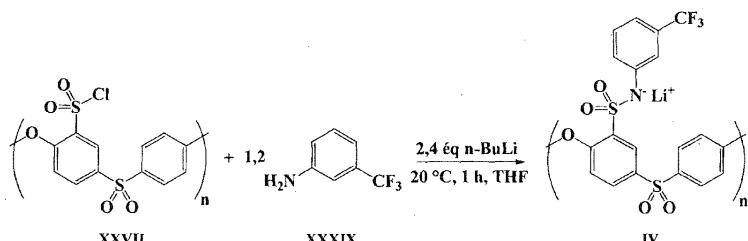
20

30

40

50

【化33】



【0092】

10

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.200 g の PESSO₂C₁ (XXVI I) を直接秤量し、次いで、0.076 M の PESSO₂C₁ (XXVI I I) モル濃度になるように 10 mL の蒸留したテトラヒドロフランを添加する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。

【0093】

20

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.146 g の 3 - (トリフルオロメチル)アニリン (XXXIX) (PESSO₂C₁ (XXVI I I) に対して 1.2 当量) を直接秤量し、次いで 10 mL のテトラヒドロフランを添加する。PESSO₂C₁ (XXVI I) に対して 2.4 当量になるように n - BuLi (0.73 mL, [C] = ヘキサン中に 2.5 M) を導入する。窒素流下で作業するように注意を払いながら、この試薬を注射器で導入する。反応混合物を 20 で 15 分間攪拌する。

【0094】

次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、PESSO₂C₁ (XXVI I I) 溶液を注射器で導入する。20 で 1 時間反応を続ける。反応の終了時に、黄色の沈殿物が観察される。

【0095】

この沈殿物を濾過し、10 mL のアセトニトリルで 3 回洗浄する。得られた固体を真空下 ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar) で一晩乾燥させる。

【0096】

30

DMSO - D₆ 中で生成される¹H NMR および¹⁹F NMR スペクトル (¹H NMR (200 MHz) 8.42 - 8.23 (m, 1H), 8.07 - 7.46 (m, 4H), 7.38 - 6.54 (m, 6H) および¹⁹F NMR (188 MHz) -61,03 (s)) により、期待される構造を確認する。

【0097】

PESSO₂N⁻ (Li⁺) Ph - 3 - CF₃ (IV) の重量収率は、使用した PESSO₂C₁ (XXVI I I) に対して 83 % である。

【0098】

実施例 14：ポリマーフィルムの調製

【0099】

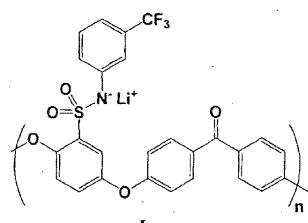
40

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、100 mg のポリマー I、I I I または I V を直接秤量し、次いで 3 mL の蒸留したジメチルスルホキシドを添加する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。これらのポリマーの完全な可溶化後に、溶液を 5 cm の直径を有するペトリ皿に入れた。ペトリ皿を 50 の加熱板の上に置く。一晩後、溶媒を完全に蒸発させ、5 cm の直径および約 100 μm の厚さを有する円筒状のフィルムを得る。このフィルムは、クランプを使用してペトリ皿から抜き取り、かつ操作者が引き裂くことなく取り扱うに十分な機械抵抗性を有する透明のフィルムである。

【0100】

実施例 15：伝導率の測定

【化34】



【0101】

10

実施例10で調製したポリマーのイオン伝導率をインピーダンス分光法によって決定した。上記ポリマーを用いて得られた結果は、表1に報告されており、D. Gigmetsらの刊行物Nature Materials, 12, 452-457 (2013)で得られた結果と比較されている。

【表2】

表1：異なる溶媒を用いた20°Cにおける上記ポリマーの伝導率

溶媒	DMC	PC	CH ₃ CN
伝導率 (S/cm)	1.4·10 ⁻⁶	4.15·10 ⁻⁷	1.04·10 ⁻⁶

【0102】

20

室温において 10^{-6} S/cmのオーダーの伝導率が得られることに注目することができる。フランス特許第2979630号およびD. Gigmetsらの刊行物Nature Materials, 12, 452-457 (2013)に公表されている伝導率は、45以外は同じオーダーの大きさである。従って、室温において非常に有望な伝導率が得られるという結論を下すことができる。

フロントページの続き

(74)代理人 100114775
弁理士 高岡 亮一
(74)代理人 100121511
弁理士 小田 直
(74)代理人 100202751
弁理士 岩堀 明代
(74)代理人 100191086
弁理士 高橋 香元
(72)発明者 デムール, ジャン - ロジエ
フランス国, エフ - 0 6 4 0 0 カンヌ, 2 アベニュー デ ラ フェイバリット, ヴィラ ベ
ル レスピロ
(72)発明者 デュナック クリネット, エリザベト
フランス国, エフ - 0 6 2 7 0 ヴィルヌーヴ ルーベ, 5 8 0 アベニュー ルーベ
(72)発明者 クナウス, フィリップ
フランス国, エフ - 1 3 9 0 7 マルセイユ, 8 7 ブールバール テレーヌ
(72)発明者 モリザー, ピンセント
フランス国, エフ - 2 9 8 7 0 ランニリス, 4 1 9 パリュードン
(72)発明者 オリベロ, サンドラ
フランス国, エフ - 0 6 1 0 0 ニース, ラ セグラナ, 2 5 アベニュー ジャン デ ラ フ
オンテーン

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特表2017-531729(JP, A)
特表2002-516348(JP, A)
特開平06-093114(JP, A)
特表2008-537562(JP, A)
中国特許出願公開第105085847(CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 6 5 / 4 0
C 0 8 G 6 5 / 4 8
C 0 8 J 5 / 1 8