

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 024 145**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **14 01709**
⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 G 67/00** (2017.01), C 08 G 75/23, C 08 J 5/18,
H 01 M 10/0565

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 NOUVEAUX POLYMERES CONTENANT DES SELS DE LITHIUM OU DE SODIUM DE SULFONAMIDES, LEURS PROCÉDES DE PRÉPARATION ET LEURS UTILISATIONS COMME ELECTROLYTES POUR BATTERIES.

②2 Date de dépôt : 23.07.14.

③0 Priorité :

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

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 16.03.18 Bulletin 18/11.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

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

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

⑦4 Mandataire(s) : MACQUET & ASSOCIES.

FR 3 024 145 - B1



NOUVEAUX POLYMERES CONTENANT DES SELS DE LITHIUM OU DE
SODIUM DE SULFONAMIDES, LEURS PROCÉDES 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 sulfonamides greffés, leurs procédés de préparation et leurs emplois comme électrolytes 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 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 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 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 relativement faible au regard des besoins liés au développement des équipements portables comme les téléphones et les ordinateurs. De plus, le poids de ces batteries constitue un inconvénient pour leur utilisation dans les véhicules électriques.

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

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

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

Dans les batteries au lithium, les électrolytes liquides à base d'un solvant organique, tel que le diméthylènedicarbonat ou l'éthylènedicarbonat, 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 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.

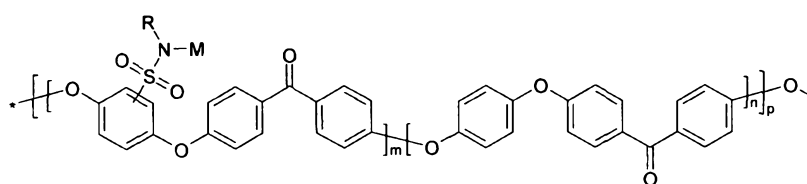
Afin de pallier ces inconvénients majeurs, il a été développé une nouvelle technologie basée sur des électrolytes polymères solides à anode de lithium, d'où l'appellation de « batterie lithium-polymère ». Ainsi, le
5 brevet FR 2853320 décrit des électrolytes obtenus par polymérisation de polyorganosiloxanes 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
10 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
15 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
20 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
25 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
30 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.

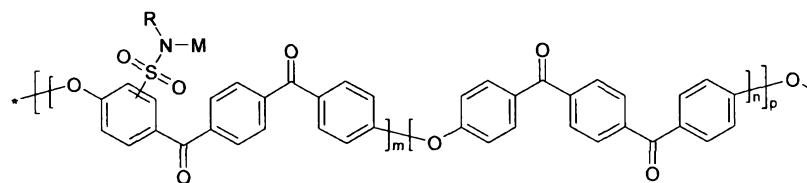
Pour dépasser ces inconvénients, la demanderesse a préféré s'orienter vers des polymères existants, moins onéreux.

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 batteries ou polymères conducteurs.

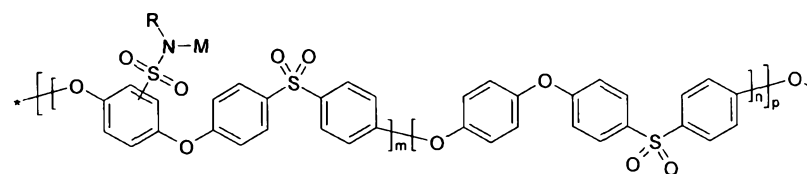
10



(I)

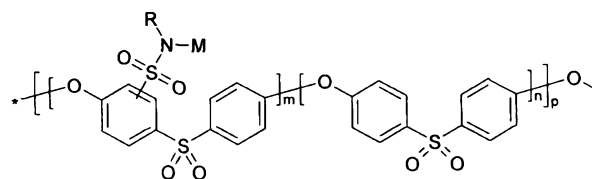


(II)

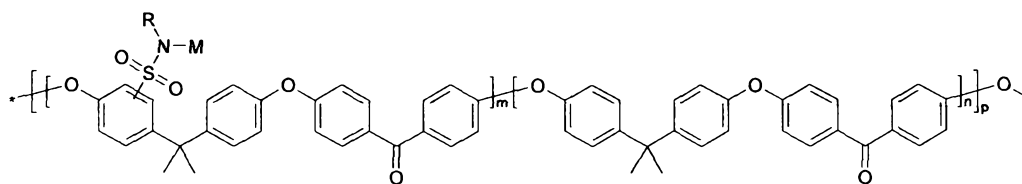


(III)

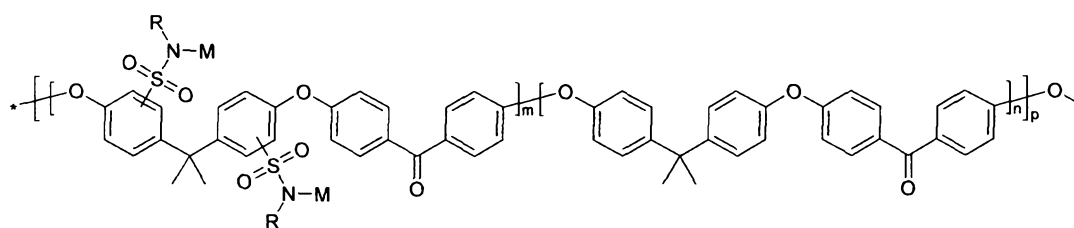
15



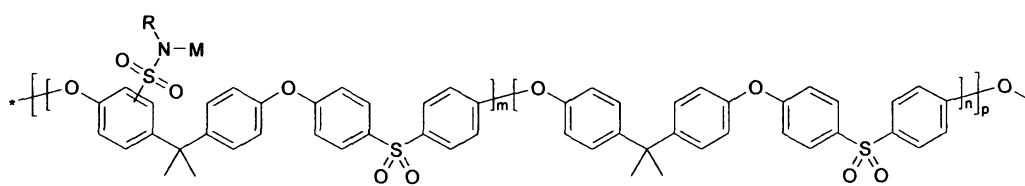
(IV)



(V)

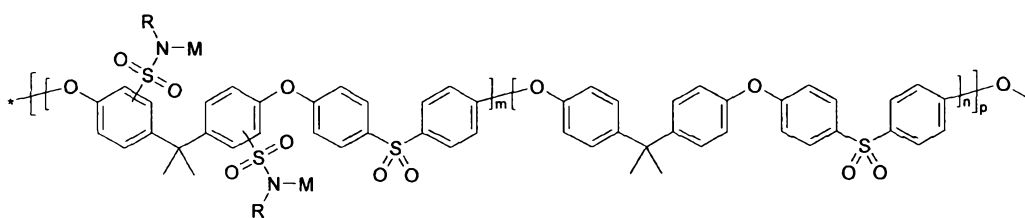


(VI)

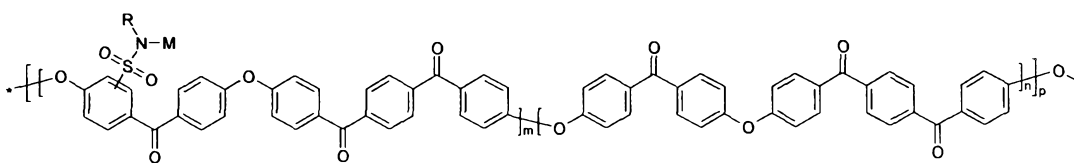


(VII)

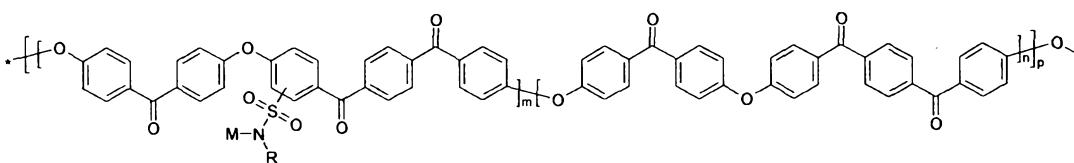
5



(VIII)

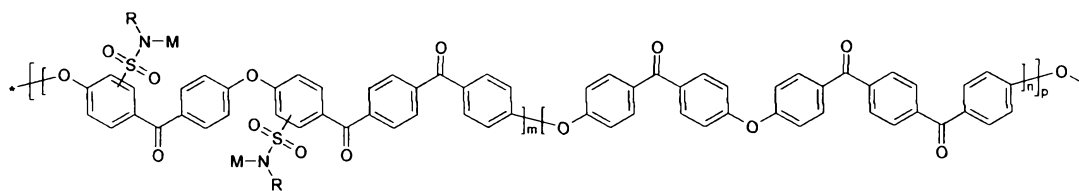


(IX)

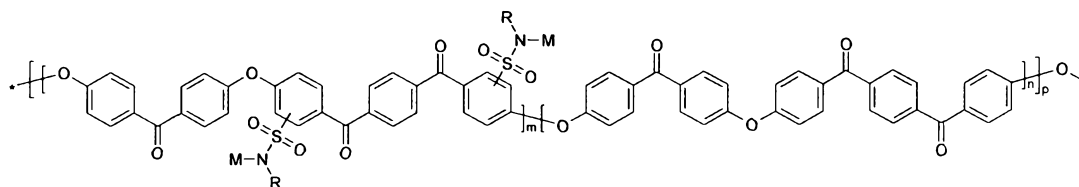


(X)

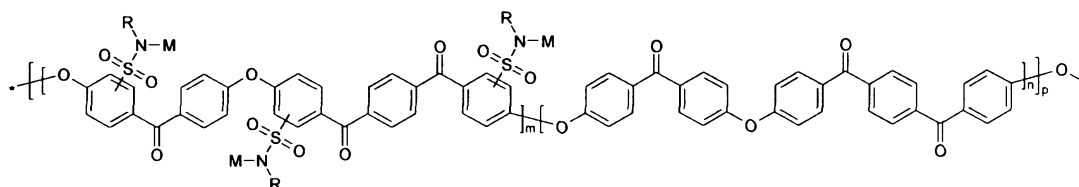
10



(XI)

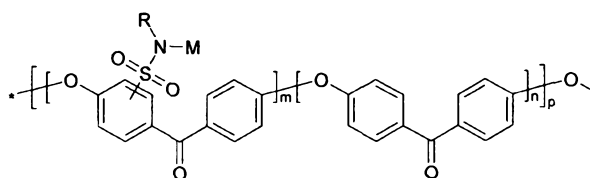


(XII)

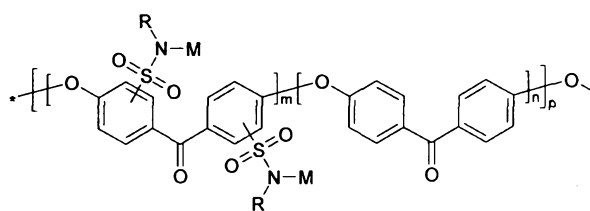


(XIII)

5



(XIV)



(XV)

10 dans lesquelles :

- M représente un atome de lithium ou de sodium
- R représente

- un groupement alkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un

15 motif cycloalkyle, aryle ;

- un groupement cycloalkyle, éventuellement substitué par des groupes aromatiques ;
- un groupement aryle ou polyaryliques éventuellement par des chaînes alkyles, cycloalkyles, polyfluoro- ou perfluoroalkyles, par des fonctions nitriles, des fonctions alkylsulfonyles, par des atomes de fluor ;
 - m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé par un motif ou des motif(s) sulfonamide. Ce pourcentage varie entre 50 et 100%, préférentiellement entre 90 et 100%,
 - n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle non fonctionnalisé par un ou des motif(s) 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 60 et 200.

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

-M représente un atome de lithium

- R représente :

- un alkyle de 1 à 10 atomes de carbone comme les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, éthylhexyle;
- un groupe 2,2-difluoroéthyle, 2,2-difluoro-2-(trifluorométhyl)éthyle ;
- un groupe aryle de type phényle, tolyle, naphtyle, trifluorométhylphényle, bis(trifluorométhyl)phényle,

cyanophényle, alkylsulfonylphényle,
arylsulfonylphényle ;

5 - m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé par un motif sulfonamide. Ce pourcentage varie entre 90 et 100%.

- n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant aucun motif oxoaryle ou dioxoaryle non fonctionnalisé par un motif sulfonamide. Ce pourcentage varie entre 0 et 10%.

10 - p représente le nombre d'unité polymérique du polymère; P varie de 40 à 300.

Plus précisément, on préférera les polymères de formules I , II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV dans lesquelles :

- M représente un atome de lithium ou de sodium

- R représente :

• un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone comme les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, éthylhexyle;

• un groupe 2,2-difluoroéthyle, 2,2-difluoro-2-(trifluorométhyl)éthyle;

• un groupe aryle de type phényle, tolyle, naphthyle, trifluorométhylphényle, bis(trifluorométhyl)phényle, cyanophényle, alkylsulfonylphényle, arylsulfonylphényle, méthoxyphényle, butoxyphényle, pentafluorophényle, alkylsulfonylphényle, fluorophényle,

30 - m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé par un motif sulfonamide. Ce pourcentage varie entre 90 et 100%.

- n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant aucun motif oxoaryle ou dioxoaryle non fonctionnalisé par un motif sulfonamide. Ce pourcentage varie entre 0 et 10%.

5 - p représente le nombre d'unité polymérique du polymère; P varie de 60 à 200.

De manière très préférentielle, les polymères de formules I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, 10 XII, XIII, XIV et XV sont choisis parmi les polymères dans lesquels :

- M représente un atome de lithium ou de sodium

- R est un groupe méthyle, éthyle, propyle, cyclopropyle, butyle, 1-décyle, 1-dodécyle, 1-
15 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, phényle, tolyle, naphtyle, 4-
20 trifluorométhylphényle, 3,5-bis(trifluorométhyl)phényle, 4-cyanophényle, nonafluorobutyle, pentafluorophényle, 2,3,5,6-tétrafluorophényle, 4-fluorophényle, 2,4-difluorophényle, 3,5-difluorophényle, 2,3,4,5,6-pentafluorophényle, 4-cyanophényle, 4-
25 (trifluorométhyl)phényle, 3-(trifluorométhyl)phényle, 2-(trifluorométhyl)phényle, 4-méthylphényle, 1-naphtyle, 1e 2-naphtyle, 3,5-difluorobenzyle, 4-fluorobenzyle, 3-trifluorométhylbenzyle, 4-trifluorométhylbenzyle, 2,5-diméthylbenzyle, 2-phényléthyle, 4-méthoxyphényle, 4-n-
30 butylphényle, 4-t-butylphényle, 4-butoxyphényle, 2-fluoro-5-(trifluorométhyl)phényle, 4-éthylphényle, phénoxyéthyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, 4-méthoxyphénoxyéthyle .

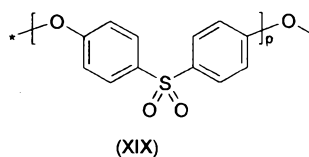
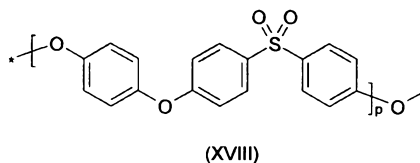
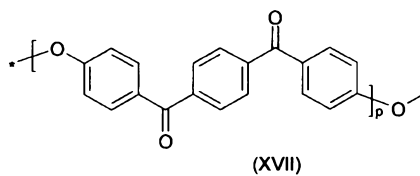
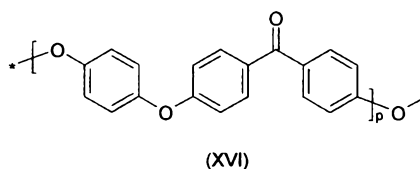
- m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif dioxoaryle fonctionnalisé par un sulfonamide. Ce pourcentage varie entre 90 et 100%.

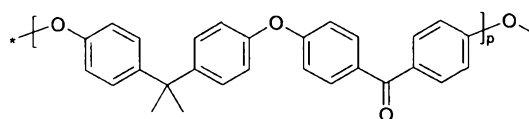
- n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant motif dioxoaryle non fonctionnalisé par un sulfonamide. Ce pourcentage varie entre 0 et 10%.

- p représente le nombre d'unité polymérique du polymère; P varie de 60 à 200.

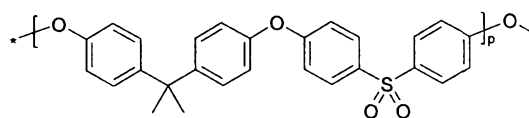
10 Selon une première variante, les polymères de formules I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV peuvent être obtenus :

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.



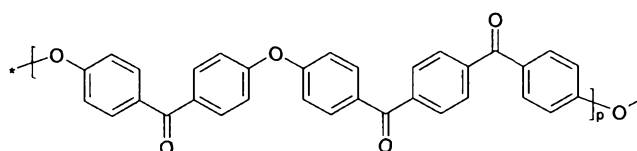


(XX)

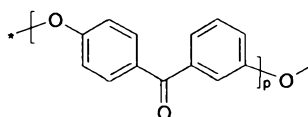


(XXI)

5



(XXII)

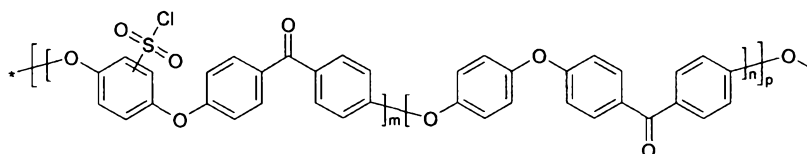


(XXIII)

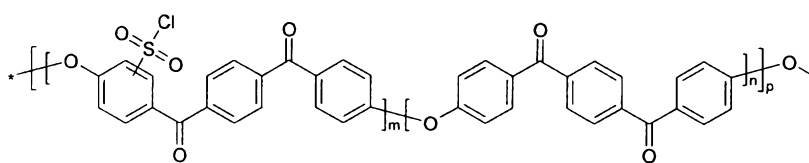
10 dans lesquelles

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

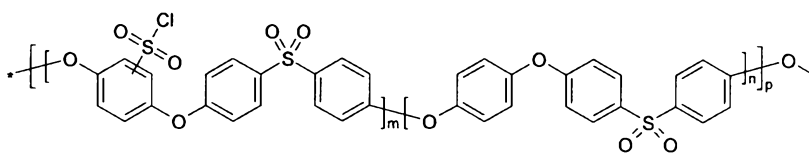
Pour obtenir les polymères de formules XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII.



(XXIV)

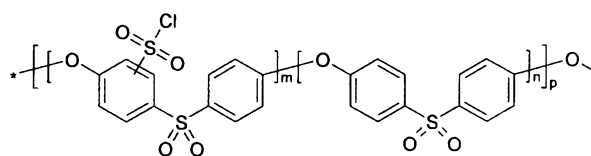


(XXV)

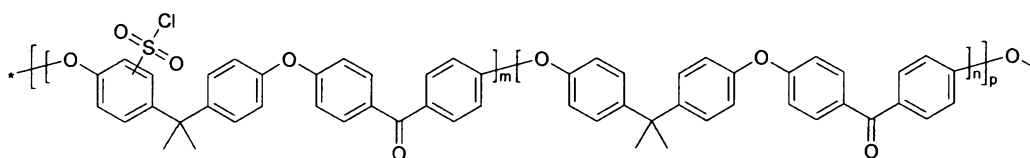


(XXVI)

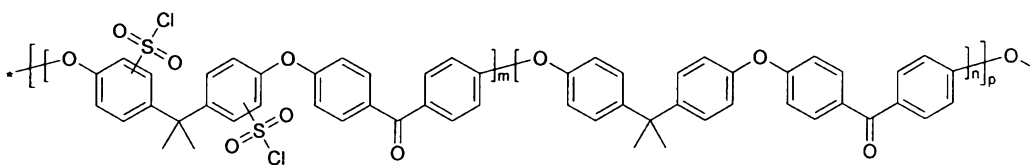
5



(XXVII)

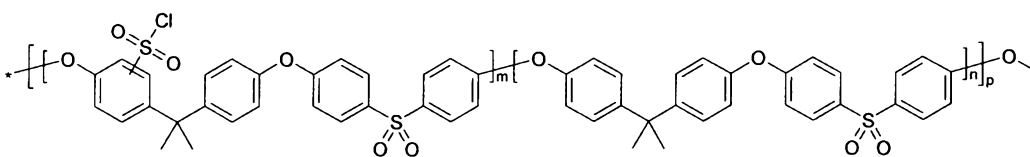


(XXVIII)

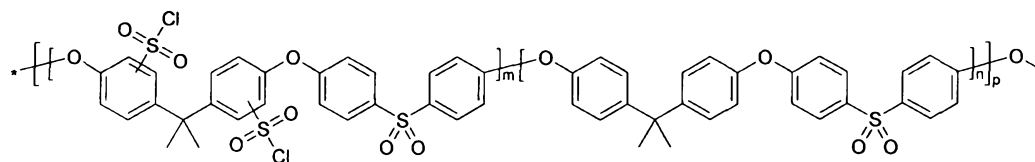


(XXIX)

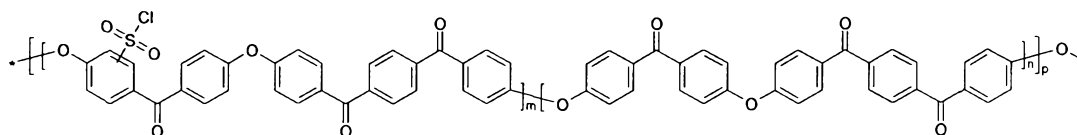
10



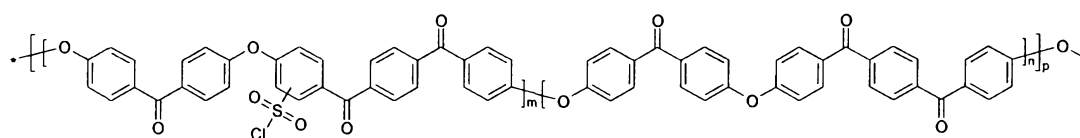
(XXX)



(XXXI)

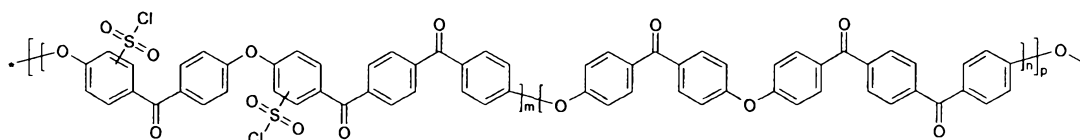


(XXXII)

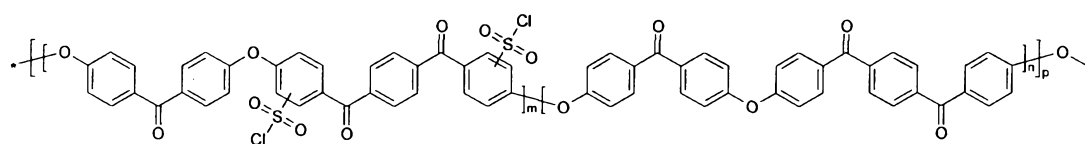


(XXXIII)

5

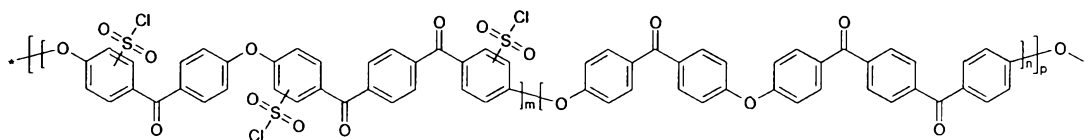


(XXXIV)

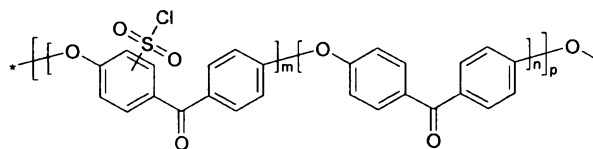


(XXXV)

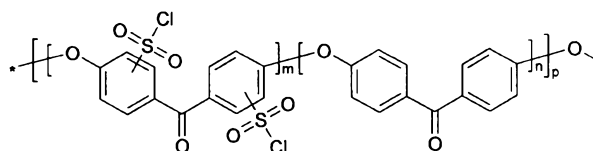
10



(XXXVI)



(XXXVII)



(XXXVIII)

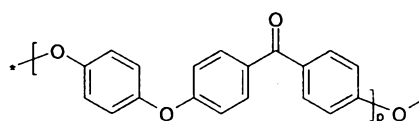
5 dans lesquelles :

- 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%,

10 - 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%,

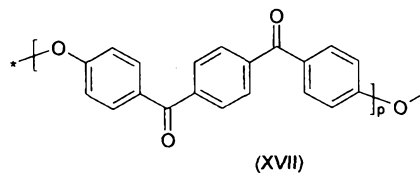
15 - p représente le nombre d'unités polymériques du polymère; P varie de 40 à 300, préférentiellement entre 60 et 200.

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



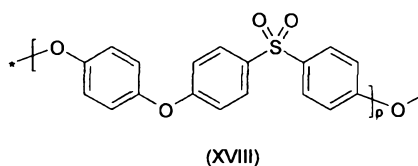
(XVI)

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



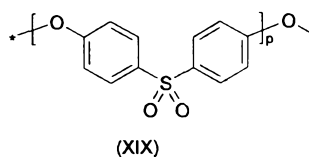
5

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



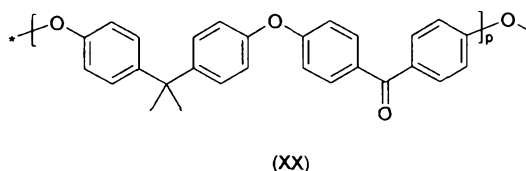
10

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

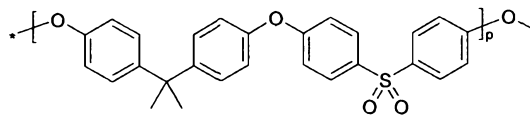


15

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)

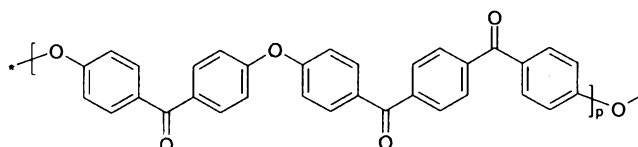


20 le polymère XXI fait partie de la famille des poly(arène éther sulfone) et est connu commercialement sous le nom de poly(bisphénol A PAES)



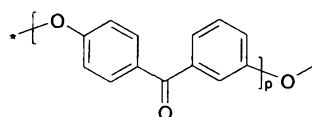
(XXI)

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



(XXII)

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



(XXIII)

Cette liste de polymères n'est pas limitative
 15 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
 20 PEKK et le PEKEKK.

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.
 5 La chlorosulfonation de certains polymères peut conduire
 à des mélanges de nombreux isomères. Cela est
 particulièrement vrai pour le polymères XXII ou PEKEKK.
 Les polymères chlorosulfonés XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV
 et XXXVI sont donnés à titre d'exemple. D'autres isomères
 10 peuvent être formés durant la chlorosulfonation.

2) dans une deuxième étape, on fait réagir sur les
 polymères de formule XXIV, XXV, XXVI, XVII, XXVIII, XIX,
 XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et
 15 XXXVIII avec une amine de formule XXXIX en milieu solvant
 en présence ou non d'une base lithiée ou sodée.



(XXXIX)

20 dans laquelle :

- R représente un groupement ou des groupements
 différents choisi(s) parmi :
- un groupement alkyle ou cycloalkyle ayant de 1 à 30
 atomes de carbone linéaire ou ramifié éventuellement
 25 substitué par un motif cycloalkyle, aryle,
 perfluoroalkyle, polyfluoroalkyle, mono ou
 polyéthoxylé;
- un groupement aryle ou polyarylique éventuellement
 substitués par des motifs alkyles, cycloalkyles,
 30 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 sulfonamide greffé. Ce pourcentage varie entre 50 et 5
100%, préférentiellement entre 90 et 100%,

A titre d'exemple non limitatif d'amines pouvant être utilisées dans l'invention, nous citerons 4-
10 aminoindane, le 5-aminoindane, la 2-isopropylsulfonylaniline, la 2-propylsulfonylaniline, le 1-amino-5,6,7,8-tétrahydronaphtalène, 6-aminoquinoxaline, la 3-trifluorométhylaniline, la 4-trifluorométhylaniline, la 2,2,2-trifluoroéthylamine, l'aniline, la méthylamine,
15 l'éthylamine, la propylamine, la pentafluoroaniline, la 4-fluoroaniline, la méthoxyméthylamine, l'éthoxyéthylamine, la phénoxyéthylamine, la 4-méthoxyphénoxyéthylamine, la méthoxyéthoxyéthylamine, la 2-fluorophénoxyéthylamine.

20

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
25 lithium, l'isopropylate de sodium, le tertiobutylate de lithium, le tertiobutylate de sodium, l'hydrure de lithium, l'hydrure de sodium, le n-butyllithium, le n-butylnatrium, le s-butyllithium, le diisopropylamide de lithium, le tert-butyllithium, le méthyllithium le
30 phényllithium, le phénylnatrium, le benzyllithium, le benzylnatrium, le diméthyllithium, le diméthylsodium, le diméthylate de lithium, le diméthylate de sodium. Les bases préférées sont celles qui ne forment pas d'eau lors de la réaction.

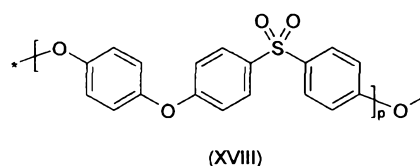
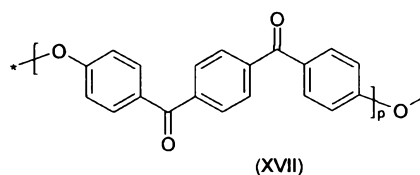
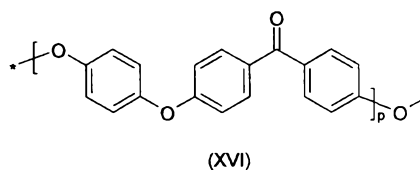
Les solvants utilisés pour la réaction de condensation de l'amine de formule XXXIX avec les polymères chlorosulfonés de formule XXIV, XXV, XXVI, XVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII sont des solvants aprotiques polaires. Les solvants préférés sont le THF,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

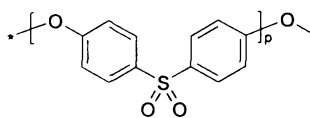
10

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

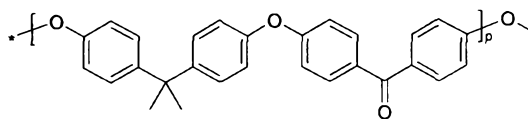
1) en réalisant dans une première étape la chlorosulfonation d'un polymère de formule XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII et XXIII par un mélange d'acide chlorosulfonique, de chlorure de thionyle et d'un formamide selon un mode opératoire optimisé.

20

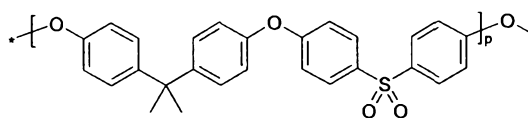




(XIX)

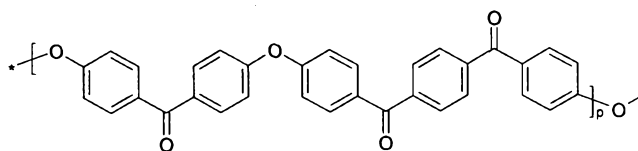


(XX)

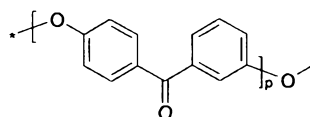


(XXI)

5



(XXII)



(XXIII)

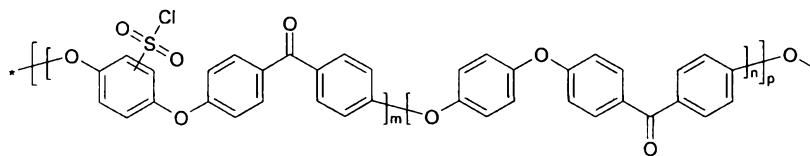
10

dans lesquelles

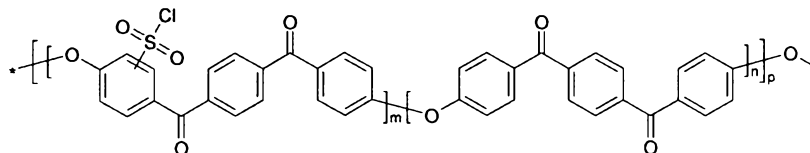
- p représente le nombre d'unités polymériques du polymère; p varie de 40 à 300, préférentiellement entre 60 et 200,

15

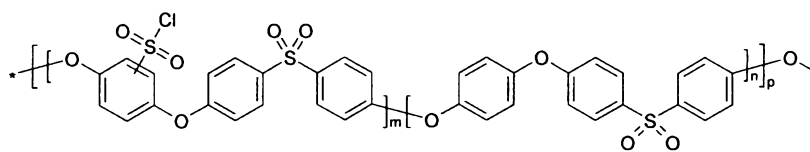
pour obtenir les polymères de formule XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII



(XXIV)

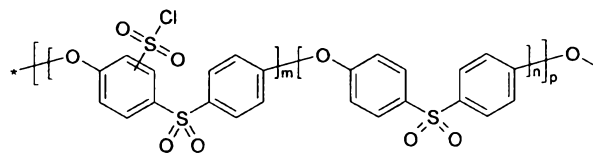


(XXV)

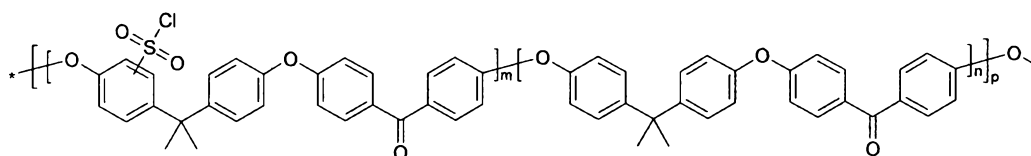


(XXVI)

5

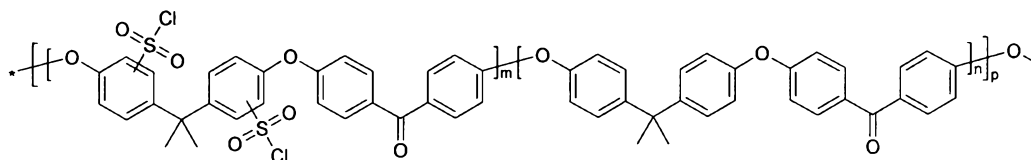


(XXVII)

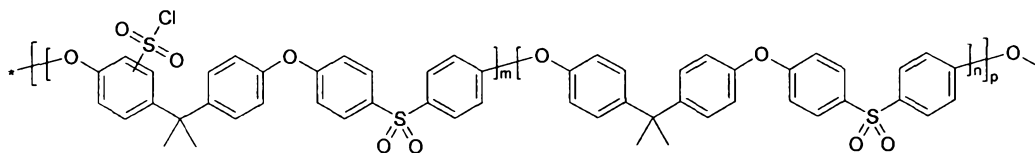


(XXVIII)

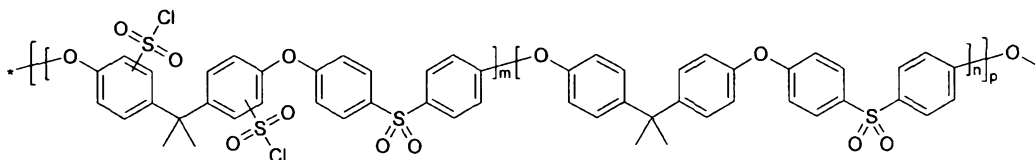
10



(XXIX)

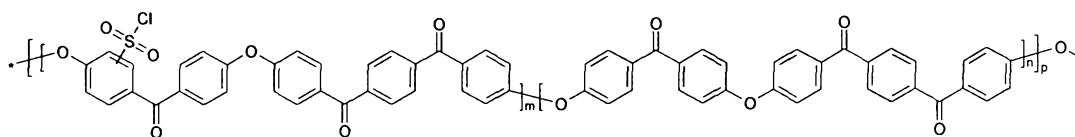


(XXX)

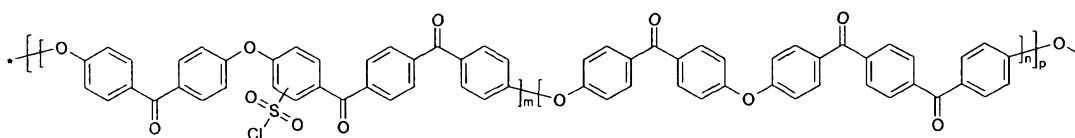


(XXXI)

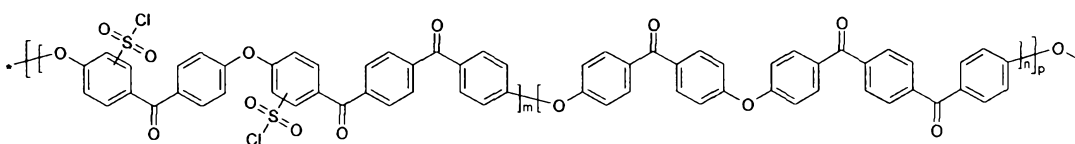
5



(XXXII)

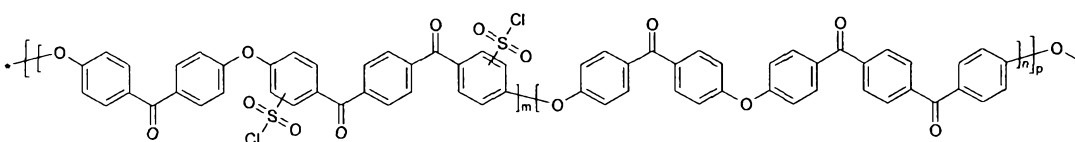


(XXXIII)

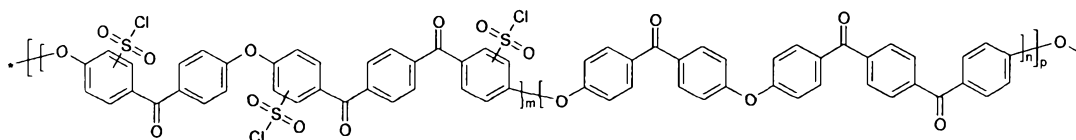


(XXXIV)

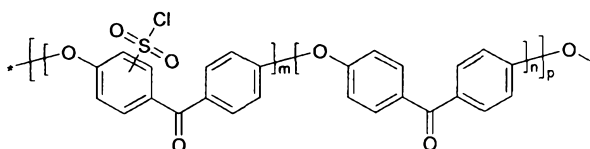
10



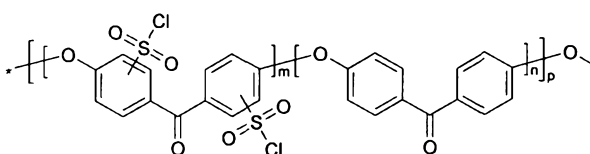
(XXXV)



(XXXVI)



(XXXVII)



(XXXVIII)

5

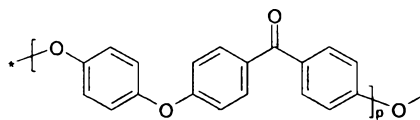
dans lesquelles :

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

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

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

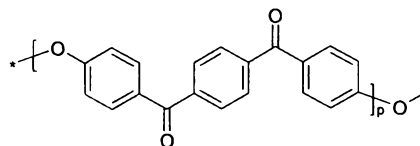
Les polymères de départ sont des produits 20 commerciaux. Le polymère de formule XVI est connu commercialement sous le nom de poly(éther éther cétone) ou poly(ether ether ketone) ou PEEK,



(XVI)

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

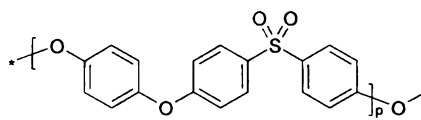
5



(XVII)

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

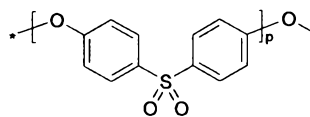
10



(XVIII)

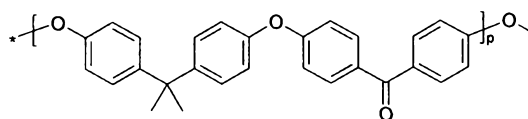
le polymère XIX est connu commercialement sous le nom de poly(ether sulfone) ou PES

15



(XIX)

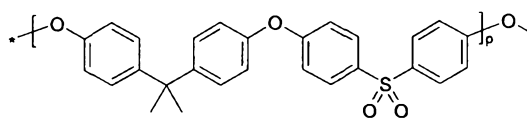
le polymère XX fait partie de la famille des poly(arène éther cétone) et est connu commercialement sous le nom de poly(bisphénol A PAEK)



(XX)

20

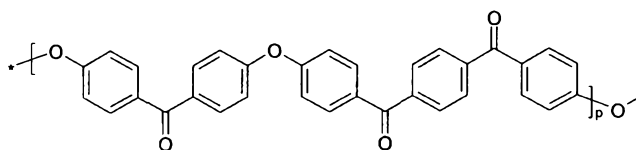
le polymère XXI fait partie de la famille des poly(arène éther sulfone) et est connu commercialement sous le nom de poly(bisphénol A PAES)



(XXI)

5

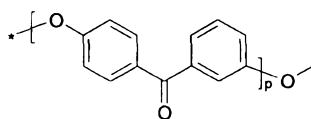
le polymère XXII est connu commercialement sous le nom de poly(éther cétone éther cétone cétone) ou poly(ether ketone ether ketone ketone) ou PEKEKK



(XXII)

10

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



(XXIII)

15

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.

20

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

15

2) dans un deuxième étape, on fait réagir sur les polymères de formule XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII, l'amine de formule

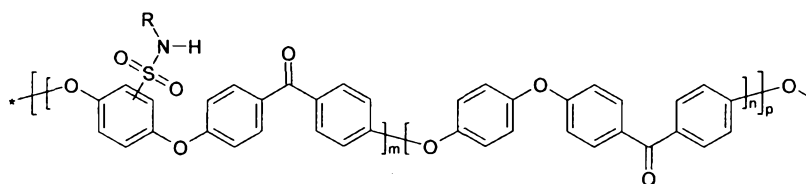
20



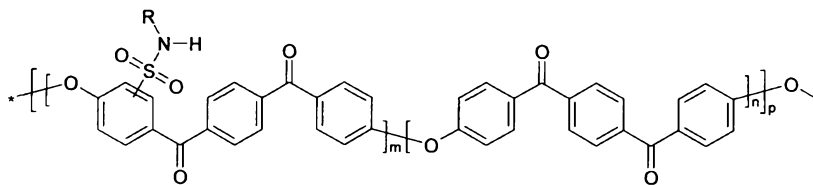
(XXXIX)

pour obtenir les polymères de formule XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII et LIV,

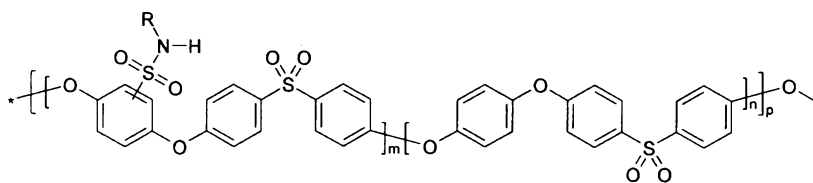
25



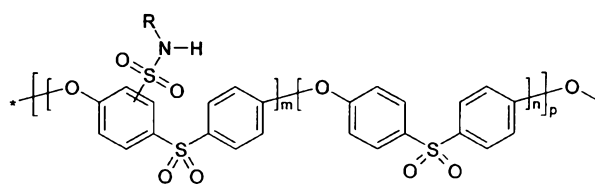
(XL)



(XLI)

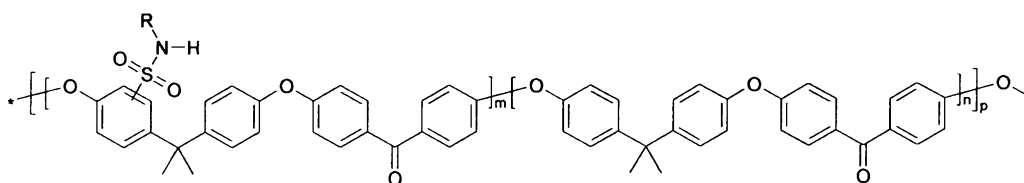


(XLII)

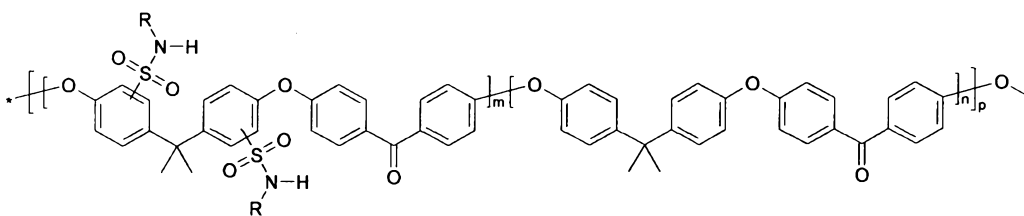


(XLIII)

5

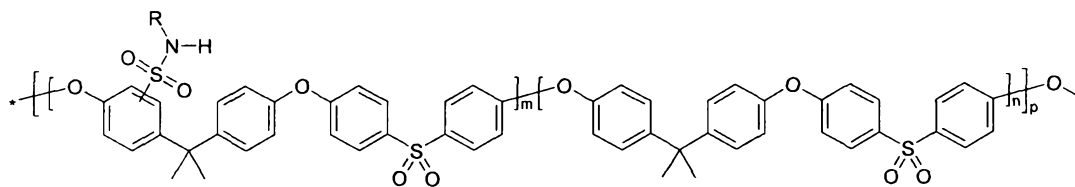


(XLIV)

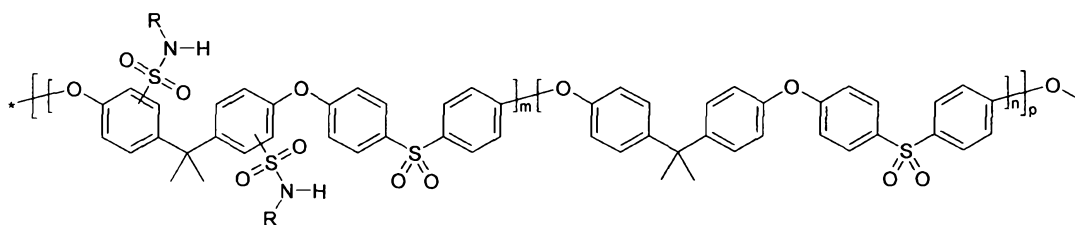


(XLV)

10

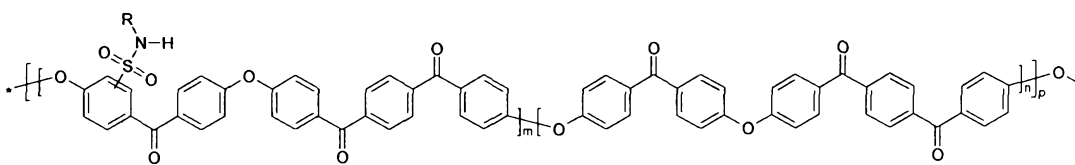


(XLVI)

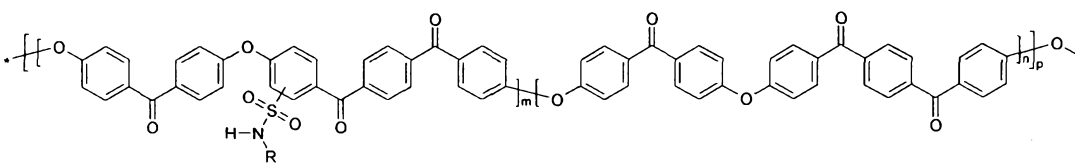


(XLVII)

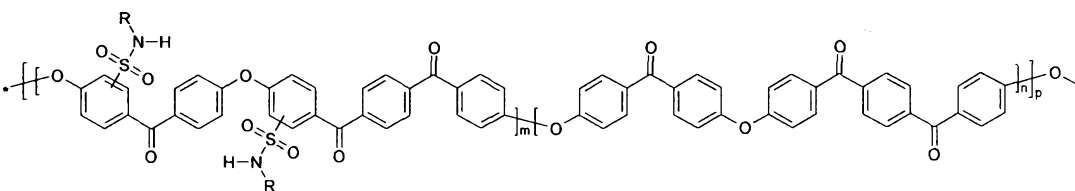
5



(XLVIII)

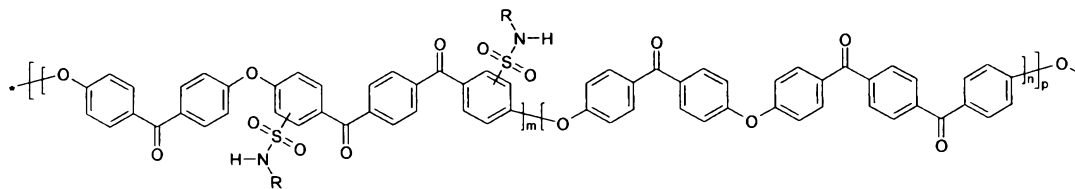


(XLIX)

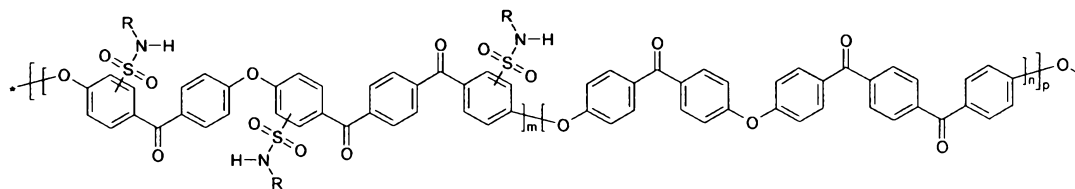


(L)

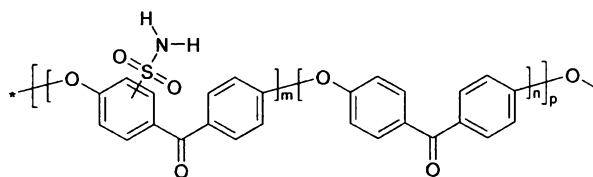
10



(LI)

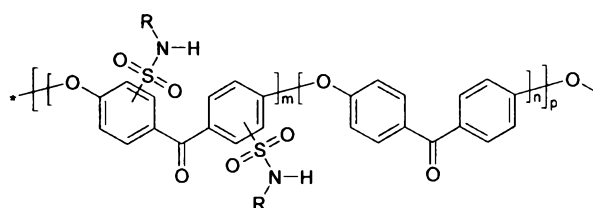


(LII)



(LIII)

5



(LIV)

dans lesquelles :

10 - 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%,

15 - 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 60 et 200.

5 Pour réaliser cette réaction avec la base de formule XXXIX, les polymères sont solubilisés dans un solvant tel qu'un éther, un halogénoalcane, un aromatique ou éventuellement dans l'amine de formule XXXIX si celle-ci est liquide dans les conditions de la réaction. Plus
10 généralement, l'amine de formule XXXIX est introduite sous forme de solution dans un solvant de type éther, un halogénoalcane, un aromatique. Les solvants préférés sont le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le THF, le méthylTHF, le diisopropyl éther, le diéthyl éther,
15 l'anisole. Par rapport au nombre de fonction chlorosulfonyle du polymère de formule XXIV, XXV, XXVI, XVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII, on introduit 2 à 12 équivalents d'amine de formule XXXIX, préférentiellement 2 à 5
20 équivalents d'amine. 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, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII et
25 LIV sont des intermédiaires nouveaux, pour la préparation des polymères de formules I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV.

30 3) dans un troisième temps, on fait réagir sur les polymères de formule XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII et LIV, 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, le groupement R de
5 l'amine XXXIX 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 ;
- 10 • 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.

15

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

30 Les solvants préférés sont le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le THF, le méthylTHF, le diisopropyl éther, le DMSO, le méthanol, le dioxane, l'isopropanol

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

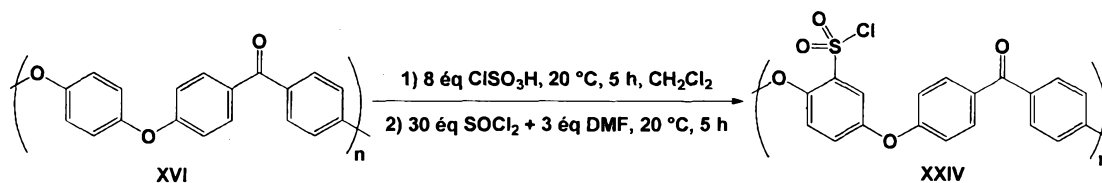
Le procédé développé par la demanderesse met en oeuvre des produits peu onéreux et conduit à des électrolytes compatibles avec les attentes du marché et
10 dont les performances sont supérieures ou égales aux meilleurs produits.

De manière surprenante et inattendue, il a été constaté que les polymères de formule I, II, III, IV, V,
15 VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV étaient particulièrement filmogènes ce qui est un net avantage pour l'application visée. Ainsi, des films des polymères de formule I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV peuvent être facilement obtenus par
20 évaporation d'une solution de polymère dans un solvant anhydre tel que le DMSO, déposée sur une surface d'un matériau tel que du verre, du téflon, du plastique. L'évaporation du solvant est réalisée à une température comprise entre 20 et 80 °C, par chauffage, par un
25 balayage d'un gaz inerte et/ou par mise sous pression réduite. Il est ainsi possible d'obtenir des films d'une épaisseur comprise entre 10 µm et 200 µm. Les films obtenus ont une conductivité de 10^{-6} S/cm en milieu solvant et sans solvant. Les performances obtenues sont
30 comparables avec celles des meilleurs électrolytes. De plus, ils présentent une excellente conductivité sur une large gamme de température allant de 20 à 100°C.

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

5

Exemple 1 - Chlorosulfonation du PEEK. Préparation du polymère XXIV



10 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
15 synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

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

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

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

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

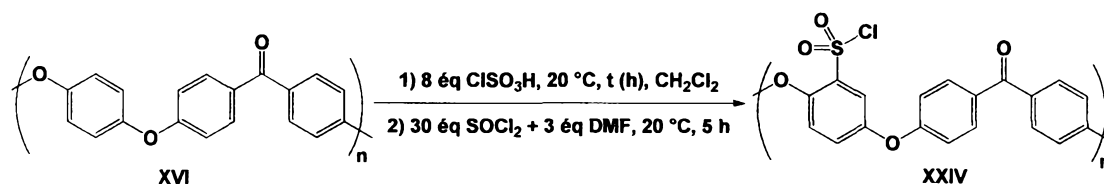
Le spectre RMN ^1H réalisé dans le DMSO- D_6 (^1H NMR (200 MHz) δ 7,92 - 7,69 (m, 4H), 7,50 (d, $J = 2,7$ Hz, 1H), 7,36 - 6,83 (m, 6H)) confirme la structure attendue. L'intégration du pic à 7,50 ppm en RMN ^1H nous permet de connaître le taux de chlorosulfonation du PEEK (XVI). Le taux de chlorosulfonation des motifs di-oxoaryle est de 100%.

Le rendement pondéral en polymère PEEKSO $_2$ Cl (XXIV) est de 98% par rapport au PEEK (XVI) engagé.

20

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

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



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

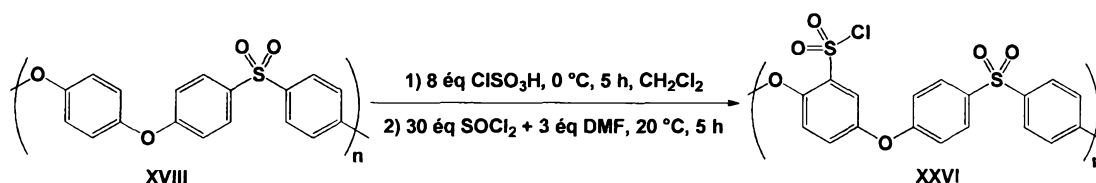
30 - la masse de produit de PEEK (XVI) de départ

- le temps de réaction de la première étape

Exemples	m_{PEEK} (g)	t (h)	Taux de fonctionnalisation (%)	Rendement massique (%)
2	1	3	72	91
3	2	4	81	93
4	2	5	93	97
5	5	15	96	96
6	10	15	99	96

Exemple 7 - Chlorosulfonation du PEES (XVIII).

5 **Préparation du polymère XXVI**



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

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

On introduit ensuite le chlorure de thionyle (10,93 g, 30 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEES (XVIII)) à l'aide d'une seringue (6,6 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote.

5 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,

10 puis on ajoute 40 mL de THF 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

15 fois 50 mL d'acétonitrile, puis séché pendant une nuit sous vide ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar).

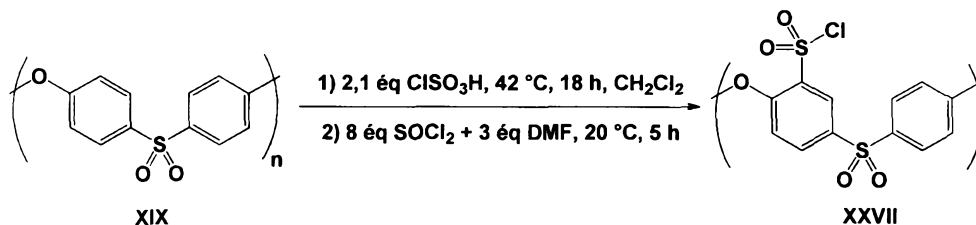
Le spectre RMN ^1H réalisé dans le DMSO- D_6 (^1H NMR (200 MHz) δ 7,91 (ddd, $J = 18,6, 8,8, 2,9$ Hz, 4H), 7,44 (s, 1H), 7,18 (d, $J = 7,2$ Hz, 4H), 6,99 (d, $J = 7,3$ Hz,

20 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 (XVIII). Le taux de chlorosulfonation des motifs di-oxoaryle est de 100%.

25 Le rendement pondéral du polymère XXVI est de 84 % par rapport au PEES (XVIII) engagé.

Exemple 8 - Chlorosulfonation du PES. Préparation du polymère XXVII



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

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

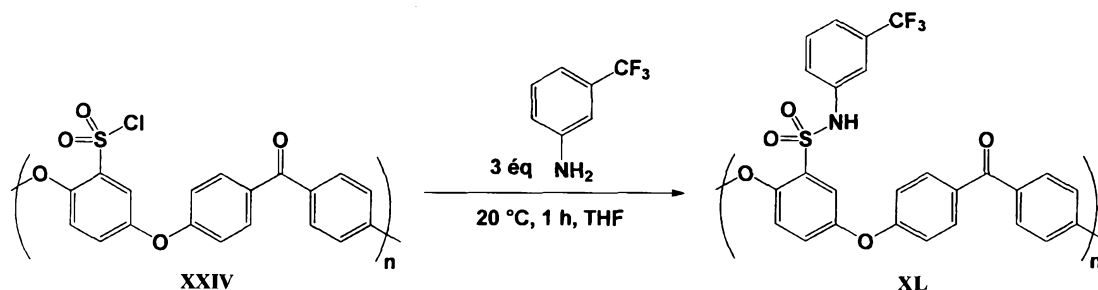
On introduit ensuite le chlorure de thionyle (2,03 g, 8 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PES (XIX)) à l'aide d'une seringue (1,24 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Puis on ajoute le *N,N*-diméthylformamide (0,47 g, 3 équivalents par rapport au nombre d'unités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

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

Le spectre RMN ^1H réalisé dans DMSO- D_6 (^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 chlorosulfonation du PES (XIX). Le taux de chlorosulfonation des motifs oxoaryle est de 100%.

Le rendement pondéral en polymère PESSO $_2$ Cl (XXVII) est de 98% par rapport au PES (XIX) engagé.

Exemple 9 - Préparation du polymère XL avec R = NH-Ph-3-CF $_3$



Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on pèse directement 0,500 g du polymère XXIV, puis on ajoute 20 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEEKSO $_2$ Cl (XXIV) de 0,065 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 pèse directement 0,624 g de 3-(trifluorométhyle)aniline (XXXIX) (3 équivalents par

rapport au PEEKSO₂Cl (XVI)) puis on ajoute 20 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire de 0,19 M. On introduit ensuite la solution de PEEKSO₂Cl (XVI) 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.

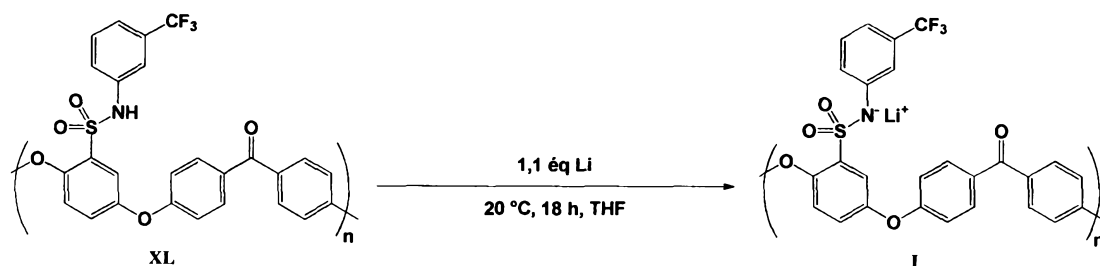
On obtient une solution limpide qui est évaporé à l'évaporateur rotatif. Après évaporation on obtient un solide filmogène qui est solubilisé dans 12 mL de tétrahydrofurane puis précipité dans 75 mL d'acétonitrile. Le précipité est filtré puis lavé avec 3 fois 10 mL d'acétonitrile, puis séché pendant une nuit sous vide ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Les spectres RMN ¹H et ¹⁹F sont réalisés dans DMSO-D₆ (¹H NMR (200 MHz) δ 7,79 (s, 4H), 7,56 - 6,68 (m, 11H) et ¹⁹F NMR (188 MHz) δ -61,42 (s)) confirment la structure attendue.

Le rendement pondéral en XL avec R = NH-Ph-3-CF₃ est de 92 % par rapport au polymère XXIV engagé.

20

Exemple 10 - Préparation du polymère I avec R = NH-Ph-3-CF₃ et M = Li



25 Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on pèse directement 0,200 g de

Le rendement pondéral en XL avec R = NH-Ph-3-CF₃ (XL), puis on ajoute 5 mL de tétrahydrofurane distillé

Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

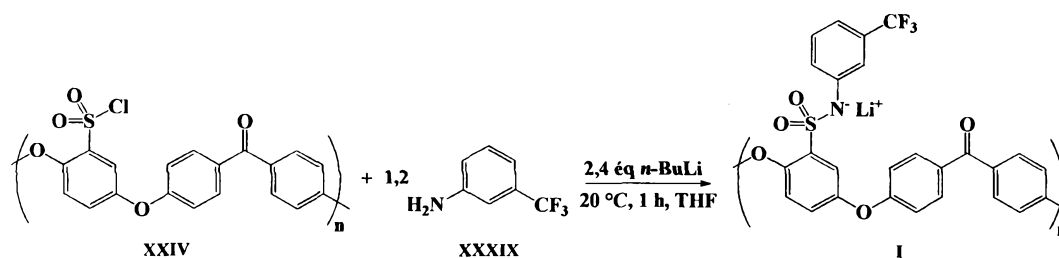
Sous atmosphère d'azote, on ajoute 3 mg de lithium (1,1 équivalents par rapport au PEEKSO₂NH-Ph-3-CF₃ (XL)) à la solution La réaction se poursuit à 20°C pendant 18 h.

La solution obtenue est filtré puis le filtrat est évaporé. Le solide obtenu est séché pendant une nuit sous vide (1.10⁻² mbar).

Les spectres RMN ¹H et ¹⁹F sont réalisés dans le DMSO-D6 (¹H NMR (200 MHz) δ 8.01 - 7.69 (m, 4H), 7.68 - 7.47 (m, 2H), 7.46 - 6.67 (m, 9H) et ¹⁹F NMR (188 MHz) δ -61.04 (s)) confirment la structure attendue.

Le rendement pondéral en PEEKSO₂N⁻(Li⁺)Ph-3-CF₃ (I) est de 97% par rapport au PEEKSO₂NH-Ph-3-CF₃ (XL) engagé.

Exemple 11 - Préparation du polymère I avec R = NH-Ph-3-CF₃ et M = Li



Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on pèse directement 0,200 g de PEEKSO₂Cl (XXIV), puis on ajoute 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 pèse directement 0,100 g de 3-(trifluorométhyl)aniline (XXXIX) (1,2 équivalents par rapport au PEEKSO₂Cl (XXIV)), puis on ajoute 10 mL de tétrahydrofurane. Le *n*-BuLi (0,50 ml, [C] = 2,5 M dans l'hexane) est introduit afin d'avoir 2,4 équivalents par rapport au PEEKSO₂Cl (XXIV). Ce réactif est introduit 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.

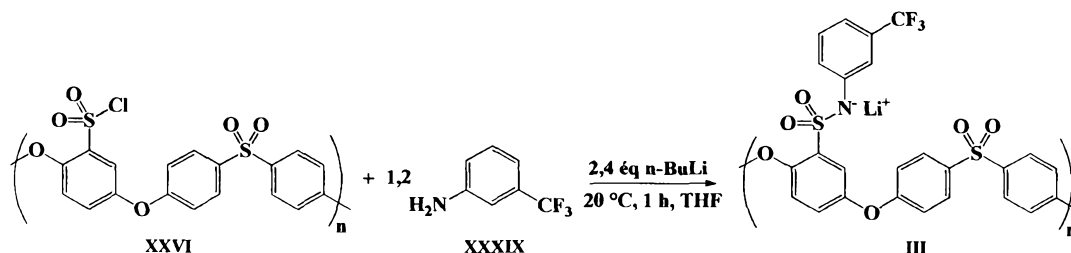
On introduit ensuite la solution de PEEKSO₂Cl (XXIV) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 20°C pendant 1 h. En fin de réaction on observe un précipité jaune.

Le précipité est filtré et lavé avec 3 fois 10 ml de l'acétonitrile. Le solide obtenu est séché pendant une nuit sous vide ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Les spectres RMN ¹H et ¹⁹F sont réalisés dans le DMSO-D6 (¹H NMR (200 MHz) δ 8,01 - 7,69 (m, 4H), 7,68 - 7,47 (m, 2H), 7,46 - 6,67 (m, 9H) et ¹⁹F NMR (188 MHz) δ -61,04 (s)) confirment la structure attendue.

Le rendement pondéral en PEEKSO₂N⁻(Li⁺)Ph-3-CF₃ (I) est de 97% par rapport au PEEKSO₂Cl engagé.

Exemple 12 - Préparation du polymère III avec R = NH-Ph-3-CF₃ et M = Li



Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on pèse directement 0,200 g de PEESO₂Cl (XXVI), puis on ajoute 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEESO₂Cl (XXVI) de 0,047 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 pèse directement 0,092 g de 3-(trifluorométhyl)aniline (XXXIX) (1,2 équivalents par rapport au PEESO₂Cl (XXVI)), puis on ajoute 10 mL de tétrahydrofurane. Le *n*-BuLi (0,50 ml, [C] = 2,5 M dans l'hexane) est introduit afin d'avoir 2,4 équivalents par rapport au PEESO₂Cl (XXVI). Ce réactif est introduit 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.

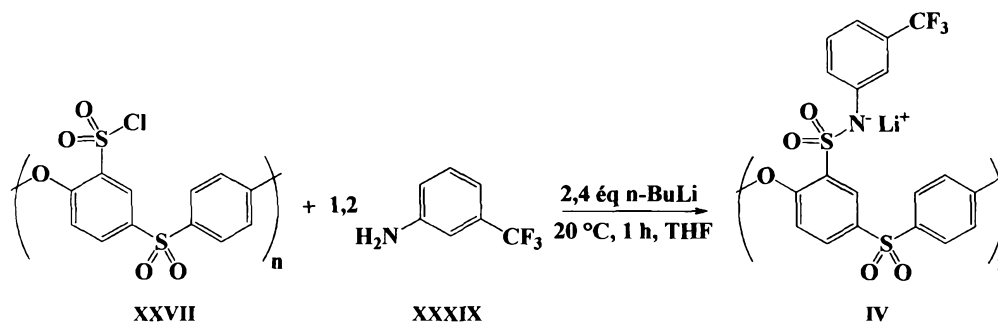
On introduit ensuite la solution de PEESO₂Cl (XXVI) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 20°C pendant 1 h. En fin de rédaction on observe un précipité jaune.

Le précipité est filtré et lavé avec 3 fois 10 ml de l'acétonitrile. Le solide obtenu est séché pendant une nuit sous vide ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar).

Les spectres RMN ¹H et ¹⁹F sont réalisés dans le DMSO-D₆ (¹H NMR (200 MHz) δ 8,06 - 7,70 (m, 5H), 7,45 (s, 1H), 7,28 - 6,64 (m, 9H) et ¹⁹F NMR (188 MHz) δ -61.04 (s) confirment la structure attendue.

Le rendement pondéral en PEESO₂N⁻(Li⁺)Ph-3-CF₃ (III) est de 65 % par rapport au PEESO₂Cl (XXVI) engagé.

Exemple 13 - Préparation du polymère IV avec R = NH-Ph-3-CF₃ et M = Li



5 Sous atmosph\u00e8re d'azote, dans un r\u00e9acteur en verre cylindrique, on p\u00e8se directement 0,200 g de PESSO₂Cl (XXVII), puis on ajoute 10 mL de t\u00e9trahydrofurane distill\u00e9 de mani\u00e8re \u00e0 avoir une concentration molaire en PESSO₂Cl (XXVII) de 0,076 M. Tous les solvants utilis\u00e9s
 10 lors de ces synth\u00e8ses ont \u00e9t\u00e9 distill\u00e9s, stock\u00e9s et pr\u00e9lev\u00e9s sous atmosph\u00e8re d'azote.

 Sous atmosph\u00e8re d'azote, dans un r\u00e9acteur en verre cylindrique, on p\u00e8se directement 0,146 g de 3-(trifluorom\u00e9thyl)aniline (XXXIX) (1,2 \u00e9quivalents par
 15 rapport au PESSO₂Cl (XXVII)), puis on ajoute 10 mL de t\u00e9trahydrofurane. Le n-BuLi (0,73 ml, [C] = 2,5 M dans l'hexane) est introduit afin d'avoir 2,4 \u00e9quivalents par rapport au PESSO₂Cl (XXVII). Ce r\u00e9actif est introduit \u00e0
 20 l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le m\u00e9lange r\u00e9actionnel est agit\u00e9 \u00e0 20 \u00b0C pendant 15 min.

 On introduit ensuite la solution de PESSO₂Cl (XXVII) \u00e0 l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La r\u00e9action se poursuit \u00e0 20\u00b0C pendant 1 h.
 25 En fin de r\u00e9action on observe un pr\u00e9cipit\u00e9 jaune.

 Le pr\u00e9cipit\u00e9 est filtr\u00e9 et lav\u00e9 avec 3 fois 10 ml de l'ac\u00e9tonitrile. Le solide obtenu est s\u00e9ch\u00e9 pendant une nuit sous vide (1.10⁻² mbar).

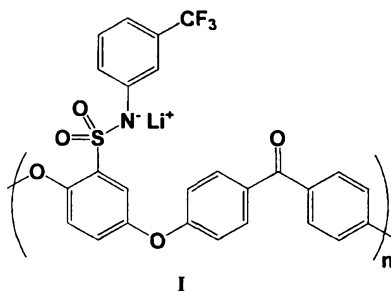
Les spectres RMN ^1H et ^{19}F sont réalisés dans le DMSO-D6 (^1H NMR (200 MHz) δ 8,42 - 8,23 (m, 1H), 8,07 - 7,46 (m, 4H), 7,38 - 6,54 (m, 6H) et ^{19}F NMR (188 MHz) δ -61,03 (s)) confirment la structure attendue.

Le rendement pondéral en $\text{PESSO}_2\text{N}^-(\text{Li}^+)\text{Ph-3-CF}_3$ (IV) est de 83 % par rapport au PESSO_2Cl (XXVII) engagé.

10 Exemples 14 - Préparation de film 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 .

25 Exemples 15 - Mesures de conductivités



La conductivité ionique du polymère préparé dans l'exemple 10 a été déterminée par spectroscopie

d'impédance. Les résultats obtenus avec le polymère décrit ci-dessus sont rapportés dans le tableau 1 et confrontés aux résultats obtenus dans la publication de D. Gigmes et coll. dans Nature Materials, 12, 452-457 (2013).

Solvant	DMC	PC	CH ₃ CN
Conductivité (S/cm)	$1,4 \cdot 10^6$	$4,15 \cdot 10^7$	$1,04 \cdot 10^6$

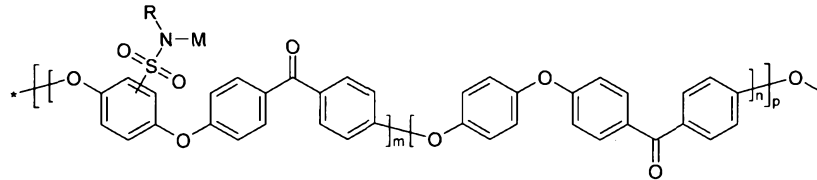
Figure 1 : conductivité du polymère décrit ci-dessus à 20 °C avec différents solvant

10 On peut remarquer qu'à température ambiante on obtient une conductivité de l'ordre de 10^{-6} S/cm. Les conductivités publiées dans le brevet FR 2979630 et la publication de D. Gigmes et coll. dans Nature Materials, 12, 452-457 (2013) sont du même ordre de grandeur, mais à 15 45 °C. On peut donc conclure qu'à température ambiante on obtient des conductivités très prometteuses.

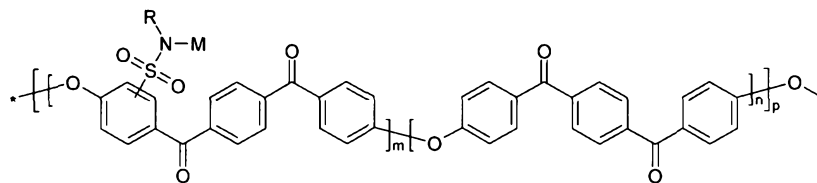
REVENDEICATIONS

1. Polymères de formules I , II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV

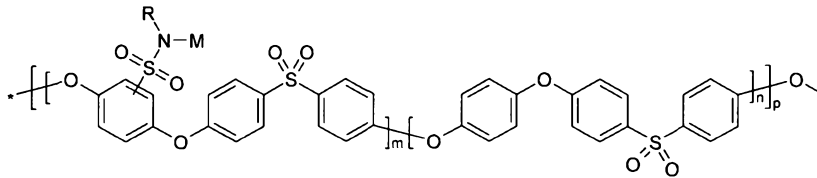
5



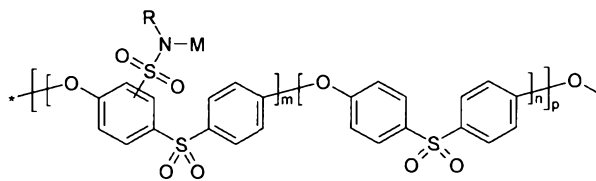
(I)



(II)

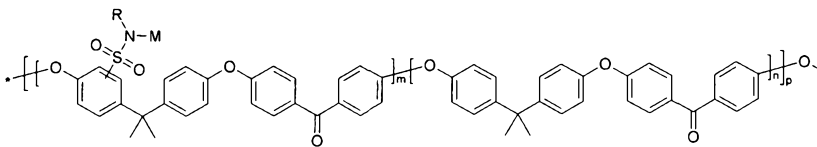


(III)

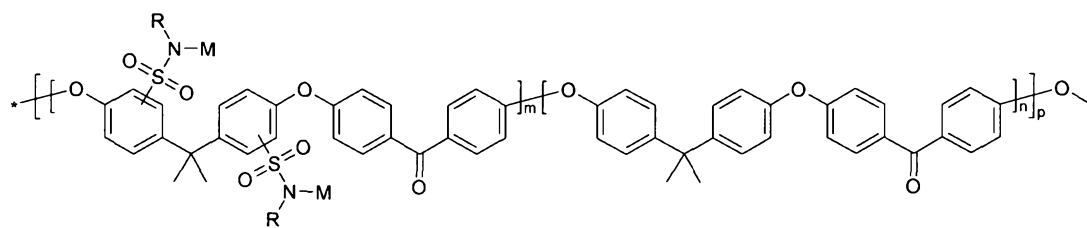


(IV)

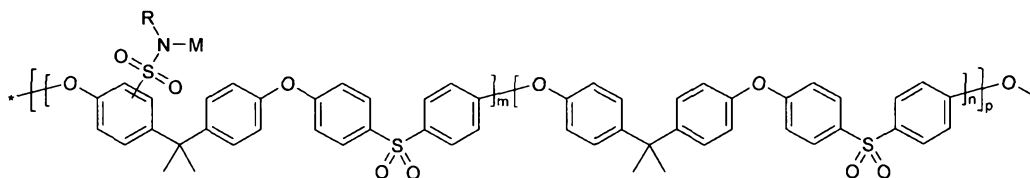
10



(V)

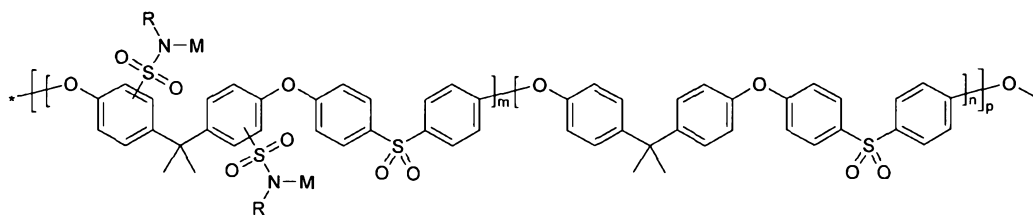


(VI)

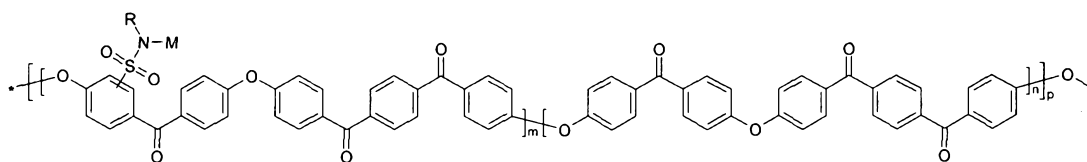


(VII)

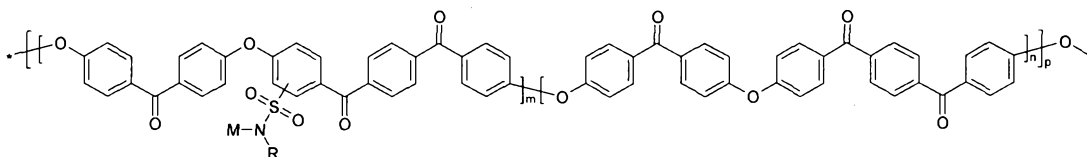
5



(VIII)

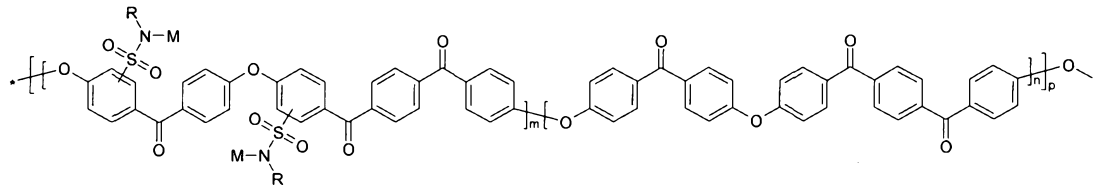


(IX)

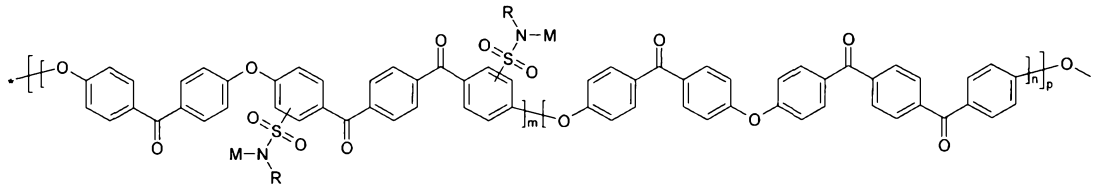


(X)

10

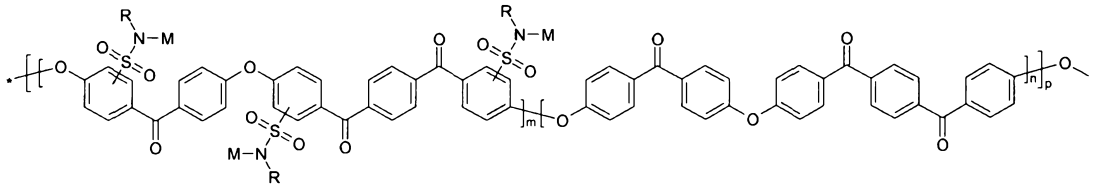


(XI)

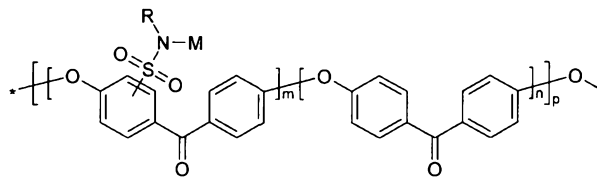


(XII)

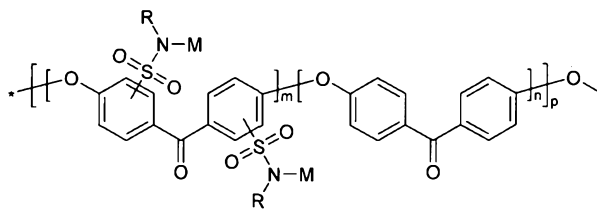
5



(XIII)



(XIV)



(XV)

10

dans lesquelles :

- M représente un atome de lithium ou de sodium
- R représente :

- un groupement alkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone linéaire ou ramifié éventuellement substitué par un motif cycloalkyle ou aryle ; un groupement cycloalkyle, éventuellement substitué par des groupes aromatiques;
- 5
- un groupement aryle ou polyarylique éventuellement substitué par des chaînes alkyles, cycloalkyles, polyfluoro- ou perfluoroalkyles, par des fonctions nitriles, des fonctions alkylsulfonyles, par des
- 10 atomes de fluor,
- m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé par un motif sulfonamide, ce pourcentage variant entre 50 et 100%,
- 15
- n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant aucun motif oxoaryle ou dioxoaryle non fonctionnalisé par un ou des motif(s) sulfonamide, ce pourcentage variant entre 0 et 50%,
- p représente le nombre d'unités polymériques du
- 20 polymère, p variant de 40 à 300.

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

- M représente un atome de lithium ou de sodium,
- 25
- R représente :
- un groupement alkyle de 1 à 10 atomes de carbone comme les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, éthylhexyle ;
 - un groupe 2,2-difluoroéthyle, 2,2-difluoro-2-
- 30 (trifluorométhyl)éthyle ;
- un groupe aryle de type phényle, tolyle, naphthyle, trifluorométhylphényle, bis(trifluorométhyl)phényle,

cyanophényle, alkylsulfonylphényle,
 arylsulfonylphényle, 4-méthoxyphényle, 4-
 butoxyphényle, pentafluorophényle, fluorophényle ;

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

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

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

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

- M représente un atome de lithium ou de sodium,

- R représente :

• un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone comme les
 20 groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle,
 hexyle, cyclohexyle, éthylhexyle;

• un groupe 2,2-difluoroéthyle, 2,2-difluoro-2-
 (trifluorométhyl)éthyle;

• un groupe aryle de type phényle, tolyle, naphtyle,
 25 trifluorométhylphényle, bis(trifluorométhyl)phényle,
 cyanophényle, alkylsulfonylphényle,
 arylsulfonylphényle, 4-méthoxyphényle, 4-
 butoxyphényle, pentafluorophényle, fluorophényle,

- m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant
 30 un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé par

un motif sulfonamide. Ce pourcentage varie entre 90 et 100%.

- n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant aucun motif oxoaryle ou dioxoaryle non fonctionnalisé par un motif sulfonamide. Ce pourcentage varie entre 0 et 10%.

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

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

- 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, cyclohexylméthyle, phényle, tolyle, naphtyle, 4-trifluorométhylphényle, 3,5-bis(trifluorométhyl)phényle, 4-cyanophényle, 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, phénoxyéthyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, 4-méthoxyphénoxyéthyle ;

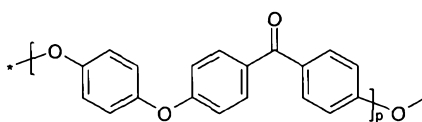
- m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif dioxoaryle fonctionnalisé par un sulfonamide, ce pourcentage variant entre 90 et 100% ;

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

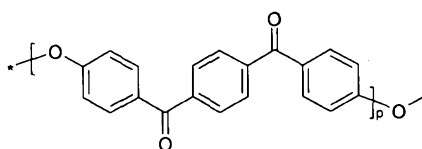
- p représente le nombre d'unité polymérique du polymère, P variant de 60 à 200.

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

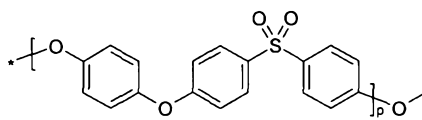
dans une première étape, on réalise la chlorosulfonation d'un polymère de formules XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII par un mélange d'acide
15 chlorosulfonique, de chlorure de thionyle et d'un formamide



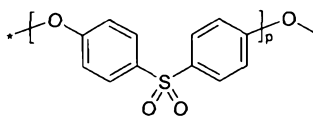
(XVI)



(XVII)

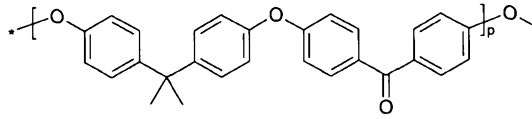


(XVIII)

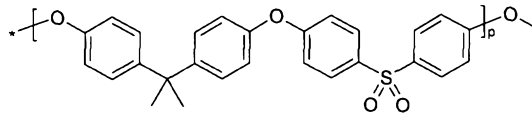


(XIX)

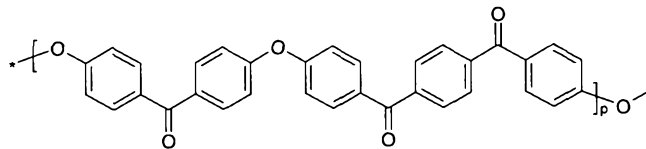
20



(XX)

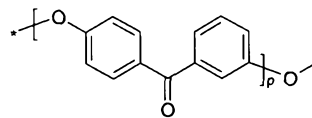


(XXI)



(XXII)

5



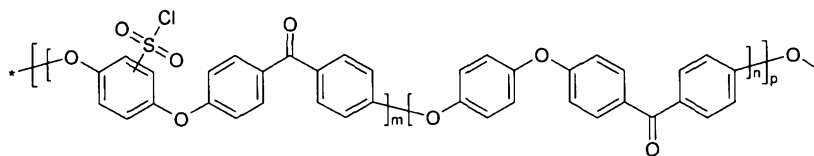
(XXIII)

dans lequel :

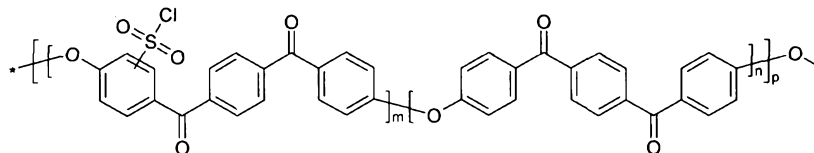
10 p représente le nombre d'unités polymériques du polymère, p variant de 40 à 300,

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

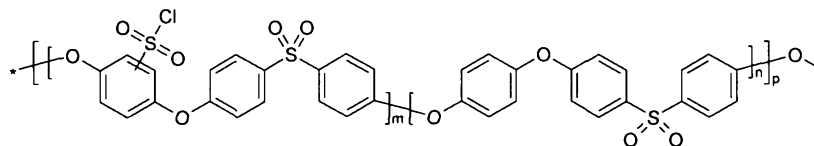
15



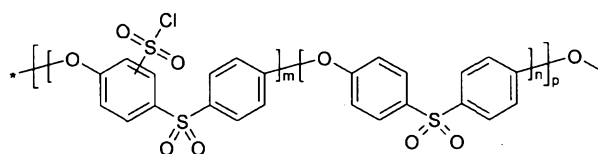
(XXIV)



(XXV)

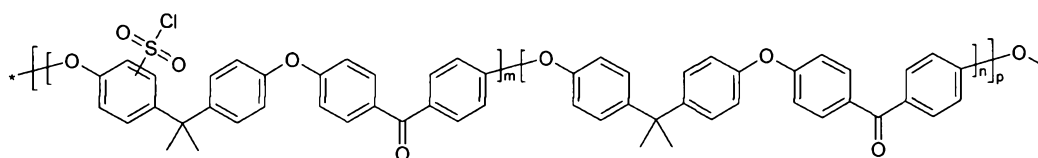


(XXVI)

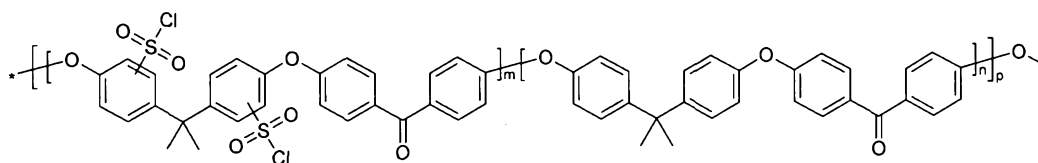


(XXVII)

5

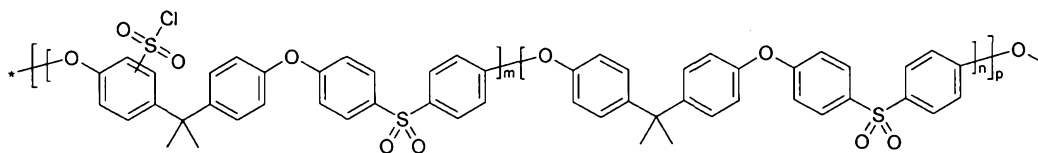


(XXVIII)

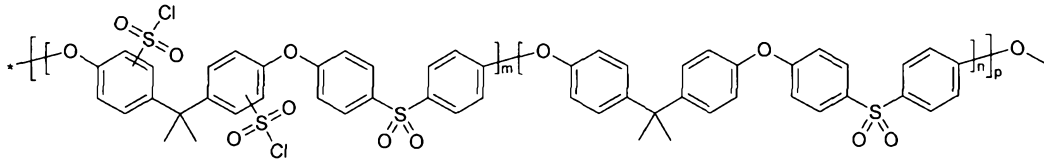


(XXIX)

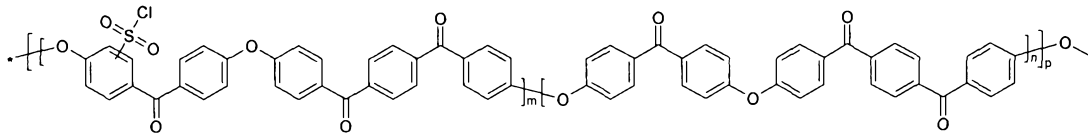
10



(XXX)

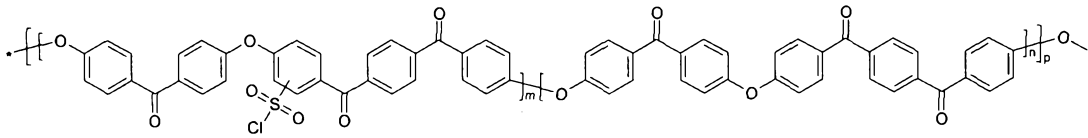


(XXXI)

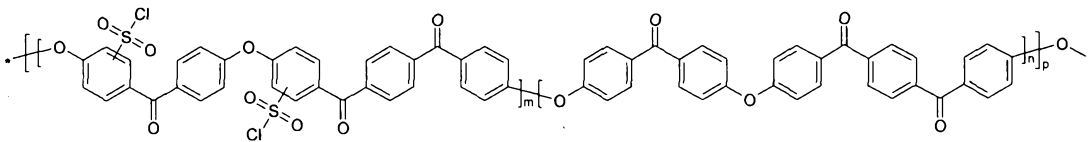


(XXXII)

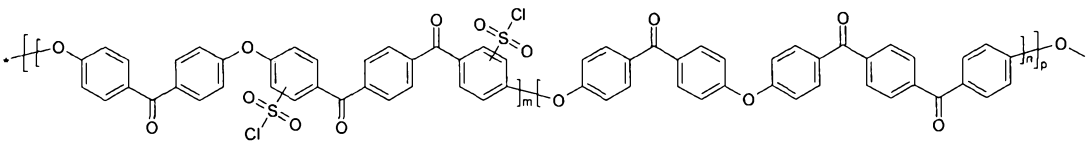
5



(XXXIII)

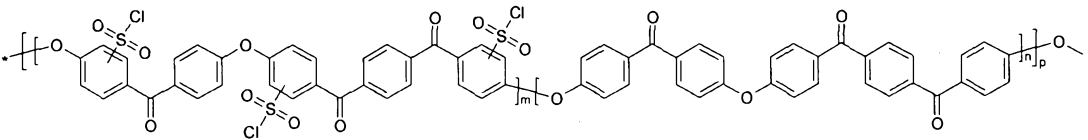


(XXXIV)

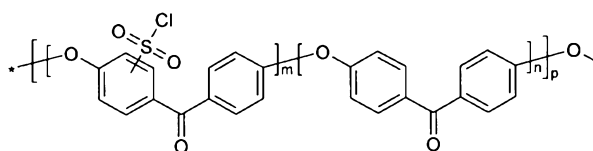


(XXXV)

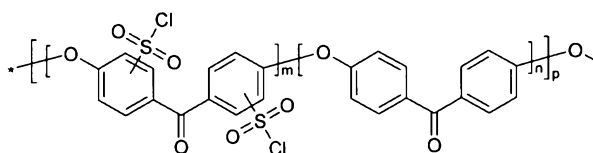
10



(XXXVI)



(XXXVII)



(XXXVIII)

5 dans lequel :

- 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%.

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

- 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 une amine de formule XXXIX en milieu solvant.

20



(XXXIX)

dans laquelle :

25 - 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 aryle ou polyaryliques éventuellement substitués par des motifs alkyles, cycloalkyles, polyfluoro- ou perfluoroalkyles, par des fonctions nitriles, des fonctions alkyl- ou alkylsulfonyles, par des atomes de fluor ;
 - m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle possédant un sel de sulfonamide 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 une amine 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.

7. Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que le groupement R de l'amine XXXIX 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, cyclohexylméthyle, phényle, tolyle, naphtyle, 4-trifluorométhylphényle, 3,5-bis(trifluorométhyl)phényle, 4-cyanophényle, 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, 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-fluoro-5-(trifluorométhyl)phényle, 4-éthylphényle, phénoxyéthyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, 4-méthoxyphénoxyéthyle, en présence d'une base lithiée ou sodée.

25

8. Procédé de synthèse des polymères selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que dans une première étape, on réalise la chlorosulfonation d'un polymère de formules XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII et XXIII dans lesquelles p représente le nombre d'unité polymérique du polymère, P variant de 40 à 300.

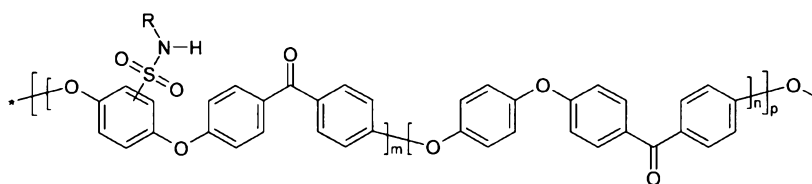
30

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

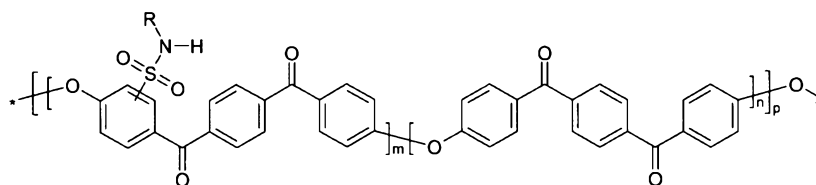
- 5 - m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif dioxoaryle fonctionnalisé par un groupement chlorosulfoné, ce pourcentage variant entre 50 et 100%,
- n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant motif dioxoaryle non fonctionnalisé par un groupement chlorosulfoné, ce pourcentage variant entre 0 et 50%,

10 - p représente le nombre d'unité polymérique du polymère, p variant de 40 à 300,

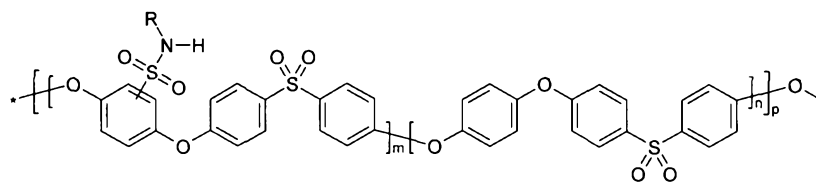
dans un deuxième temps, on fait réagir sur les polymères de formules XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII en masse ou en solution l'amine de formule XXXIX pour obtenir les polymères de formules XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, 20 LII, LIII et LIV



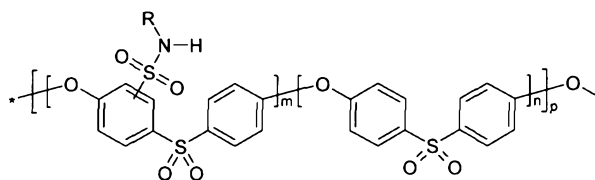
(XL)



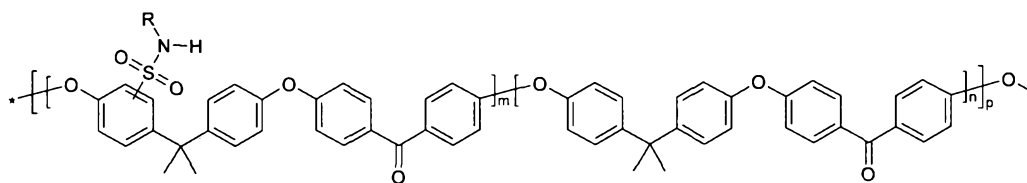
(XLI)



(XLII)

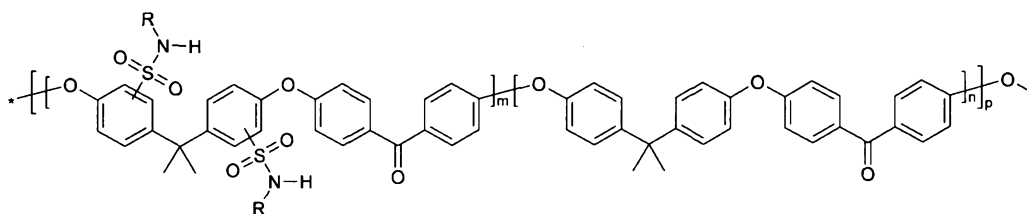


(XLIII)

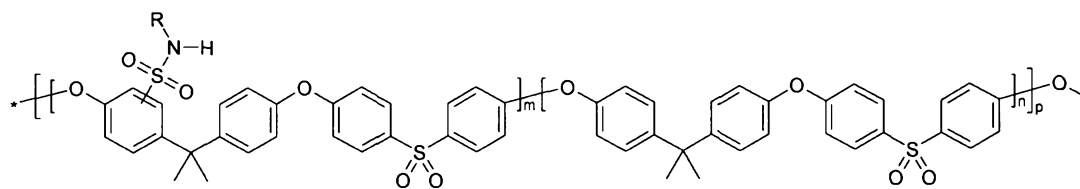


(XLIV)

5

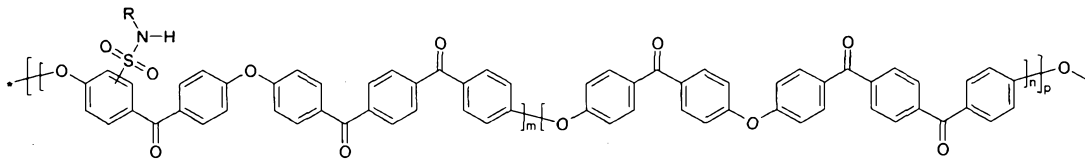
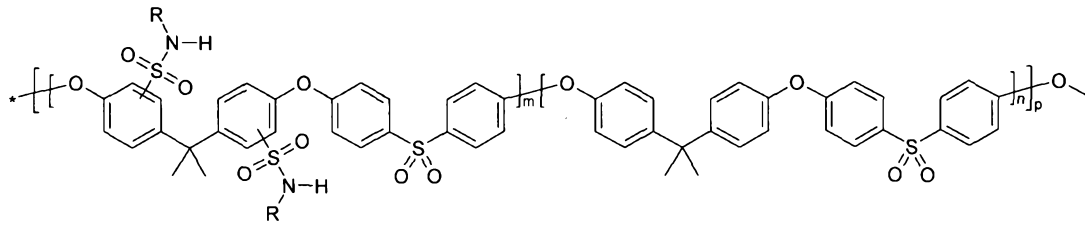


(XLV)

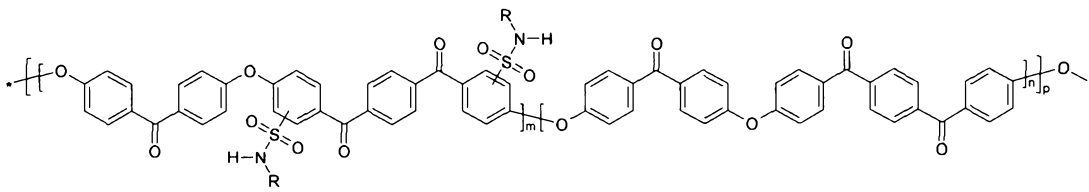
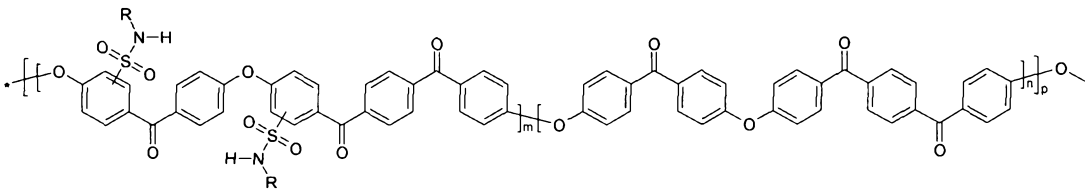
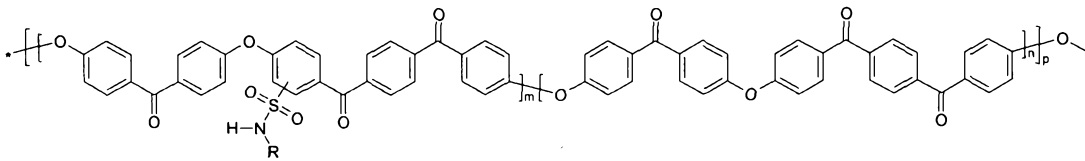


(XLVI)

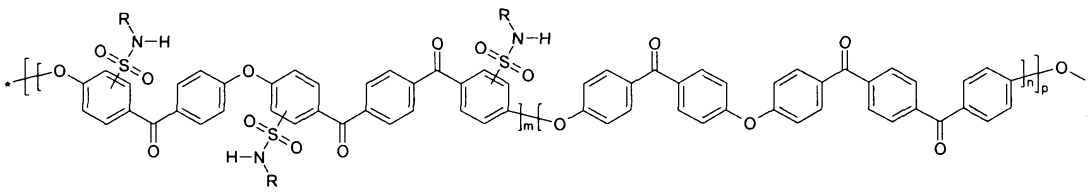
10

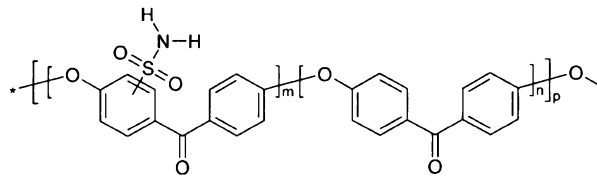


5

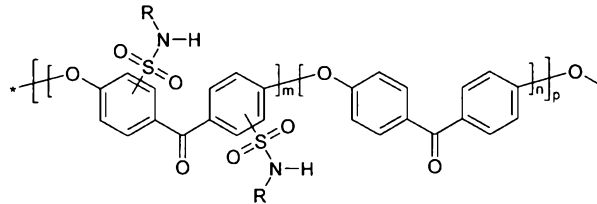


10





(LIII)



(LIV)

5

dans lesquelles :

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

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

- 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, une base lithiée ou sodée à une température comprise entre 0 et 80°C en milieu solvant.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le groupement R représente :

25

- un groupement alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone linéaire ou ramifiée éventuellement substitué par un motif cycloalkyle, aryle ;
 - un groupement cycloalkyle ;
- 5 • 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

10. Procédé selon l'une des revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que le groupement R de l'amine XXXIX 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, phényle, tolyle, naphthyle, 4-trifluorométhylphényle, 3,5-bis(trifluorométhyl)phényle, 4-cyanophényle, 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-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-fluoro-5-(trifluorométhyl)phényle, 4-éthylphényle,

phénoxyéthyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, 4-méthoxyphénoxyéthyle.

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.

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

13. Procédé selon l'une des revendications 5 à 12, caractérisé en ce que la base est choisie parmi la lithine, la soude, le méthylate de lithium, le méthylate de sodium, l'éthylate de lithium, l'éthylate de sodium, l'isopropylate de lithium, l'isopropylate de sodium, le tertiobutylate de lithium, le tertiobutylate de sodium, l'hydrure de lithium, l'hydrure de sodium, le n-butyllithium, le n-butylnatrium, le s-butyllithium, le diisopropylamide de lithium, le tert-butyllithium, le méthyllithium, le phényllithium, le phénylnatrium, le benzylolithium, le benzylsodium, le dimésylate de lithium, le dimésylate de sodium. Les bases préférées sont celles qui ne forment pas d'eau lors de la réaction.

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

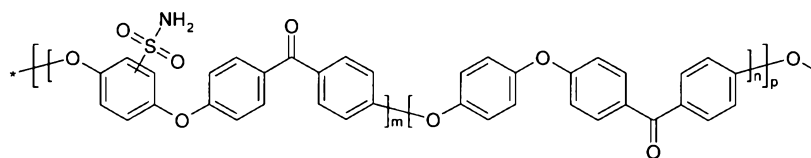
15. Procédé selon l'une des revendications 5 à 14, caractérisé en ce que la réaction est effectuée dans un solvant, de préférence le THF, le méthylTHF, le dichlorométhane, le dichloroéthane ou un mélange de solvants.

16. Procédé selon l'une des revendication 8 à 15, caractérisé en ce que la réaction d'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 en présence de l'amine XXXIX dans un solvant tel que le THF, le méthylTHF, le méthanol, le dioxane, l'isopropanol.

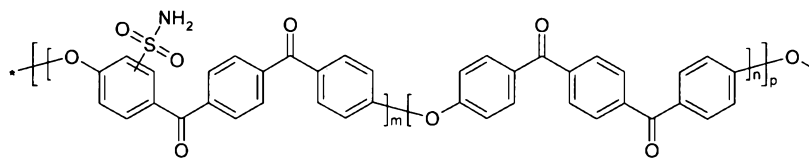
17. Procédé selon l'une des revendications 8 à 16, caractérisé en ce que la réaction d'amination des polymères de formules XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII avec l'amine de formule XXXIX est réalisée à une température comprise entre -20 et 60°C.

18. Procédé selon l'une des revendications 8 à 17, caractérisé en ce que la réaction de la base lithiée ou sodée 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.

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

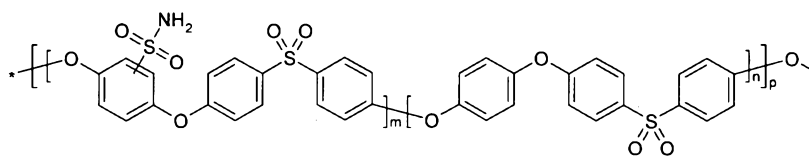


(XL)

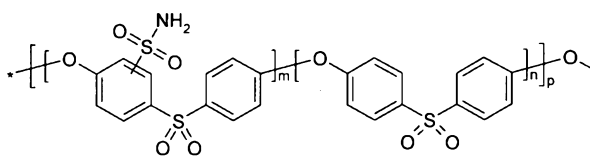


(XLI)

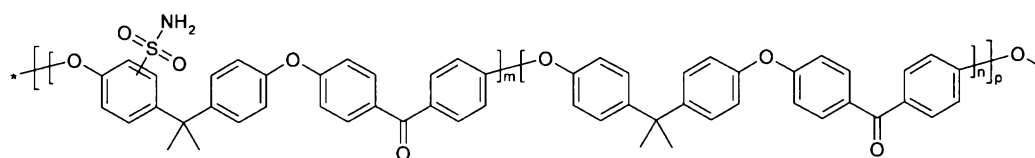
5



(XLII)

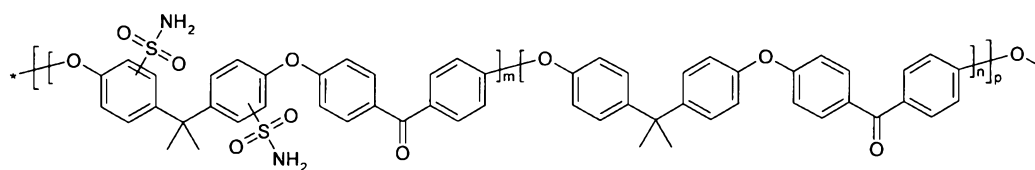


(XLIII)

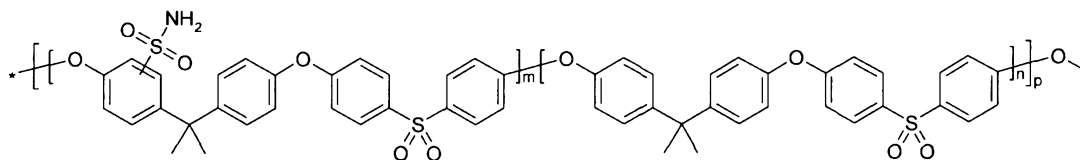


(XLIV)

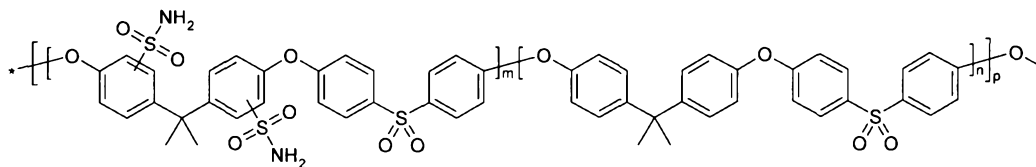
10



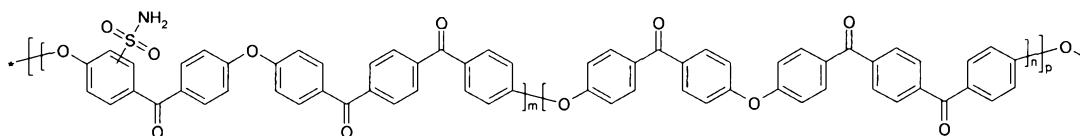
(XLV)



(XLVI)

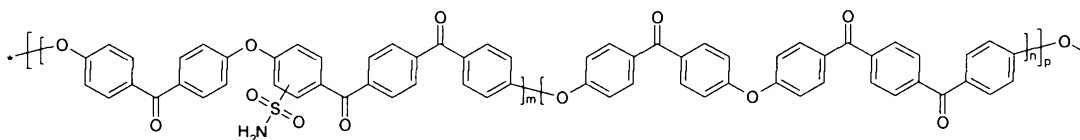


(XLVII)

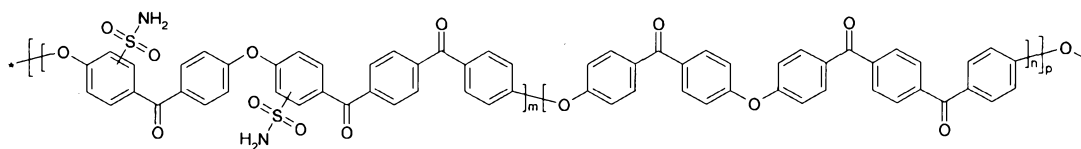


(XLVIII)

5

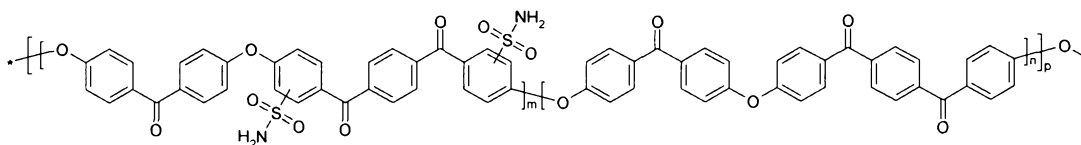


(XLIX)

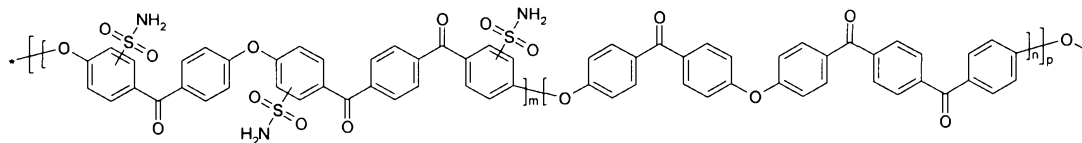


(L)

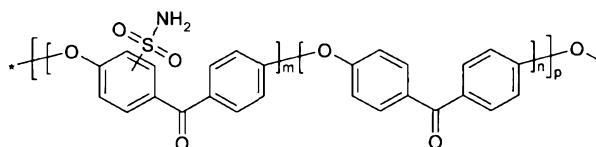
10



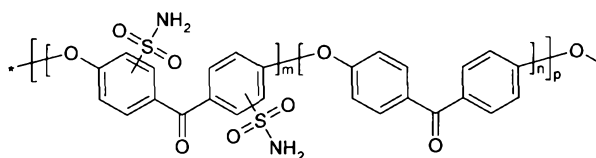
(LI)



(LII)



(LIII)



(LIV)

5

dans lesquelles :

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

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

20. Polymères de formules XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII et LIV selon la revendication 19 dans lesquelles :

- 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%,

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

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

10 21. Utilisation des polymères de formules XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII et LIV comme intermédiaires de synthèse dans la préparation des polymères de formules I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV.

15

22. Utilisation des polymères filmogènes selon l'une des revendications 1 à 4, pour préparer des films d'une épaisseur comprise entre 10 μm et 200 μm .

20 23. Procédé de préparation de films servant d'électrolytes, caractérisé en ce que l'on opère dans un milieu en l'absence de traces d'eau et d'humidité en solubilisant un des polymères selon l'une des revendications 1 à 4 dans un solvant anhydre, en déposant
25 sur un support solide la solution de polymères et ensuite en évaporant le solvant.

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

30

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

26. Procédé selon l'une des revendications 23 à 25, caractérisé en ce que l'évaporation du solvant est réalisée par chauffage, balayage d'un gaz inerte ou mise
5 sous pression réduite.

27. Electrolytes, caractérisés en ce qu'ils comportent des films de polymères selon l'une des revendications 1 à 4, et en ce qu'ils présentent une
10 conductivité de l'ordre de 10^{-6} S/cm en milieu solvant et sans solvant.

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

RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

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

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

NEANT

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

NEANT