



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107004455 B

(45)授权公告日 2019.07.16

(21)申请号 201580051067.0

P.克瑙特 V.莫里聚尔

(22)申请日 2015.07.20

S.奥利韦罗

(65)同一申请的已公布的文献号

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

申请公布号 CN 107004455 A

代理人 段菊兰 李炳爱

(43)申请公布日 2017.08.01

(51)Int.CI.

(30)优先权数据

H01B 1/12(2006.01)

14/01709 2014.07.23 FR

H01M 10/0565(2010.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08J 5/22(2006.01)

2017.03.22

H01M 10/052(2010.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

H01M 10/054(2010.01)

PCT/FR2015/000153 2015.07.20

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

TW 250485 B,1995.07.01,

W02016/012669 FR 2016.01.28

CN 1353134 A,2002.06.12,

(73)专利权人 CDP创新公司

FR 2853320 A1,2004.10.08,

地址 法国里昂

JP 特开2002-324559 A,2002.11.08,

专利权人 法国国家科学研究中心

FR 2979630 A1,2013.03.08,

艾克斯-马赛大学

CN 1301191 A,2001.06.27,

(72)发明人 J-R.德米尔 E.杜纳赫克利内

审查员 谭成

权利要求书21页 说明书28页

(54)发明名称

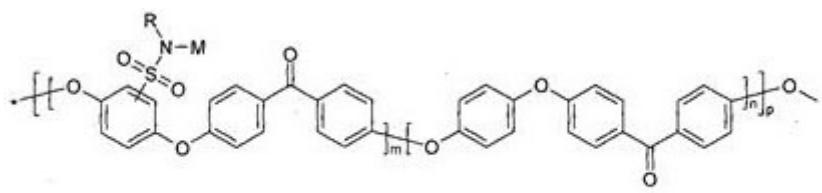
含有磺酰胺钠或锂盐的新型聚合物、其制备

方法及其作为电池电解质的用途

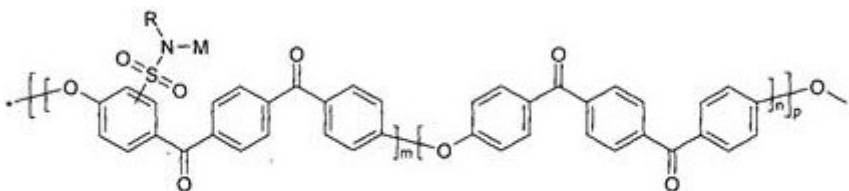
(57)摘要

本发明涉及含有接枝的磺酰胺钠或锂的新型聚合物、其制备方法及其作为电解质在电池中的用途。

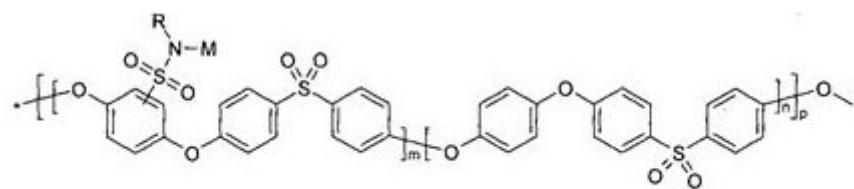
1.式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV和XV的聚合物



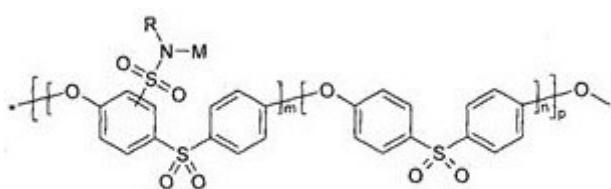
(I)



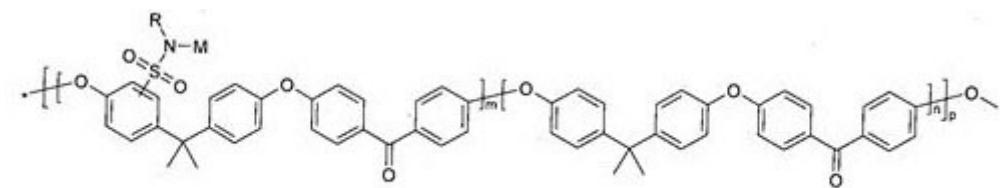
(II)



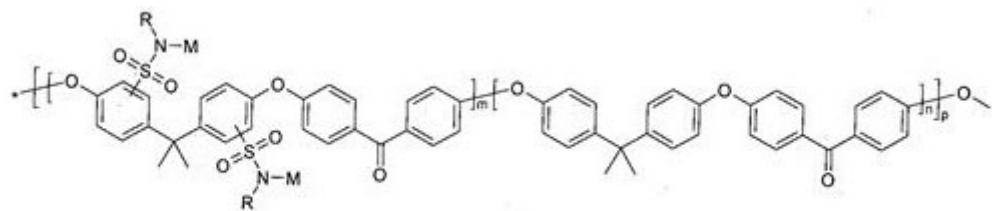
(III)



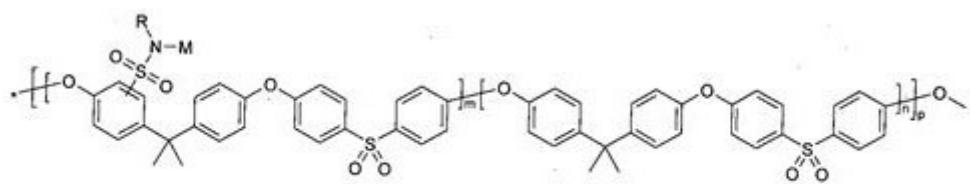
(IV)



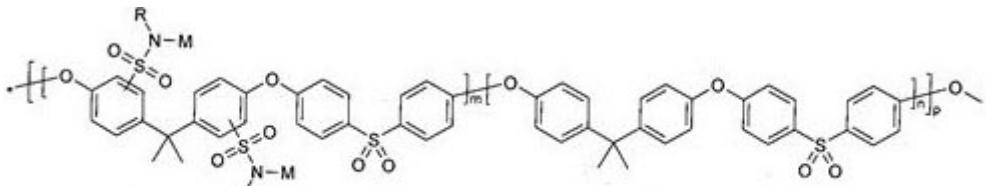
(V)



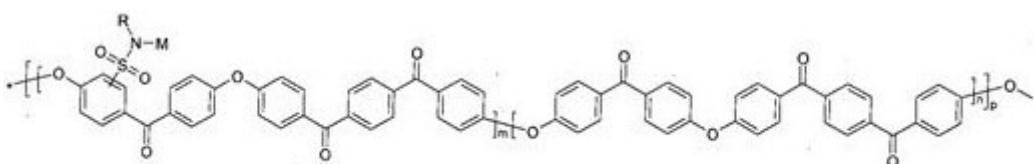
(VI)



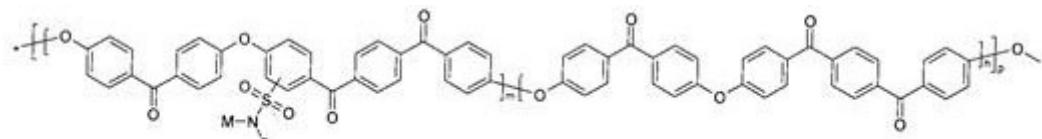
(VII)



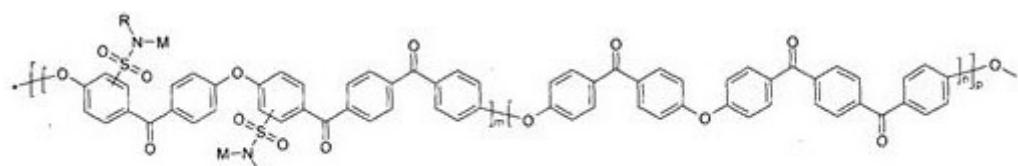
(VIII)



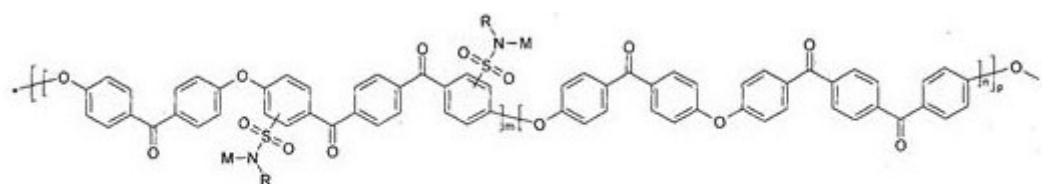
(IX)



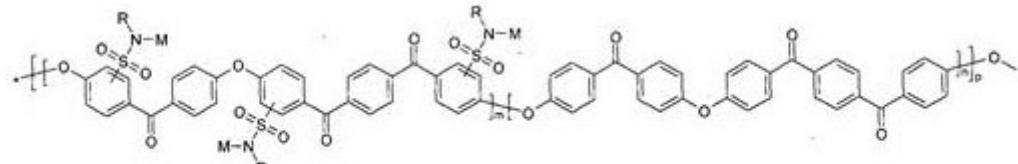
(X)



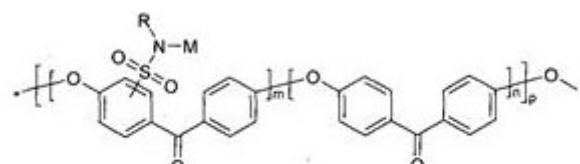
(XI)



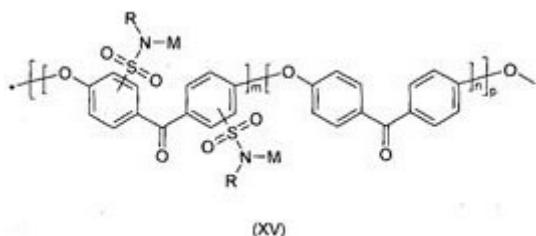
(XII)



(XIII)



(XIV)



其中：

- M代表锂或钠原子

- R代表

-- 烷基, 其具有1至30个直链或支链碳原子, 任选被环烷基、芳基基元取代; 环烷基, 其任选被芳族基团取代;

-- 芳基, 其任选被烷基、环烷基、多氟烷基链、腈官能团、烷基磺酰基官能团、氟原子取代;

- m代表具有通过磺酰胺基元官能化的氧代芳基或二氧化代芳基基元的聚合物单元的百分比, 该百分比在50和100%之间变动,

- n代表具有未通过一个或更多个磺酰胺基元官能化的氧代芳基或二氧化代芳基基元的聚合物单元的百分比, 该百分比在0和50%之间变动,

- p代表所述聚合物的聚合物单元的数目; p在40至300之间变动。

2. 根据权利要求1的聚合物, 其特征在于:

- M代表锂或钠原子,

- R代表:

-- 具有1至10个碳原子的烷基, 选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环己基、和乙基己基;

-- 2,2-二氟乙基、2,2-二氟-2-(三氟甲基)乙基;

-- 苯基、甲苯基、萘基、三氟甲基苯基、双(三氟甲基)苯基、氰基苯基、芳基磺酰基苯基、甲氧基苯基、丁氧基苯基、五氟苯基、烷基磺酰基苯基或氟代苯基类型的芳基;

- m代表具有通过磺酰胺基元官能化的氧代芳基或二氧化代芳基基元的聚合物单元的百分比, 该百分比在90和100%之间变动;

- n代表不具有未通过磺酰胺基元官能化的氧代芳基或二氧化代芳基基元的聚合物单元的百分比, 该百分比在0和10%之间变动;

- p代表所述聚合物的聚合物单元的数目, p在40至300变动。

3. 根据权利要求1或2中的一项的聚合物, 其特征在于:

- M代表锂或钠原子;

- R代表:

-- 具有1至10个碳原子的烷基, 选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环己基, 和乙基己基;

-- 2,2-二氟乙基、2,2-二氟-2-(三氟甲基)乙基;

-- 苯基、甲苯基、萘基、三氟甲基苯基、双(三氟甲基)苯基、氰基苯基、芳基磺酰基苯基、甲氧基苯基、丁氧基苯基、五氟苯基、烷基磺酰基苯基, 或氟代苯基的芳基,

- m代表具有通过磺酰胺基元官能化的氧代芳基或二氧化代芳基基元的聚合物单元的百

分比,该百分比在90和100%之间变动;

- n代表不具有未通过磺酰胺基元官能化的氧代芳基或二氧化代芳基基元的聚合物单元的百分比,该百分比在0和10%之间变动;

- p代表所述聚合物的聚合物单元的数目;p在60至200变动。

4.根据权利要求1或2的聚合物,其特征在于:

- M代表锂或钠原子,

- R是甲基、乙基、丙基、环丙基、丁基、1-癸基、1-十二烷基、1-十六烷基、1-辛基癸基、(7,7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚-1-基)甲基、((1R)-7,7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚-1-基)甲基、(1S)-(7,7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚-1-基)甲基、环己基甲基、苯基、甲苯基、萘基、3,5-双(三氟甲基)苯基、4-氰基苯基、九氟丁基、五氟苯基、2,3,5,6-四氟苯基、4-氟苯基、2,4-二氟苯基、3,5-二氟苯基、2,3,4,5,6-五氟苯基、4-(三氟甲基)苯基、3-(三氟甲基)苯基、2-(三氟甲基)苯基、4-甲基苯基、1-萘基、2-萘基、3,5-二氟苄基、4-氟苄基、3-三氟甲基苄基、4-三氟甲基苄基、2,5-二甲基苄基、2-苯基乙基、4-甲氧基苯基、4-正丁基苯基、4-叔丁基苯基、4-丁氧基苯基、2-氟-5-(三氟甲基)苯基、4-乙基苯基、苯氧基乙基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、4-甲氧基苯氧基乙基;

- m代表具有通过磺酰胺官能化的二氧化代芳基基元的聚合物单元的百分比,该百分比在90和100%之间变动;

- n代表具有未通过磺酰胺官能化的二氧化代芳基基元的聚合物单元的百分比,该百分比在0和10%之间变动;

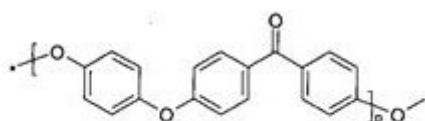
- p代表所述聚合物的聚合物单元的数目;p在60至200变动。

5.根据权利要求1的聚合物,其中R代表多芳基。

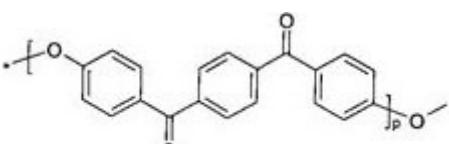
6.根据权利要求1的聚合物,其中多氟烷基链是全氟烷基链。

7.用于合成根据权利要求1至6中一项的聚合物的方法,其特征在于:

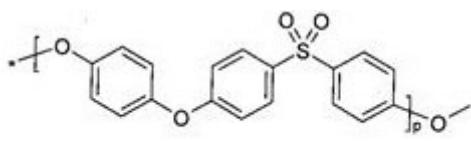
在第一步骤中,通过氯磺酸、亚硫酰氯和甲酰胺的混合物进行式XVI、XVII、XVIII、XIX、XX、XXI、XXII、XXIII的聚合物的氯磺化



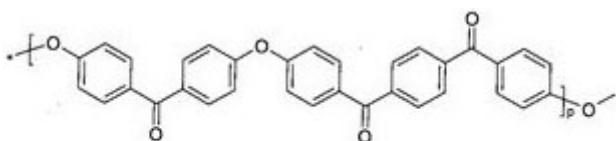
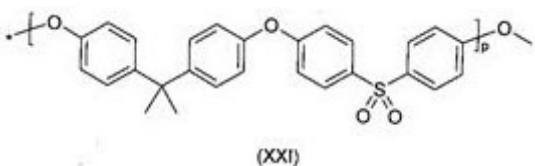
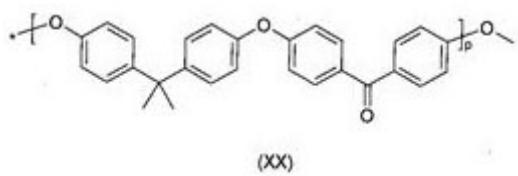
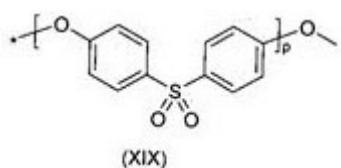
(XVI)



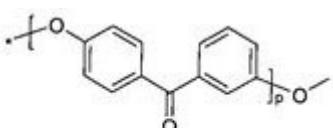
(XVII)



(XVIII)



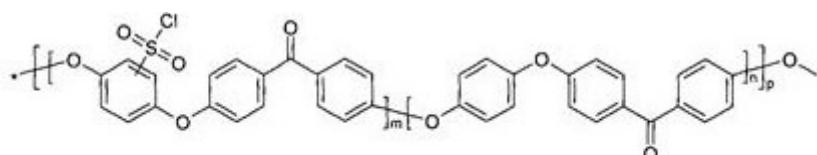
(XXII)



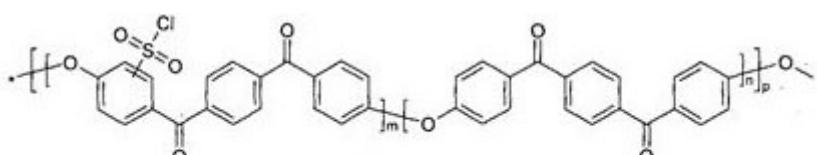
(XXIII)

其中：

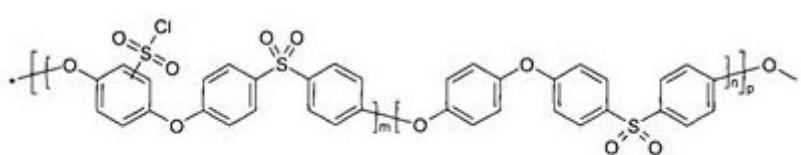
- p 代表所述聚合物的聚合物单元的数目, p 在 40 至 300 变动,
以获得式 XXIV、XXV、XXVI、XXVII、XXVIII、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、
XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII 和 XXXVIII 的聚合物



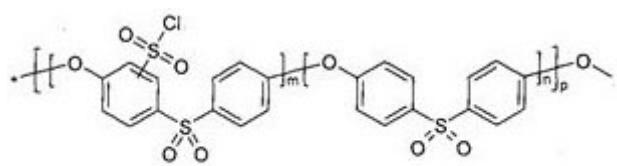
(XXIV)



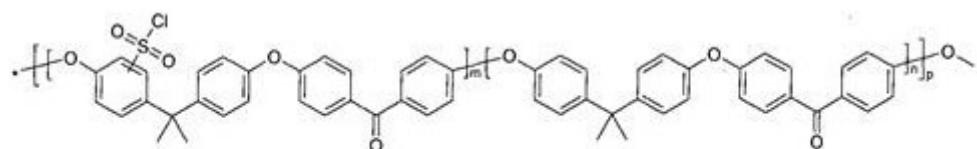
(XXV)



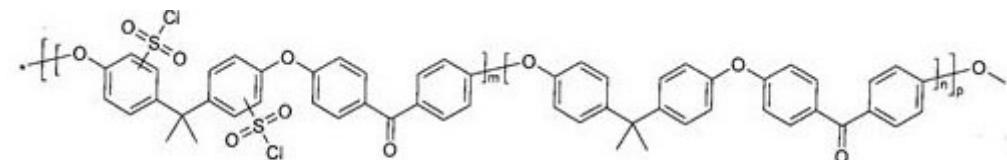
(XXVI)



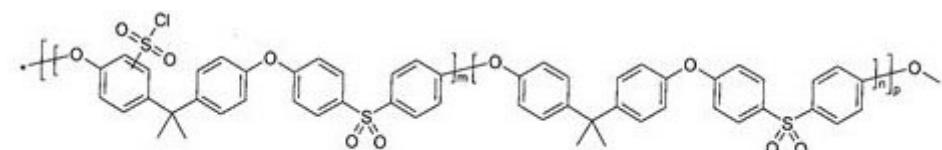
(XXVII)



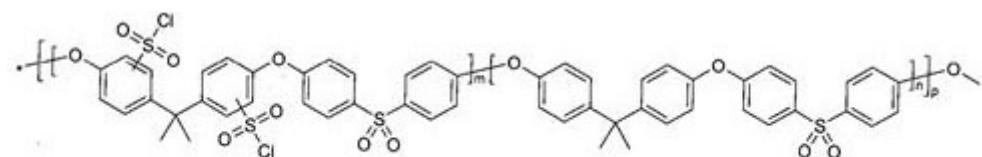
(XXVIII)



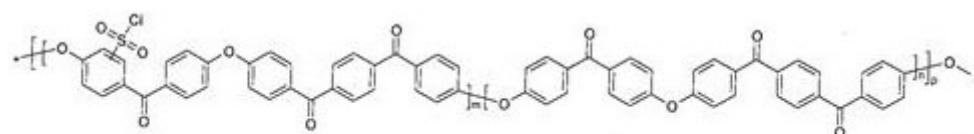
(XXIX)



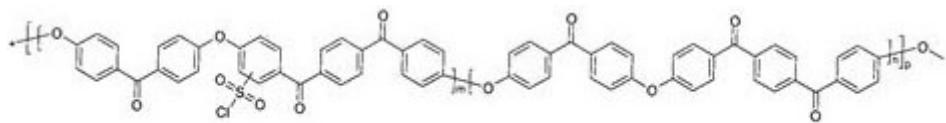
(XXX)



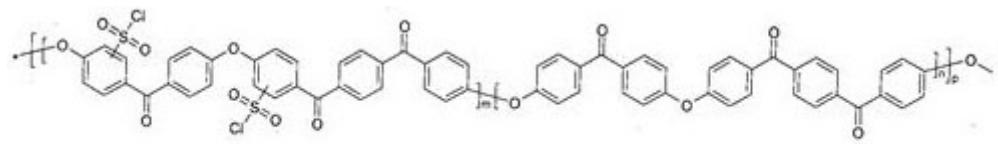
(XXXI)



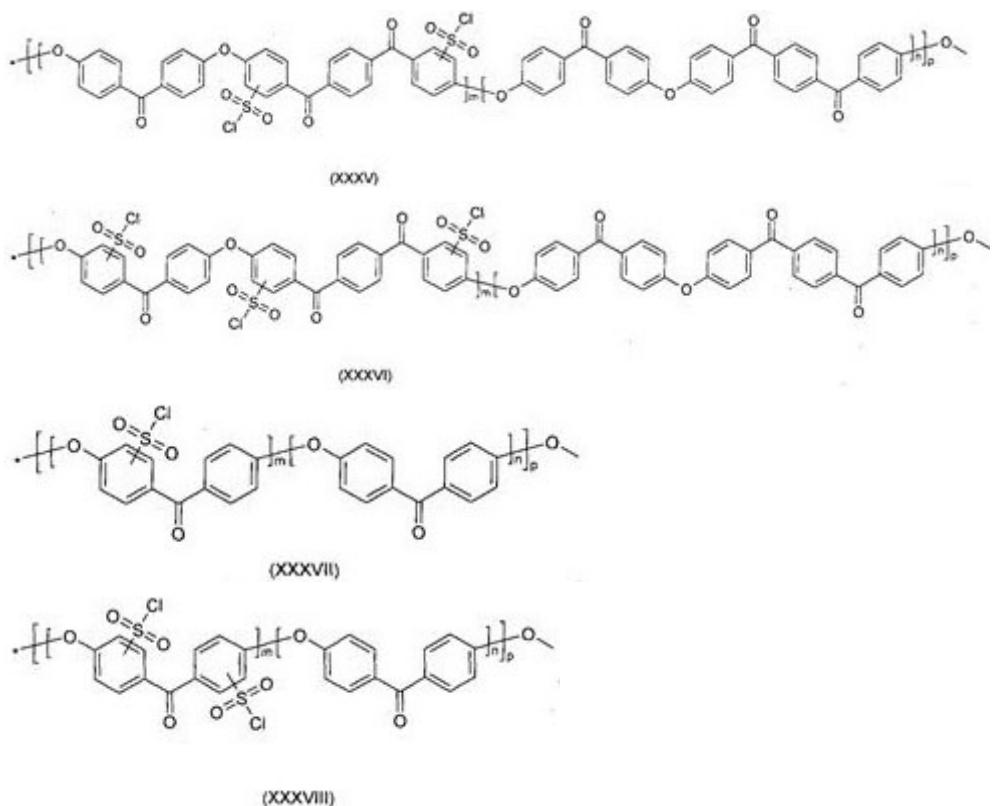
(XXXII)



(XXXIII)



(XXXIV)



其中：

- m 代表具有通过氯碘化基团官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比, 该百分比在50和100%之间,
- n 代表具有未通过氯碘化基团官能化的二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比, 该百分比在0和50%之间变动,
- p 代表所述聚合物的聚合物单元的数目, p在40至300变动,

在第二步骤中, 在溶剂介质中在锂或钠碱的存在下在式XXIV、XXV、XXVI、XXVII、XXVIII、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII和XXXVIII的聚合物与式XXXIX的胺上产生反应



其中

- R 代表选自以下的一个基团或不同的基团:
 - 具有1至30个直链或支链碳原子的烷基或环烷基, 其任选被环烷基、芳基、多氟烷基、单或多乙氧基基元取代;
 - 芳基, 其任选被烷基、环烷基、多氟烷基基元、被腈官能团、被烷基磺酰基官能团、被氟原子取代。

8. 根据权利要求7的方法, 其特征在于在锂或钠碱的存在下式XXXIX的胺在式XXIV、XXV、XXVI、XXVII、XXVIII、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII和XXXVIII的聚合物上反应, 其中:

- m 代表具有通过氯碘化基团官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百

分比,该百分比在90和100%之间变动,

- n代表具有未通过氯磺化基团官能化的二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比,该百分比在0和10%之间变动,

- p代表所述聚合物的聚合物单元的数目,p在60至200变动。

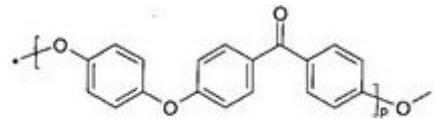
9.根据权利要求7或8的一项的方法,其特征在于在锂或钠碱的存在下,所述式XXXIX的胺的R基团是甲基、乙基、丙基、环丙基、丁基、1-癸基、1-十二烷基、1-十六烷基、1-辛基癸基、(7,7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚-1-基)甲基、((1R)-7,7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚-1-基)甲基、(1S)-(7,7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚-1-基)甲基、环己基甲基、苯基、甲苯基、萘基、3,5-双(三氟甲基)苯基、九氟丁基、五氟苯基、2,3,5,6-四氟苯基、4-氟苯基、2,4-二氟苯基、3,5-二氟苯基、2,3,4,5,6-五氟苯基、4-氰基苯基、4-(三氟甲基)苯基、3-(三氟甲基)苯基、2-(三氟甲基)苯基、4-甲基苯基、1-萘基、2-萘基、3,5-二氟苄基、4-氟苄基、3-三氟甲基苄基、4-三氟甲基苄基、2,5-二甲基苄基、2-苯基乙基、4-甲氧基苯基、4-正丁基苯基、4-叔丁基苯基、4-丁氧基苯基、2-氟-5-(三氟甲基)苯基、4-乙基苯基、苯氧基乙基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、4-甲氧基苯氧基乙基。

10.根据权利要求7的方法,其中R代表多芳基。

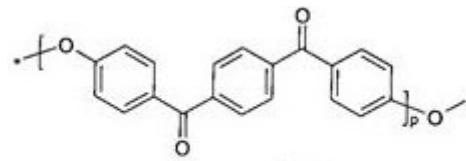
11.根据权利要求7的方法,其中多氟烷基是全氟烷基。

12.用于合成根据权利要求1至6中一项的聚合物的方法,其特征在于:

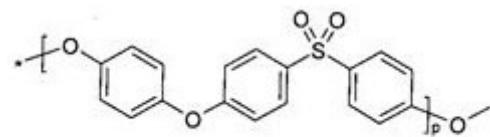
在第一步骤中,进行式XVI、XVII、XVIII、XIX、XX、XXI、XXII和XXIII的聚合物的氯磺化,



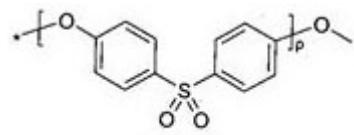
(XVI)



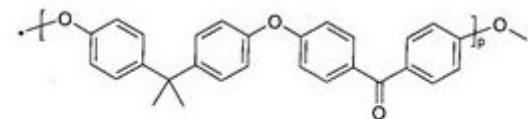
(XVII)



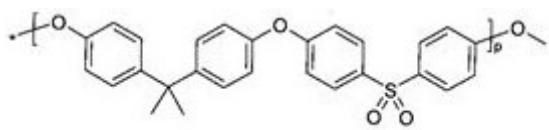
(XVIII)



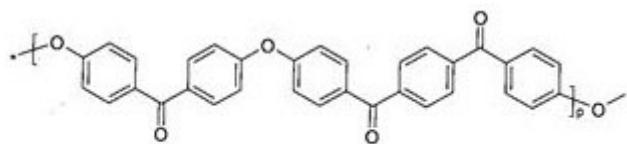
(XIX)



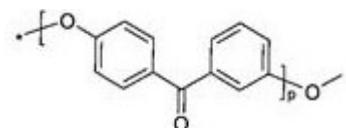
(XX)



(XXI)



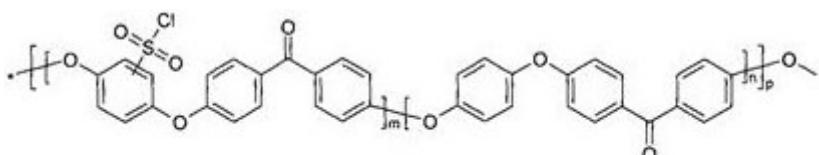
(XXII)



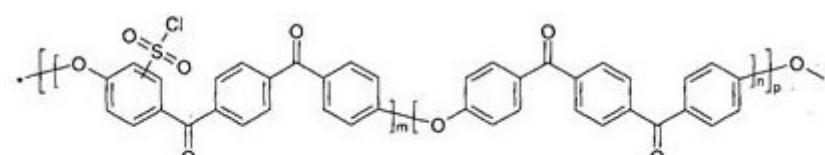
(XXIII)

其中

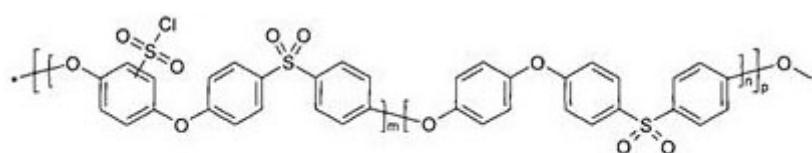
p代表所述聚合物的聚合物单元的数目, p在40至300变动,
以获得式XXIV、XXV、XXVI、XXVII、XXVIII、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、
XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII和XXXVIII的氯磺化聚合物,



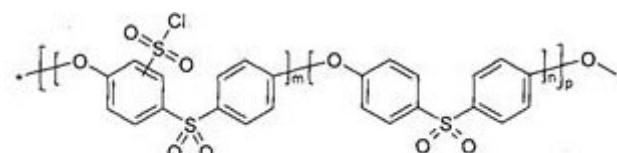
(XXIV)



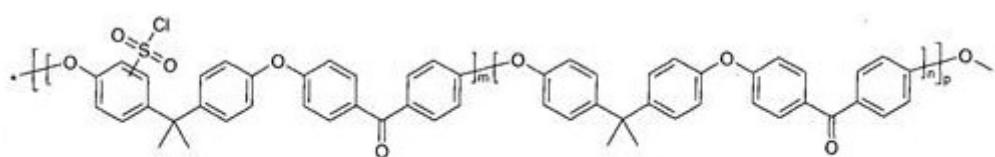
(XXV)



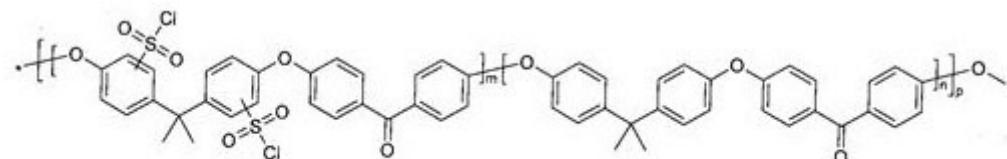
(XXVI)



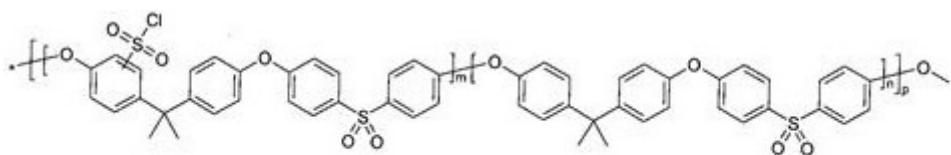
(XXVII)



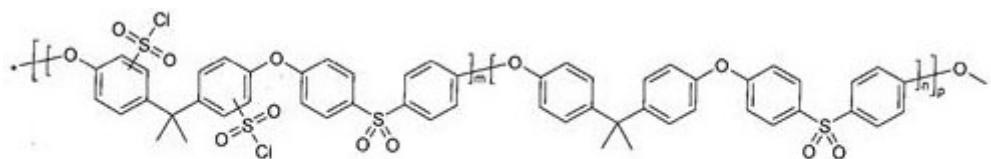
(XXVIII)



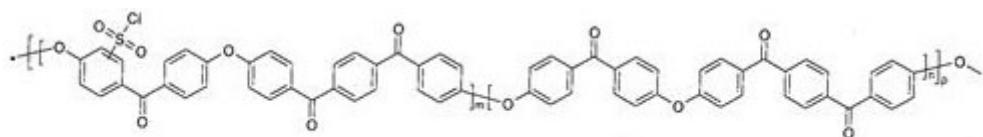
(XXIX)



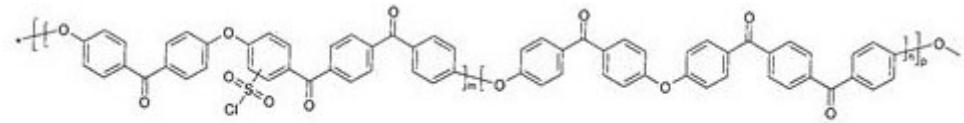
(XXX)



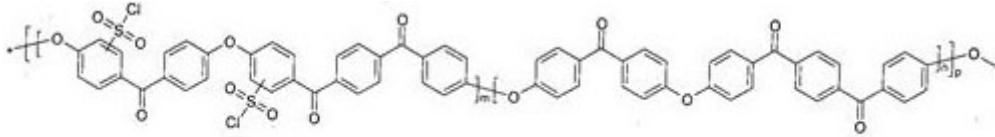
(XXXI)



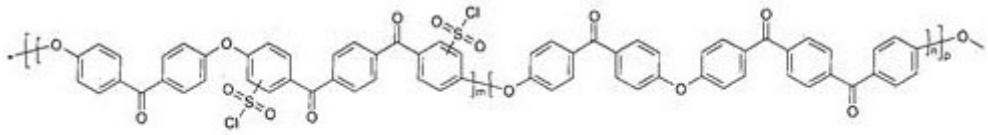
(XXXII)



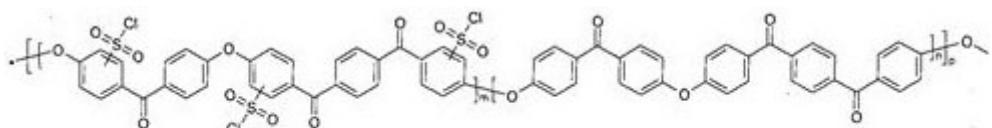
(XXXIII)



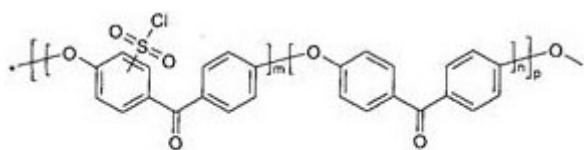
(XXXIV)



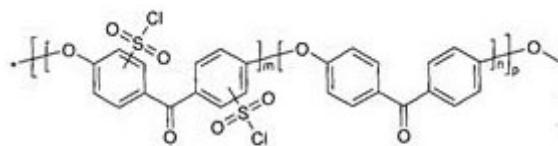
(XXXV)



(XXXVI)



(XXXVII)



(XXXVIII)

其中

- m 代表具有通过氯碘化基团官能化的氧代芳基或二氧化代芳基基元的聚合物单元的百分比, 该百分比在50和100%之间变动,

- n 代表具有未通过氯碘化基团官能化的二氧化代芳基基元的聚合物单元的百分比, 该百分比在0和50%之间变动,

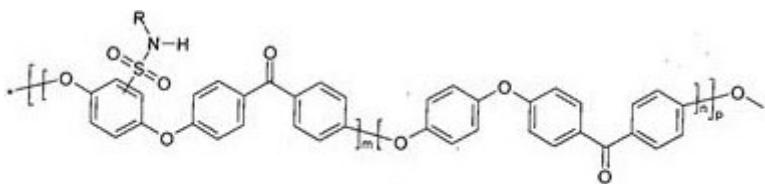
- p 代表所述聚合物的聚合物单元的数目, p在40至300变动,

在第二步骤中, 在呈团块或溶液形式的式XXIV、XXV、XXVI、XXVII、XXVIII、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII和XXXVIII的聚合物与式XXXIX的胺上产生反应,

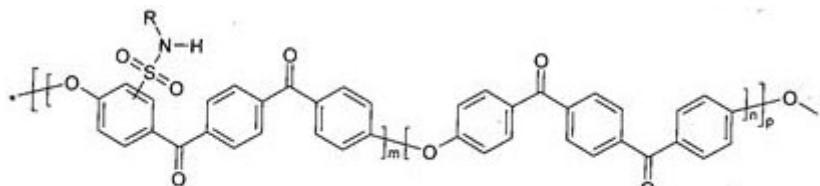


(XXXIX)

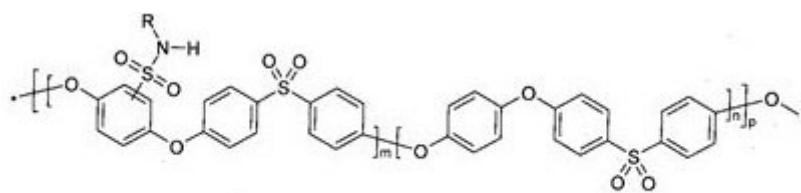
以获得式XL、XLI、XLII、XLIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIII和LIV的聚合物,



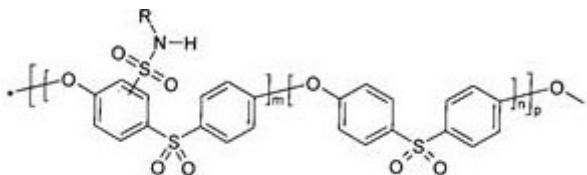
(XL)



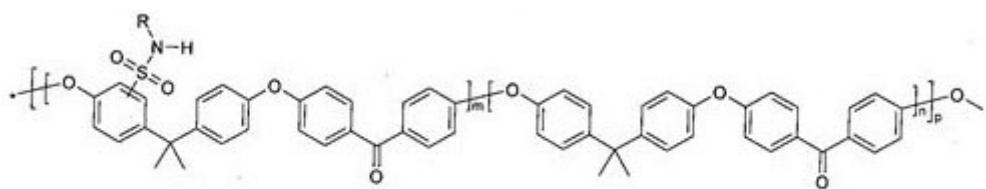
(XLI)



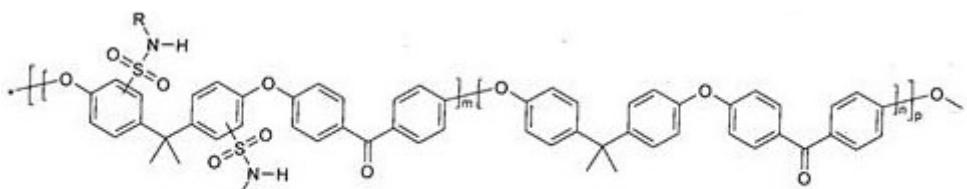
(XLII)



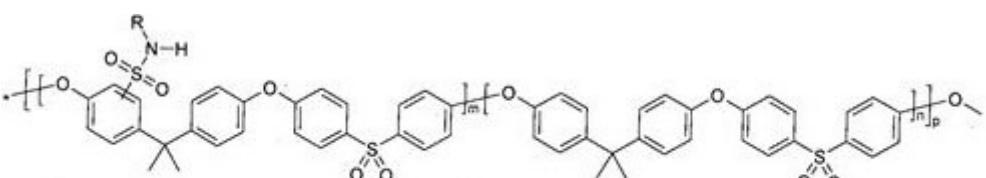
(XLIII)



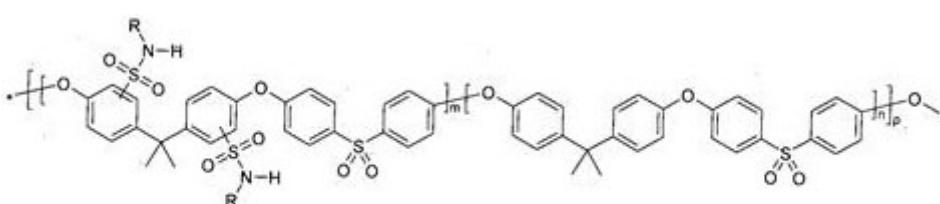
(XLIV)



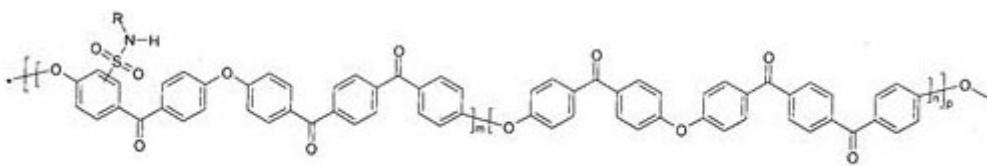
(XLV)



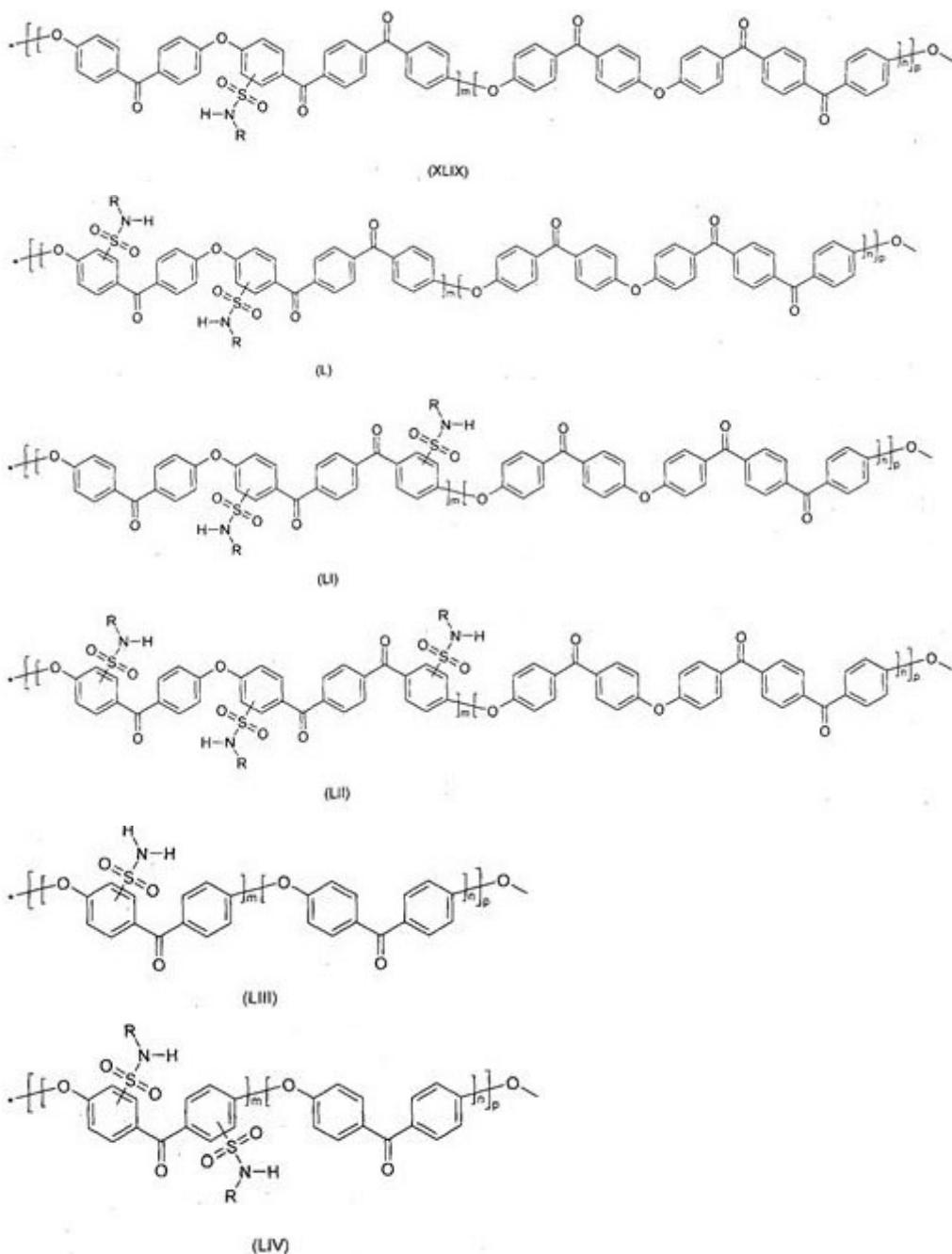
(XLVI)



(XLVII)



(XLVIII)



其中：

- m 代表具有含有磺酰胺官能团的官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比, 该百分比在50和100%之间变动,

- n 代表具有未通过磺酰胺官能团官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比, 该百分比在0和50%之间变动,

- p 代表所述聚合物的聚合物单元的数目, p在40至300变动,

在第三步骤中, 在式XL、XLI、XLII、XLIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIII和LIV的聚合物与锂或钠碱上在0和80℃之间的温度下在溶剂介质中产生反应。

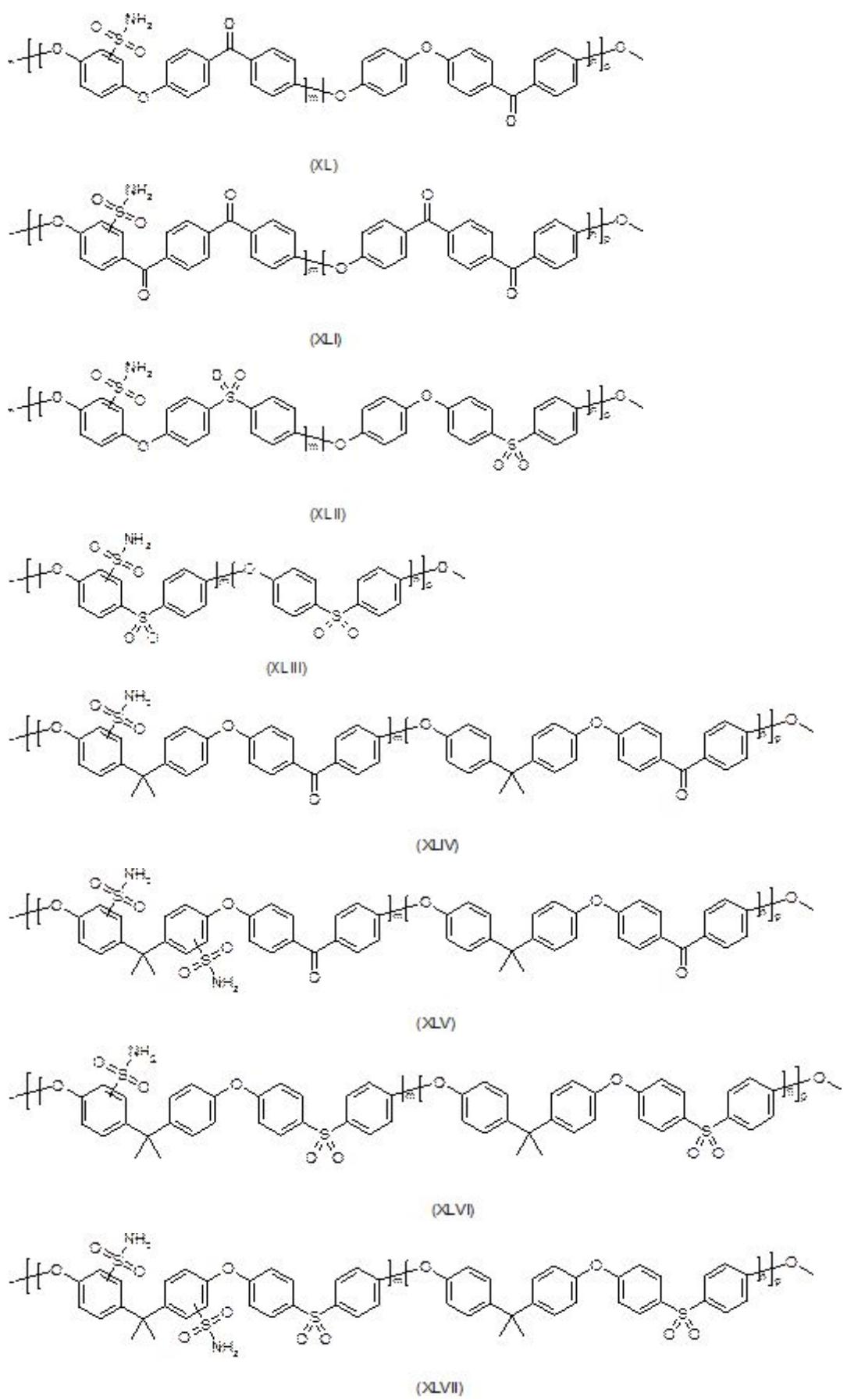
13. 根据权利要求12的方法, 其特征在于所述R基团代表:

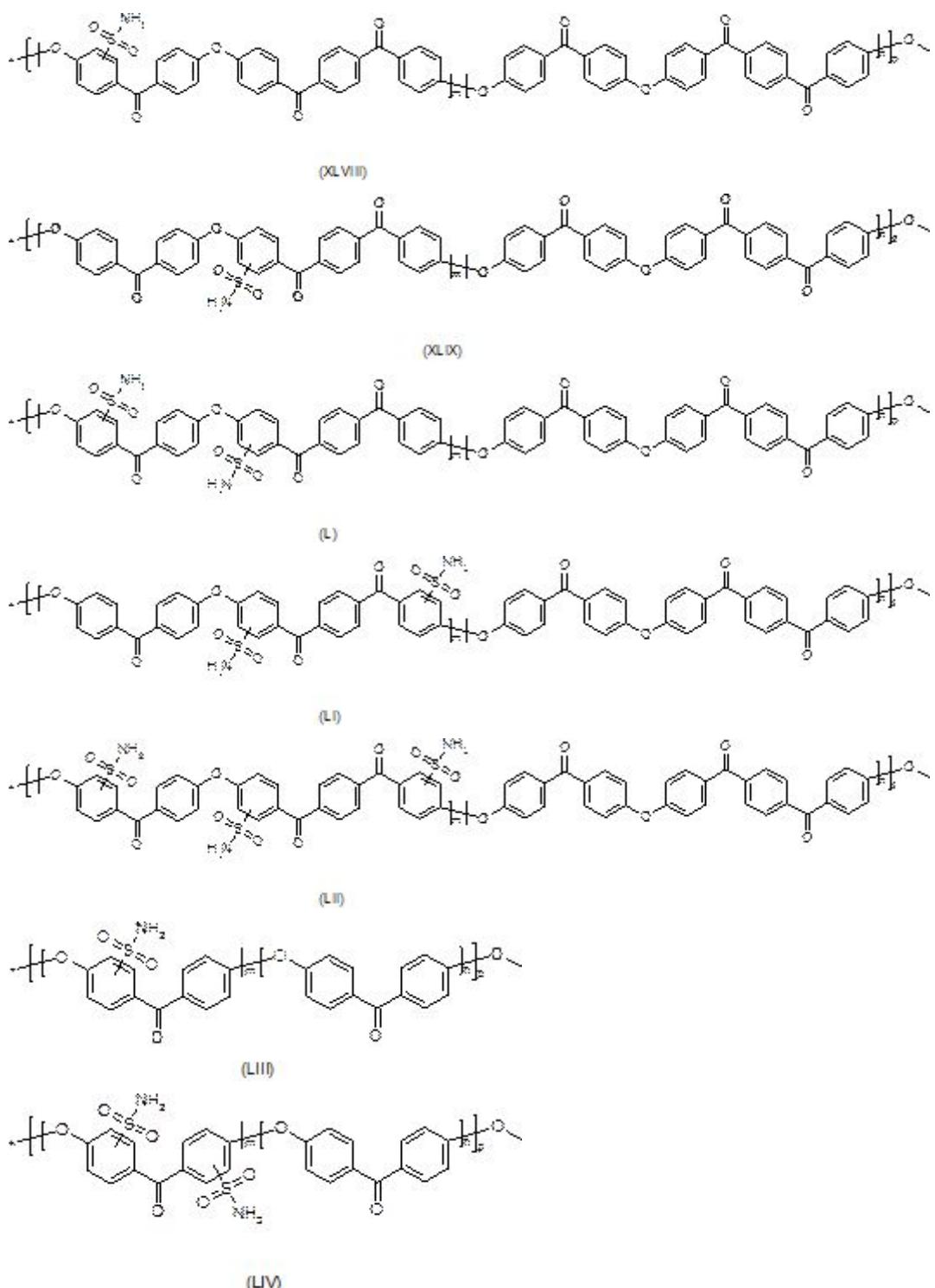
- 具有1至10个直链或支链碳原子的烷基, 其任选被环烷基、芳基基元取代;

- 环烷基；
- 芳基, 其任选被烷基、环烷基、多氟烷基链、腈官能团、烷基磺酰基官能团、一个或更多个氟原子取代。

14. 根据权利要求12或13中一项的方法, 其特征在于所述式XXXIX的胺的R基团为甲基、乙基、丙基、环丙基、丁基、1-癸基、1-十二烷基、1-十六烷基、1-辛基癸基、(7,7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚-1-基)甲基、((1R)-7,7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚-1-基)甲基、(1S)-(7,7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚-1-基)甲基、环己基甲基、苯基、甲苯基、萘基、3,5-双(三氟甲基)苯基、九氟丁基、五氟苯基、2,3,5,6-四氟苯基、4-氟苯基、2,4-二氟苯基、3,5-二氟苯基、2,3,4,5,6-五氟苯基、4-氰基苯基、4-(三氟甲基)苯基、3-(三氟甲基)苯基、2-(三氟甲基)苯基、4-甲基苯基、1-萘基、2-萘基、3,5-二氟苄基、4-氟苄基、3-三氟甲基苄基、4-三氟甲基苄基、2,5-二甲基苄基、2-苯基乙基、4-甲氧基苯基、4-正丁基苯基、4-叔丁基苯基、4-丁氧基苯基、2-氟-5-(三氟甲基)苯基、4-乙基苯基、苯氧基乙基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、4-甲氧基苯氧基乙基。

15. 根据权利要求13的方法, 其中R代表多芳基。
16. 根据权利要求13的方法, 其中多氟烷基链是全氟烷基链。
17. 根据权利要求7或8的方法, 其特征在于所述氯磺化在0和80℃之间的温度下进行。
18. 根据权利要求7或8的方法, 其特征在于所述氯磺化更具体在0和80℃之间的温度下, 通过1至10当量的氯磺酸、1至30当量的亚硫酰氯在1至10当量的甲酰胺的存在下进行。
19. 根据权利要求7或8的方法, 其特征在于所述碱选自氢氧化锂、纯碱、甲醇锂、甲醇钠、乙醇锂、乙醇钠、异丙醇锂、异丙醇钠、叔丁醇锂、叔丁醇钠、氢化锂、氢化钠、正丁基锂、正丁基钠、仲丁基锂、二异丙基氨基锂、叔丁基锂、甲基锂、苯基锂、苯基钠、苄基锂、苄基钠、二甲基亚砜锂、二甲基亚砜钠。
20. 根据权利要求7或8的方法, 其特征在于所述氯磺化在N,N-二甲基甲酰胺的存在下进行。
21. 根据权利要求7或8的方法, 其特征在于所述溶剂选自THF、甲基THF、二氯甲烷、二氯乙烷及其混合物。
22. 根据权利要求12或13的方法, 其特征在于在溶剂介质中, 在所述式XXXIX的胺的存在下、在选自THF、甲基THF、甲醇、二氧六环和异丙醇的溶剂中进行式XXIV、XXV、XXVI、XXVII、XXVIII、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII和XXXVIII的所述氯磺化聚合物的胺化反应, 以形成式XL、XLI、XLII、XLIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIII和LIV的所述磺酰胺聚合物。
23. 根据权利要求12或13的方法, 其特征在于式XXIV、XXV、XXVI、XXVII、XXVIII、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII和XXXVIII的所述聚合物与式XXXIX的所述胺的胺化反应在-20℃和60℃之间的温度下进行。
24. 式XL、XLI、XLII、XLIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIII和LIV的聚合物





其中：

- m 代表具有通过磺酰胺基元官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比，该百分比在50和100%之间变动，
- n 代表具有未通过一个或更多个磺酰胺基元官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比，该百分比在0和50%之间变动，
- p 代表所述聚合物的聚合物单元的数目，p在40至300变动。

25. 根据权利要求24的式XL、XLII、XLIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、

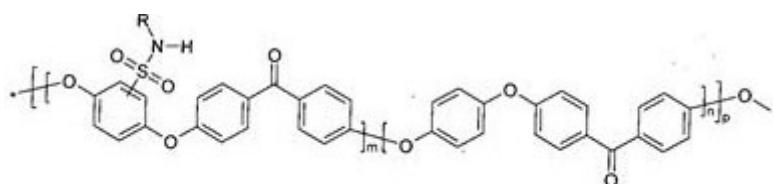
XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIII和LIV的聚合物,其中:

- m代表具有通过磺酰胺官能团官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比,该百分比在90和100%之间变动,

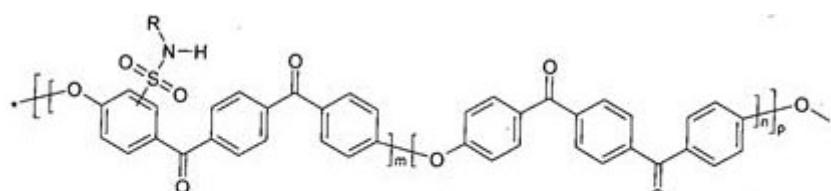
- n代表具有未通过一个或更多个磺酰胺基元官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比,该百分比在0和10%之间变动,

- p代表所述聚合物的聚合物单元的数目,p在60至200变动。

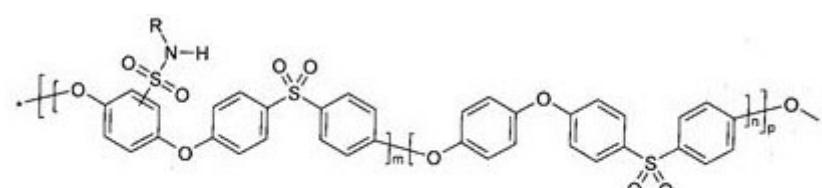
26.式XL、XLI、XLII、XLIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIII和LIV的聚合物



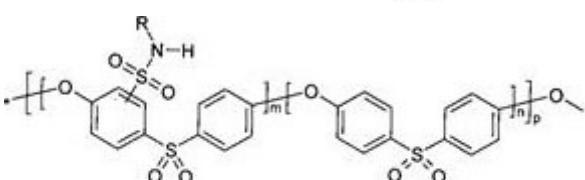
(XL)



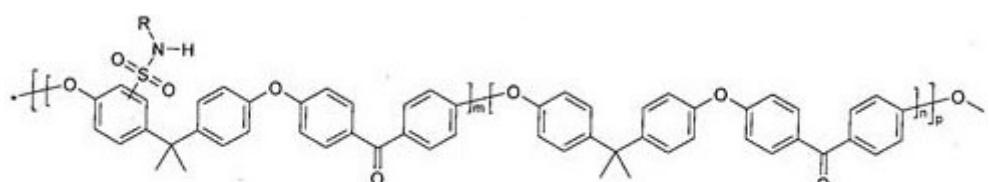
(XLI)



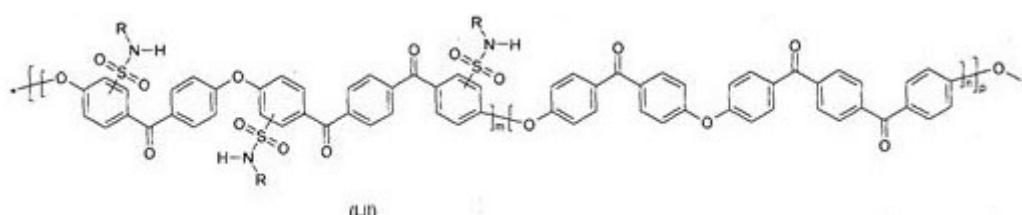
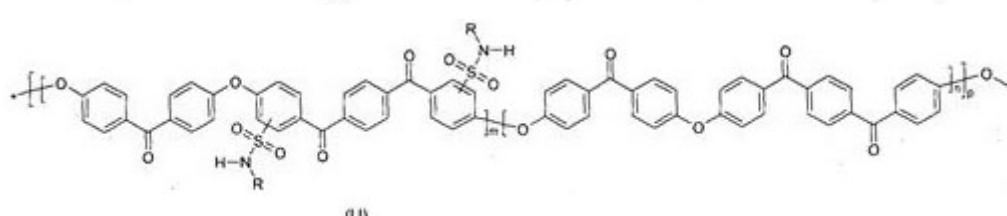
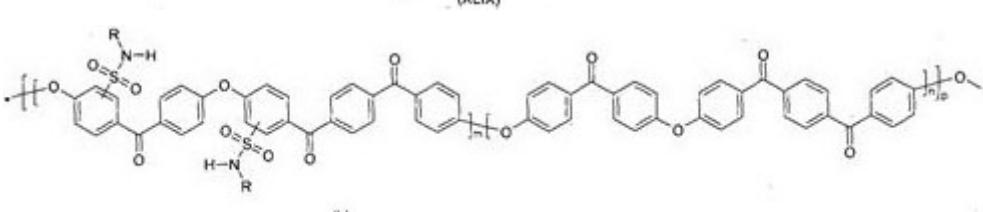
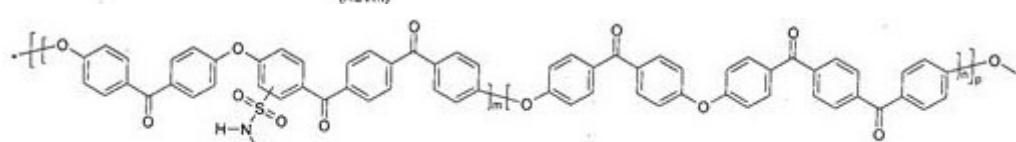
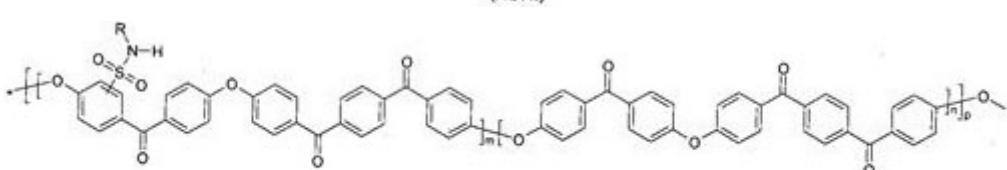
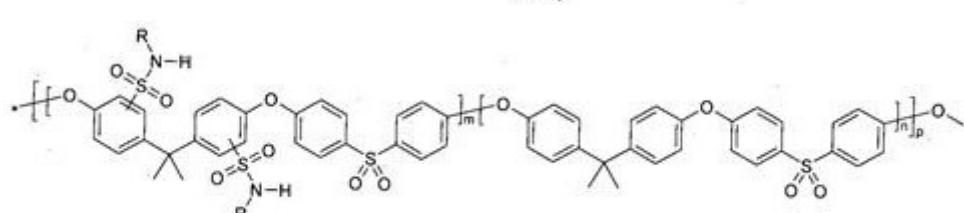
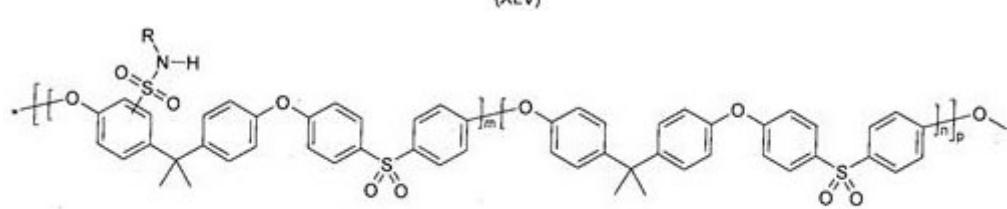
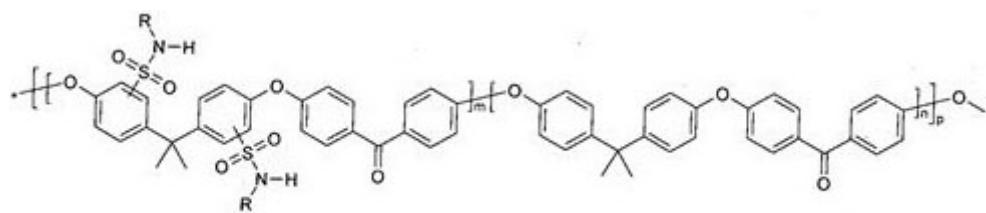
(XLII)

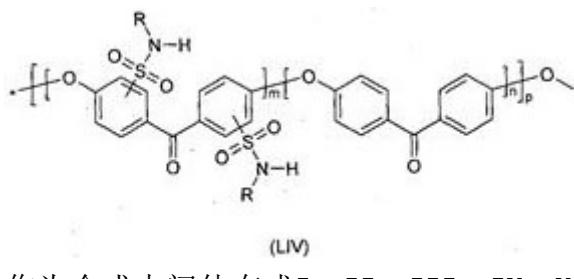
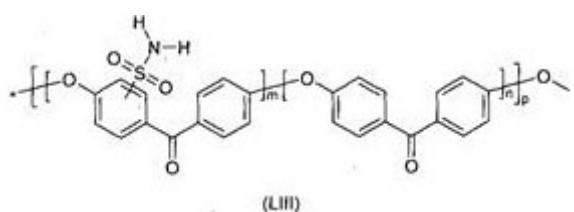


(XLIII)

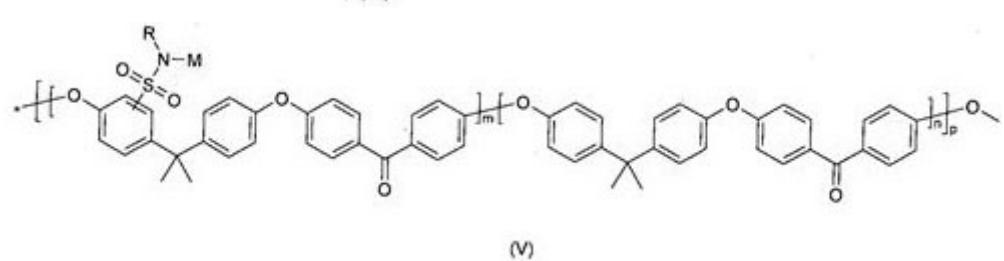
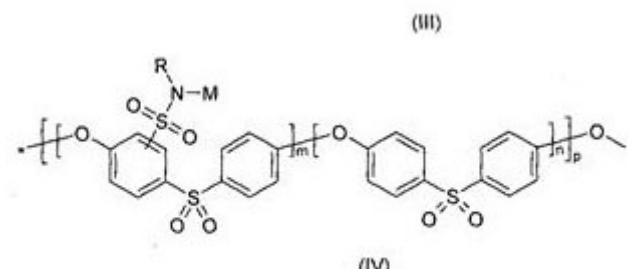
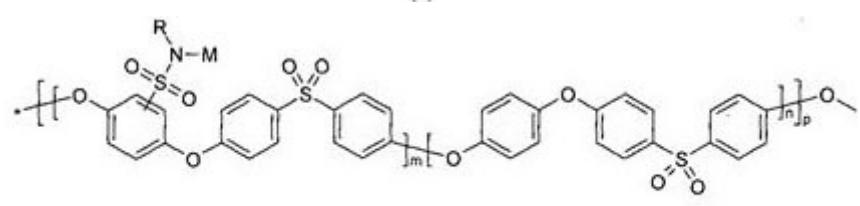
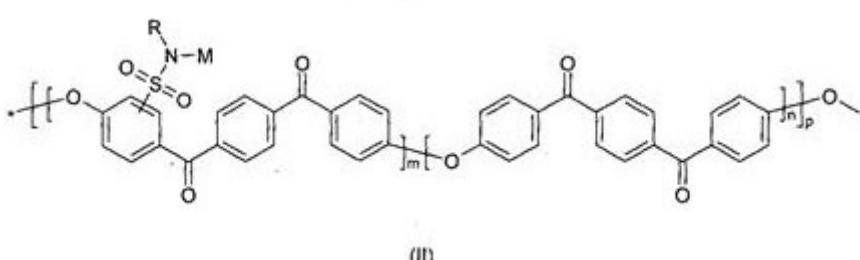
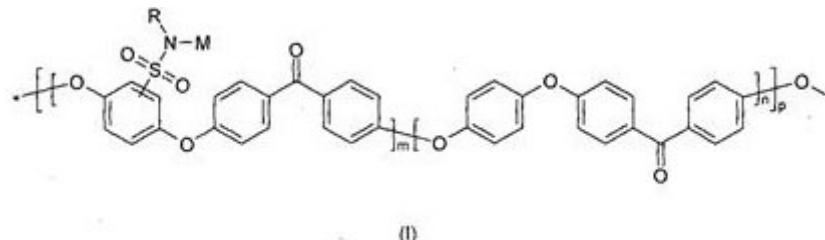


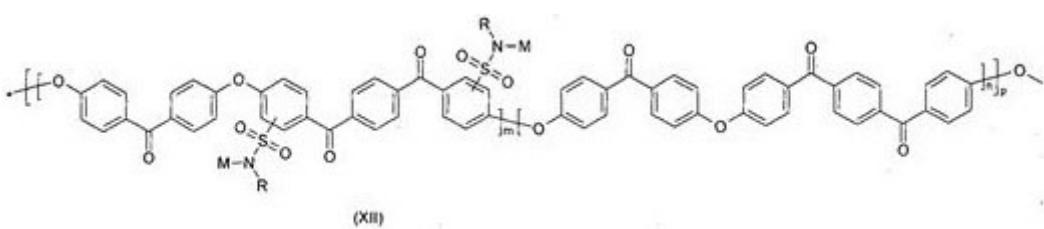
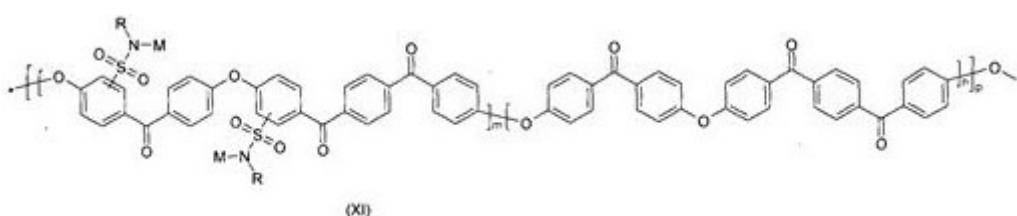
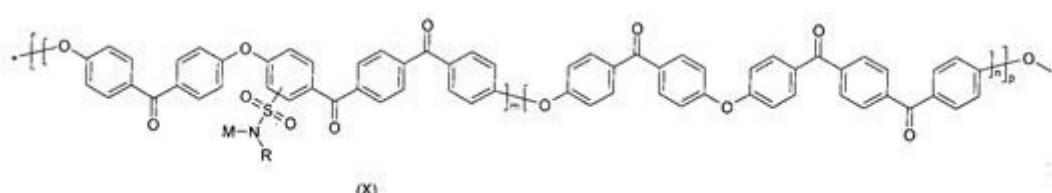
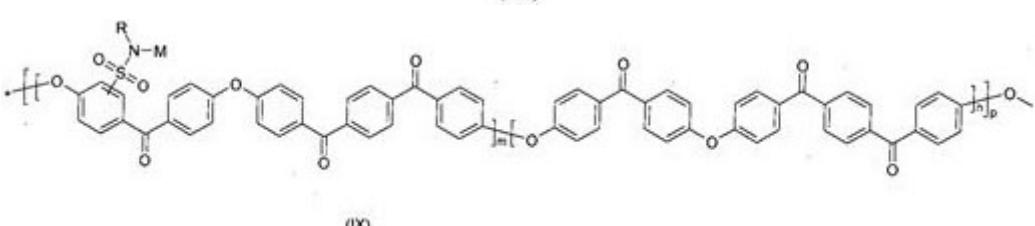
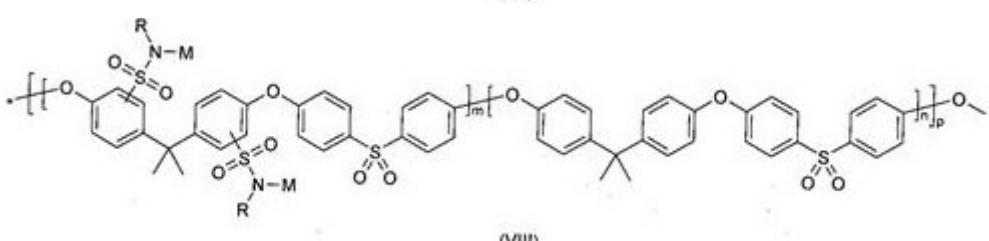
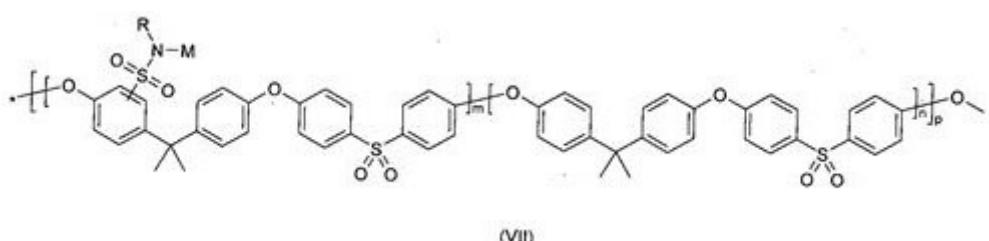
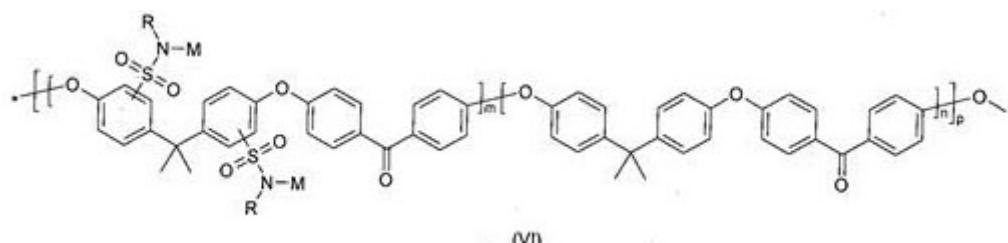
(XLIV)

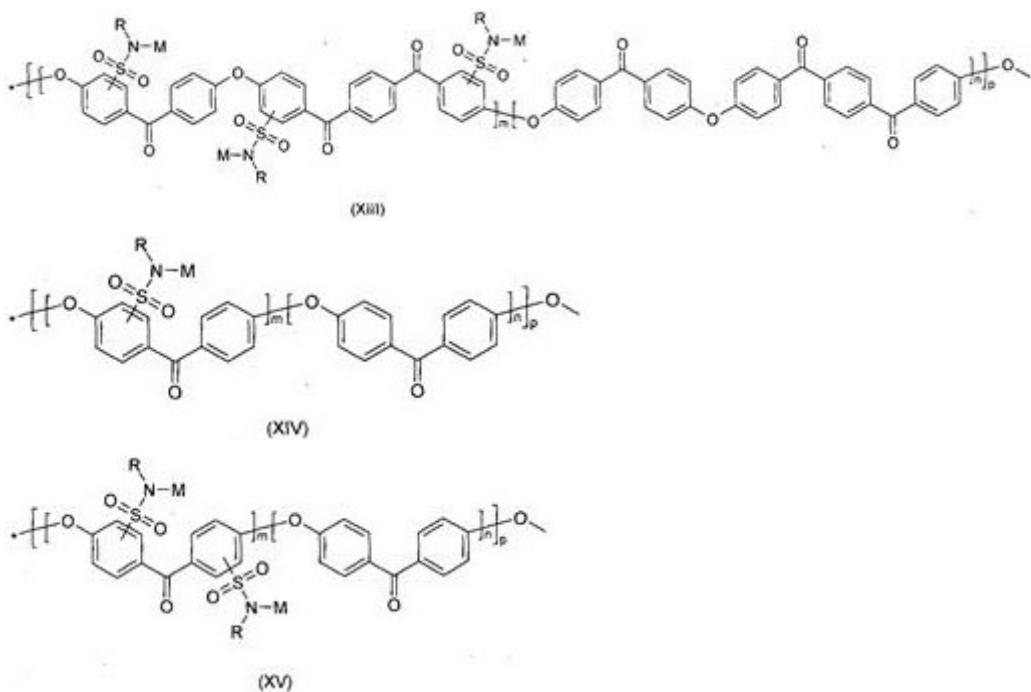




作为合成中间体在式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV和XV的聚合物







的制备中的用途。

27. 根据权利要求1至6的一项的聚合物用于制备具有10 μm 和200 μm 之间的厚度的膜的用途。

28. 用于制备用作电池电解质的膜的方法,其特征在于其在不存在痕量水和水分的介质中,通过将根据权利要求1至6所述的聚合物中的一种溶解在无水溶剂中,将所述聚合物溶液沉积在固体载体上并随后蒸发所述溶剂来进行。

29. 根据权利要求28的方法,其特征在于所述溶剂是DMSO。

30. 根据权利要求28或29中一项的方法,其特征在于所述溶剂的蒸发在20和80°C之间的温度下进行。

31. 根据权利要求28或29的方法,其特征在于所述溶剂的蒸发通过加热、惰性气体吹扫或通过施加减压来进行。

32. 用于电池的电解质,其特征在于它们包含得自根据权利要求1至6中一项的聚合物的膜,并且在于它们在溶剂介质中或没有溶剂介质的情况下具有 10^{-6} S/cm数量级的电导率。

33. 用于电池的电解质,其特征在于它们包含得自根据权利要求1至6中一项的聚合物的膜,并且在20和100°C之间的温度范围内使用。

含有磺酰胺钠或锂盐的新型聚合物、其制备方法及其作为电池电解质的用途

[0001] 本发明涉及含有接枝的磺酰胺锂或钠盐的新型聚合物、其制备方法及其作为锂或钠电池中的电解质的用途。

[0002] 更具体地,本发明涉及由市售聚合物获得的新型聚合物电解质以及新型锂聚合物型或钠聚合物类型的电池。

[0003] 数十年来,铅电池已是最常用的。但是,铅技术具有与电池重量、铅的毒性以及腐蚀性液体的使用相关的众多缺点。这导致了碱性电池的开发,其电极基于镍和镉(镍镉电池),或最近,基于镍和金属氢化物(镍-氢化物电池),或基于与锌、镉或铁结合的氧化银。所有这些技术都使用氢氧化钾溶液作为电解质,并具有相对于与开发便携设备(例如电话和电脑)相关的需求相对低的质量能量密度的主要缺点。此外,这些电池的重量就其在电动汽车中的用途而言是缺点。

[0004] 因此,制造商已开发了基于锂电池的新生产线,该锂电池使用其中插入锂的基于碳的负电极,和金属氧化物(特别是钴),其具有高氧化电势作为正电极。操作原理如下:

[0005] 在电池的电化学充电期间,锂离子穿过电解质,该电解质是离子导体和电子绝缘体并且在电池的放电期间插在通常由石墨形成的负电极材料中;也就是说,在使用期间,出现相反现象。锂离子被脱出。

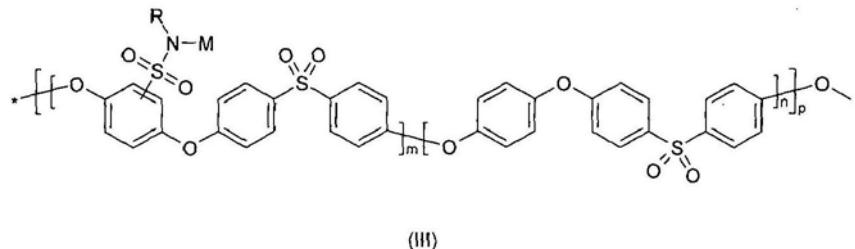
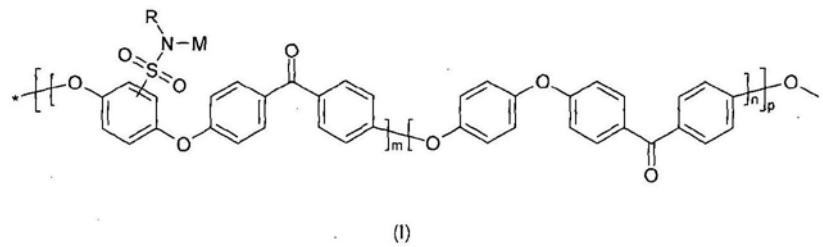
[0006] 在电池中,将电极分开的离子导体或电解质是关键元件。一方面,其状态——液态、固态或凝胶,影响系统的安全性,而另一方面,其导电性决定了操作温度范围。

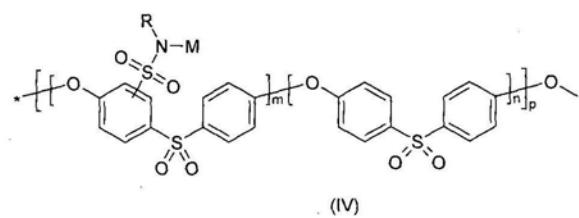
[0007] 在锂电池中,通常使用基于有机溶剂和基于溶解盐的液体电解质,所述有机溶剂例如碳酸二亚甲酯或碳酸亚乙酯,所述溶解盐例如六氟磷酸锂LiPF₆或双(三氟甲磺酰基)亚胺锂(CF₃SO₂)₂NLi。但是,它们不具有与处理腐蚀性和可燃性液体相关的最佳安全条件。此外,这些系统具有能够在电池充电期间形成枝晶的缺点,其可引起电池的短路和破坏。

[0008] 为了克服这些主要缺点,已开发出新的技术,其基于固体锂阳极聚合物电解质,得到名称“锂聚合物电池”。因此,专利FR 2853320描述了在电解质盐的存在下通过光引发剂进行聚有机硅氧烷的聚合获得的电解质。除了阴离子不固定并迁移进入电解质而在电极处引起极化现象的事实之外,该技术需要碘鎓催化剂,其是特别有毒的。因此Chung-Bo Tsai、Yan-Ru Chen、Wen-Hsien Ho、Kuo-Feng Chiu、Shih-Hsuan Su在专利US 2012/0308899 A1中描述了PEEK磺化成为SPEEK和相应锂盐的制备。该简单的技术使得不可能使负电荷在磺酸盐官能团上具有充分的离域,并且锂离子与磺酸盐官能团过于相互协调而不能达到非常高的电导率。最近,尝试通过含有锂盐用作电解质的单体的聚合固定阴离子的一些作者描述了另一途径。专利FR 2979630和D.Gigmes等人在Nature Materials, 12, 452-457 (2013)中的公开描述了含有电解质的嵌段共聚物的合成,该电解质的阴离子与聚合物结合。显示的电导率是迄今为止对于锂聚合物电池获得的最佳电导率。在该类型的电解质的合成中,起始单体不是商业化的并必须采取若干步骤来制备。此外,用于制备嵌段聚合物的聚合技术相比于其它聚合技术是昂贵的。

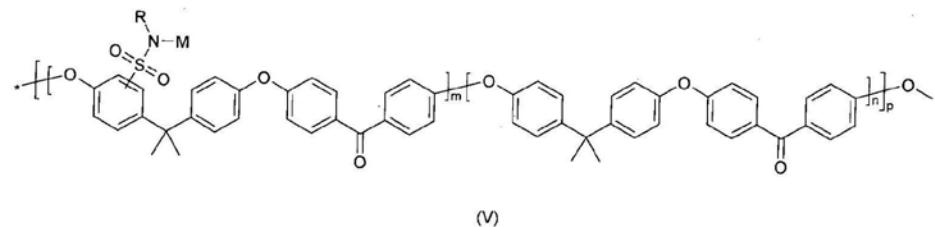
[0009] 为了克服这些缺点,申请人优选朝着较不昂贵的现有聚合物的方向进行。

[0010] 本发明涉及用作电池电解质或导电聚合物的式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV和XV的新型聚合物

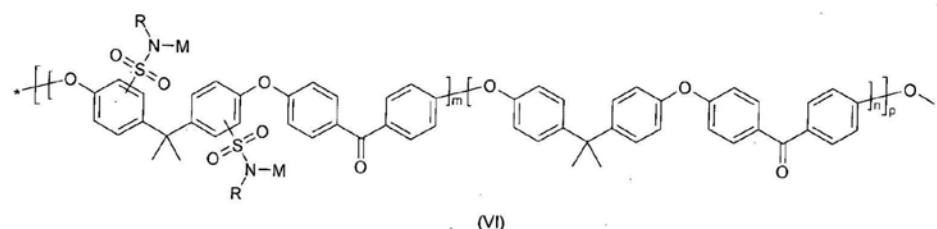




(IV)

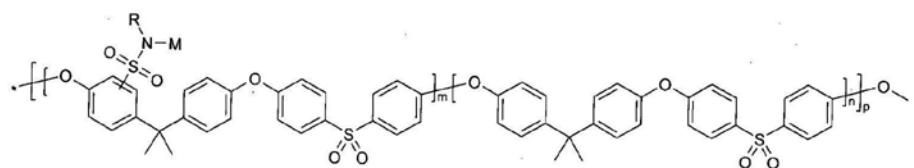


(V)

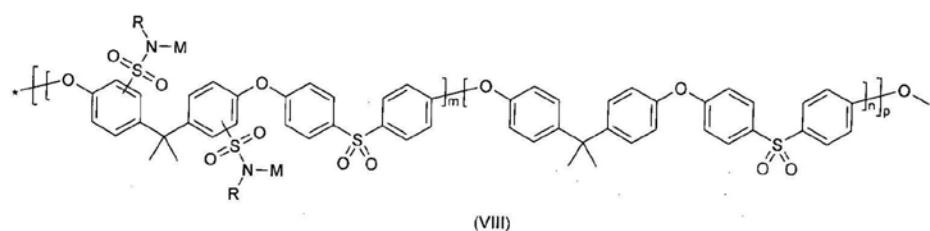


(VI)

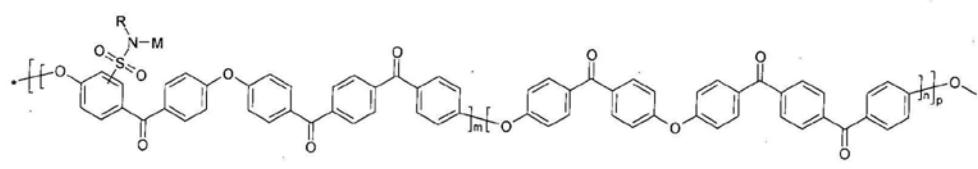
[0012]



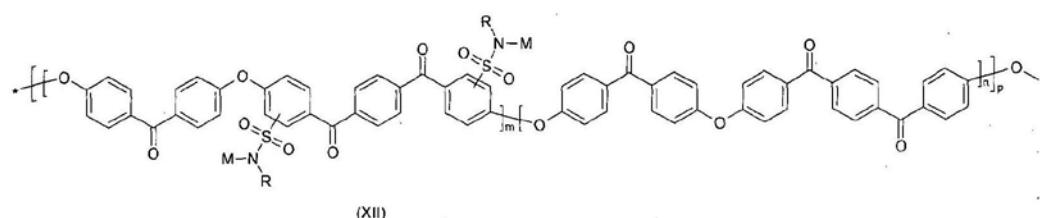
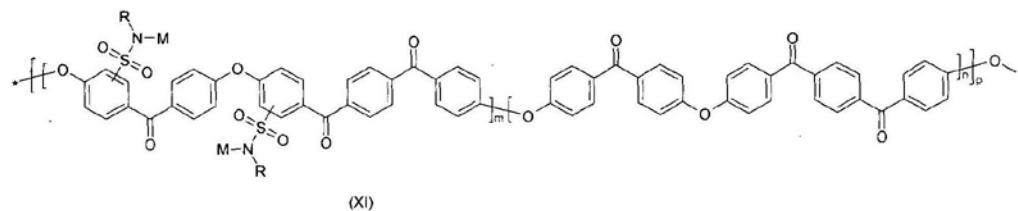
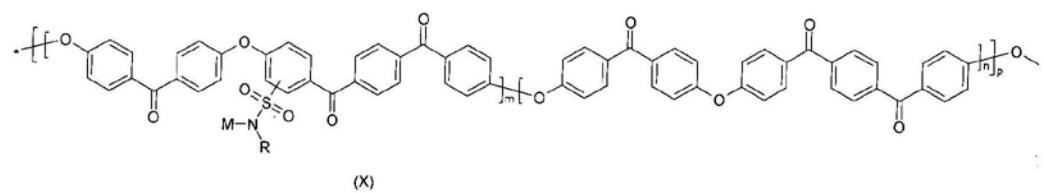
(VII)



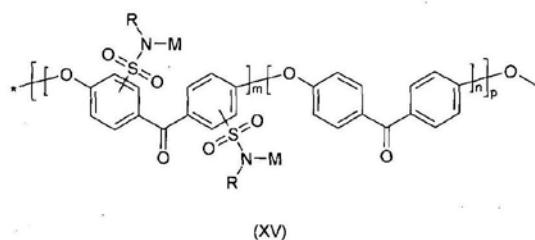
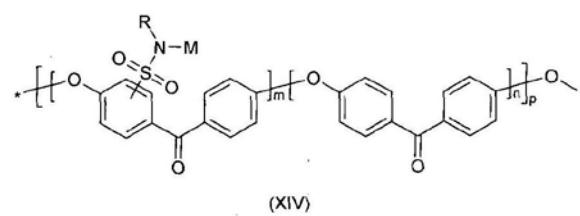
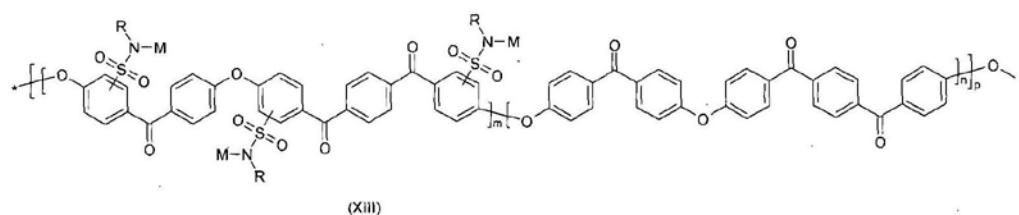
(VIII)



(IX)



[0013]



[0014] 其中：

[0015] -M代表锂或钠原子

[0016] -R代表

- [0017] --烷基,其具有1至30个直链或支链碳原子,任选被环烷基、芳基基元(motif)取代;
- [0018] --环烷基,其任选被芳族基团取代;
- [0019] --芳基或多芳基,其任选被烷基、环烷基、多氟-或全氟烷基链、腈官能团、烷基磺酰基官能团、氟原子取代;
- [0020] $-m$ 代表具有通过磺酰胺基元官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比。该百分比在50和100%之间、优选在90和100%之间变动,
- [0021] $-n$ 代表具有未通过一个或更多个磺酰胺基元官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比。该百分比在0和50%之间变动,
- [0022] $-p$ 代表聚合物的聚合物单元的数目;p在40至300、优选在60和200之间变动。
- [0023] 优选地,在式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV和XV的新型聚合物中:
- [0024] $-M$ 代表锂原子,
- [0025] $-R$ 代表:
- [0026] --具有1至10个碳原子的烷基,例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环己基、乙基己基;
- [0027] --2,2-二氟乙基、2,2-二氟-2-(三氟甲基)乙基;
- [0028] --苯基、甲苯基、萘基、三氟甲基苯基、双(三氟甲基)苯基、氰基苯基、烷基磺酰基苯基、芳基磺酰基苯基类型的芳基;
- [0029] $-m$ 代表具有通过磺酰胺基元官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比。该百分比在90和100%之间变动;
- [0030] $-n$ 代表不具有未通过磺酰胺基元官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比。该百分比在0和10%之间变动;
- [0031] $-p$ 代表聚合物的聚合物单元的数目;P在40至300变动。
- [0032] 更具体地,优选式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV和XV的聚合物,其中:
- [0033] $-M$ 代表锂或钠原子;
- [0034] $-R$ 代表:
- [0035] --具有1至10个碳原子的烷基,例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环己基、乙基己基;
- [0036] --2,2-二氟乙基、2,2-二氟-2-(三氟甲基)乙基;
- [0037] --苯基、甲苯基、萘基、三氟甲基苯基、双(三氟甲基)苯基、氰基苯基、烷基磺酰基苯基、芳基磺酰基苯基、甲氧基苯基、丁氧基苯基、五氟苯基、烷基磺酰基苯基、氟代苯基类型的芳基,
- [0038] $-m$ 代表具有通过磺酰胺基元官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比。该百分比在90和100%之间变动;
- [0039] $-n$ 代表不具有未通过磺酰胺基元官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比。该百分比在0和10%之间变动;
- [0040] $-p$ 代表聚合物的聚合物单元的数目;P在60至200变动。

[0041] 特别优选地,式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV和XV的聚合物选自以下聚合物,其中:

[0042] -M代表锂或钠原子,

[0043] -R是甲基、乙基、丙基、环丙基、丁基、1-癸基、1-十二烷基、1-十六烷基(1-hexanedecyl)、1-辛基癸基、(7,7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚-1-基)甲基、((1R)-7,7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚-1-基)甲基、(1S)-(7,7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚-1-基)甲基、环己基甲基、苯基、甲苯基、萘基、4-三氟甲基苯基,3,5-双(三氟甲基)苯基、4-氰基苯基、九氟丁基、五氟苯基、2,3,5,6-四氟苯基、4-氟苯基、2,4-二氟苯基、3,5-二氟苯基、2,3,4,5,6-五氟苯基、4-氰基苯基、4-(三氟甲基)苯基、3-(三氟甲基)苯基、2-(三氟甲基)苯基、4-甲基苯基、1-萘基、2-萘基、3,5-二氟苄基、4-氟苄基、3-三氟甲基苄基、4-三氟甲基苄基、2,5-二甲基苄基、2-苯基乙基、4-甲氧基苯基、4-正丁基苯基、4-叔丁基苯基、4-丁氧基苯基、2-氟-5-(三氟甲基)苯基、4-乙基苯基、苯氧基乙基、甲氧基乙基、乙氧基乙基、4-甲氧基苯氧基乙基;-m代表具有通过磺酰胺官能化的二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比。该百分比在90和100%之间变动;

[0044] -n代表具有未通过磺酰胺官能化的二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比。该百分比在0和10%之间变动;

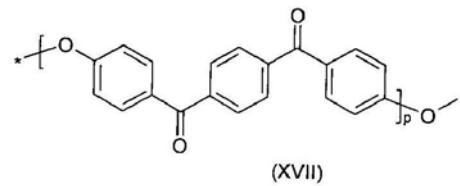
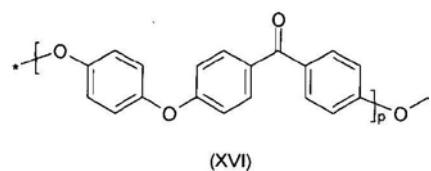
[0045] -p代表聚合物的聚合物单元的数目;P在60至200变动。

[0046] 本发明还涉及通过前述聚合物形成的用于电池的电解质,以及包含此类电解质的电池。

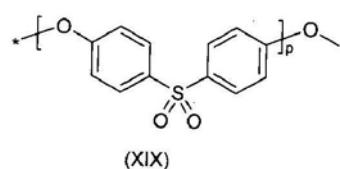
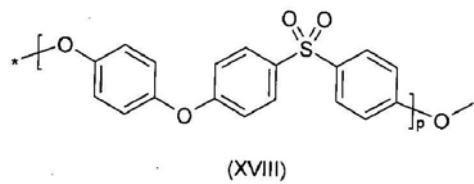
[0047] 应当注意根据本发明的前述聚合物不具有磺酸基元-SO₃H。这些基元形成酸官能团,其强度过于受限制而过多地结合阳离子且特别是锂离子。根据本发明的聚合物的磺酰胺基元形成酸官能团,其强度大于磺酸基元的强度,较不显著地结合阳离子且特别是锂离子,从而促进其迁移进入电解质。

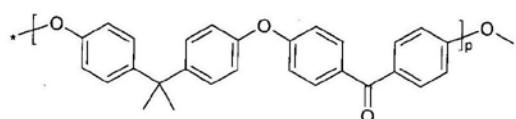
[0048] 根据第一变体,式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV和XV的聚合物可如下获得:

[0049] 1) 通过在第一步骤中,通过氯磺酸、亚硫酰氯和甲酰胺的混合物根据优化方法进行式XVI、XVII、XVIII、XIX、XX、XXI、XXII和XXIII的聚合物的氯磺化。

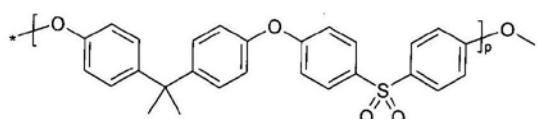


[0050]



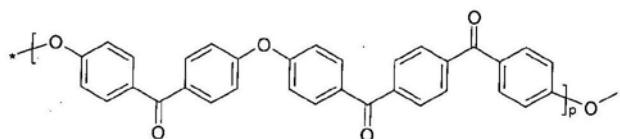


(XX)

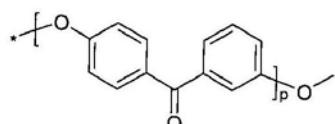


(XXI)

[0051]



(XXII)

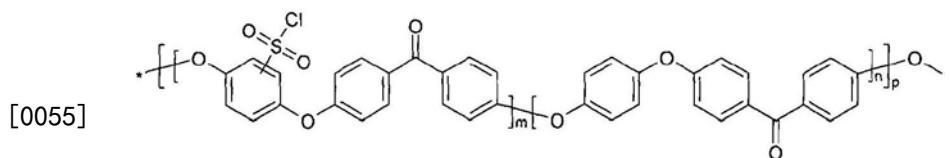


(XXIII)

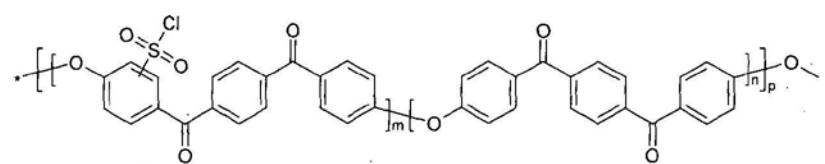
[0052] 其中：

[0053] -p代表聚合物的聚合物单元的数目;p在40至300、优选在60和200之间变动。

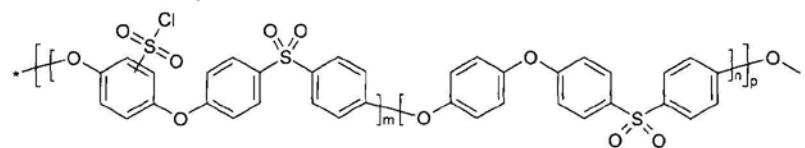
[0054] 以获得式XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVIII、XIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII和XXXVIII的聚合物



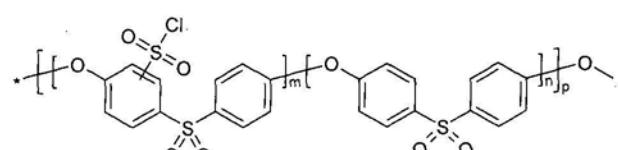
(XXIV)



(XXV)

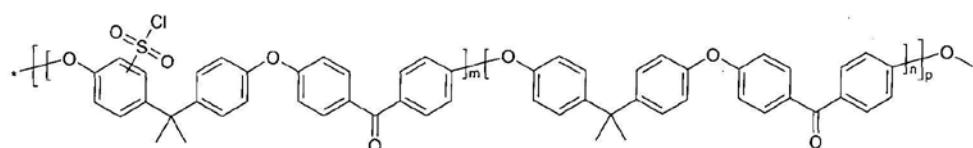


(XXVI)

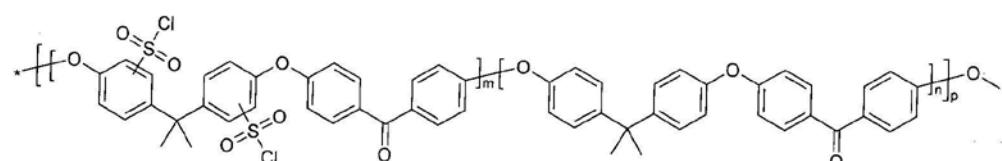


(XXVII)

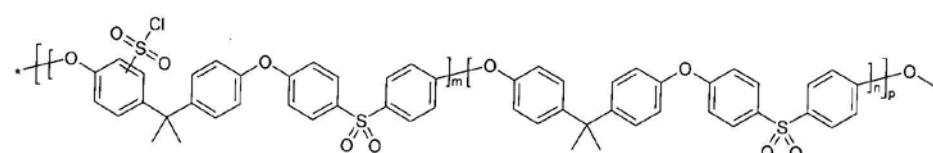
[0056]



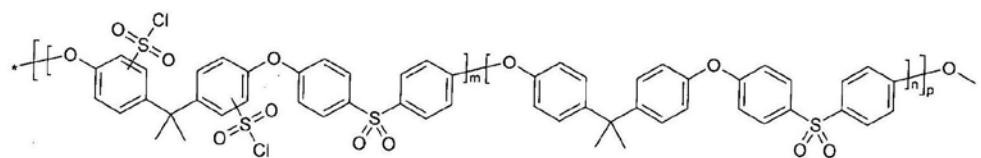
(XXVIII)



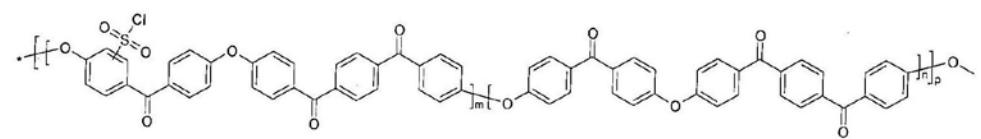
(XXIX)



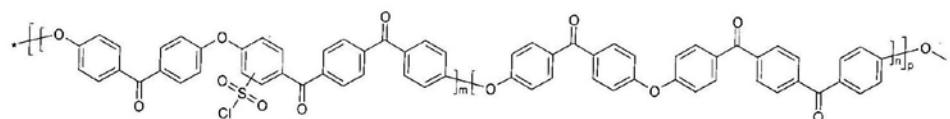
(XXX)



(XXXI)

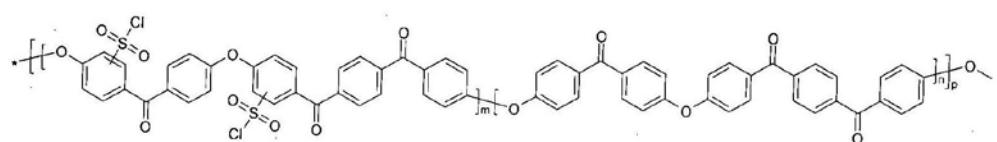


(XXXII)

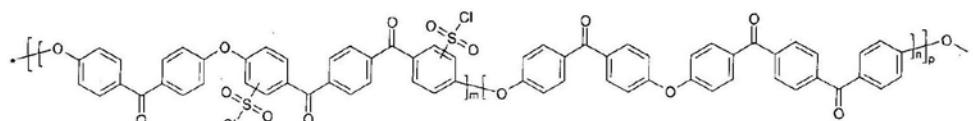


(XXXIII)

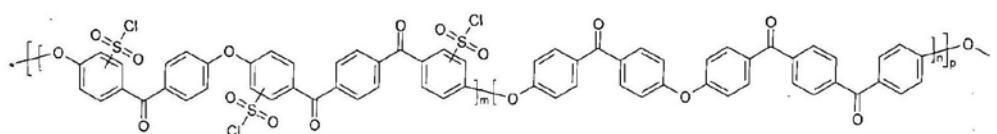
[0057]



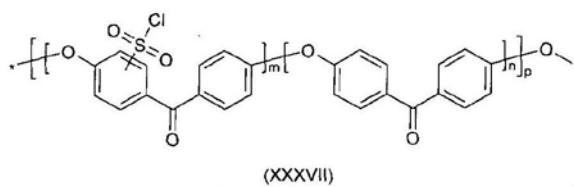
(XXXIV)



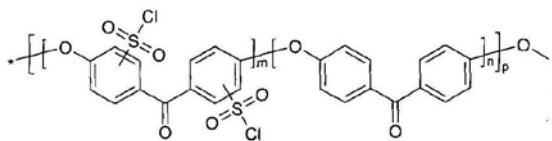
(XXXV)



(XXXVI)



[0058]



(XXXVIII)

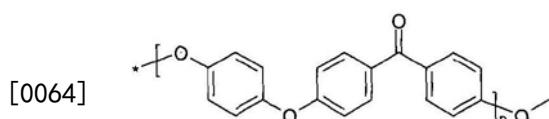
[0059] 其中：

[0060] $-m$ 代表具有通过氯碘化基团官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比。该百分比在50和100%之间、优选在90和100%之间变动，

[0061] $-n$ 代表具有未通过氯碘化基团官能化的二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比。该百分比在0和50%之间、优选在0和10%之间变动，

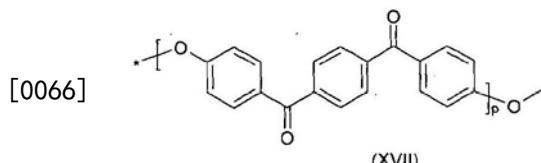
[0062] $-p$ 代表聚合物的聚合物单元的数目；P在40至300、优选在60和200之间变动。

[0063] 起始聚合物是商业化产品。式XVI的聚合物在商业上被称为聚醚醚酮或PEEK，



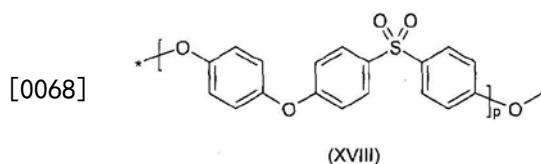
(XVI)

[0065] 聚合物XVII在商业上被称为聚醚酮酮或PEKK



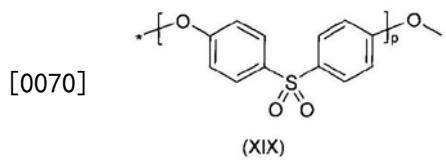
(XVII)

[0067] 聚合物XVIII在商业上被称为聚醚醚砜或PEES



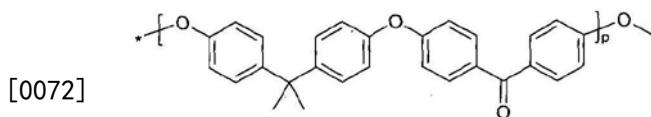
(XVIII)

[0069] 聚合物XIX在商业上被称为聚醚砜或PES



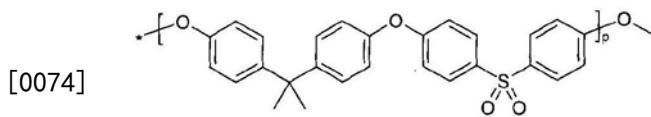
(XIX)

[0071] 聚合物XX属于聚芳烃醚酮家族，并在商业上被称为聚双酚A PAEK



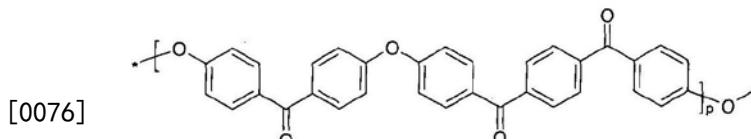
(XX)

[0073] 聚合物XXI属于聚芳烃醚砜家族,并在商业上被称为聚双酚A PAES



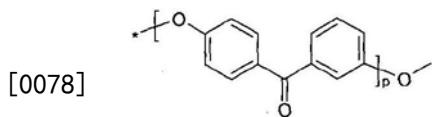
(XXI)

[0075] 聚合物XXII在商业上被称为聚醚酮醚酮或PEKEKK



(XXII)

[0077] 聚合物XXIII在商业上被称为聚醚酮或PEK



(XXIII)

[0079] 该聚合物清单并非穷举的,因为存在许多其它市售的或不在聚芳醚酮、聚芳醚砜家族中的聚合物。根据本发明,优选的聚合物,由于其高的可获得性,是PEEK、PEK、PES、PEKK和PEKEKK。

[0080] 氯磺化在0和80°C之间的温度下,用1至10当量的氯磺酸、1至30当量的亚硫酰氯、1至10当量的酰胺,优选N,N-二甲基甲酰胺、使用或不使用溶剂来进行。根据本发明优选的溶剂是THF、甲基THF、二氯甲烷、二氯乙烷。某些聚合物的氯磺化可导致众多异构体的混合物。这对于聚合物XXII或PEKEKK尤其正确。给出氯磺化聚合物XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV和XXXVI作为实例。在氯磺化期间可形成其它异构体。

[0081] 2) 在第二步骤中,在式XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVIII、XIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII和XXXVIII的聚合物与式XXXIX的胺上在溶剂介质中在锂或钠碱的存在或不存在下产生反应:

[0082] R-NH₂

[0083] (XXXIX)

[0084] 其中:

[0085] -R代表选自以下的一个基团或不同的基团:

[0086] --烷基或环烷基,其具有1至30个直链或支链碳原子,任选被环烷基、芳基、全氟烷基、多氟烷基、单或多乙氧基基元取代;

[0087] --芳基或多芳基,其任选被烷基、环烷基、多氟-或全氟烷基基元、被腈官能团、被烷基-或烷基磺酰基官能团、被氟原子取代;

[0088] -m代表具有含有接枝的磺酰胺盐的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的

百分比。该百分比在50和100%之间、优选在90和100%之间变动。

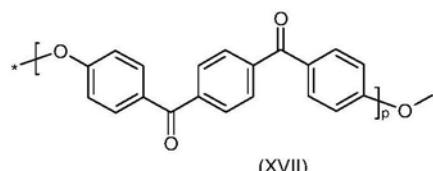
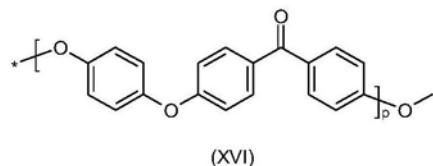
[0089] 作为能够用于本发明的胺的非限制性实例,我们将提及4-氨基茚满、5-氨基茚满、2-异丙基磺酰基苯胺、2-丙基磺酰基苯胺、1-氨基-5,6,7,8-四氢萘、6-氨基喹喔啉、3-三氟甲基苯胺、4-三氟甲基苯胺、2,2,2-三氟乙胺、苯胺、甲胺、乙胺、丙胺、五氟苯胺、4-氟苯胺、甲氨基甲胺、乙氨基乙胺、苯氨基乙胺、4-甲氨基苯氨基乙胺、甲氨基乙氨基乙胺、2-氟苯氨基乙胺。

[0090] 锂或钠碱优选选自氢氧化锂(lithine)、纯碱、甲醇锂、甲醇钠、乙醇锂、乙醇钠、异丙醇锂、异丙醇钠、叔丁醇锂(lithium tertiobutylate)、叔丁醇钠(sodium tertiobutylate)、氢化锂、氢化钠、正丁基锂、正丁基钠、仲丁基锂、二异丙基氨基锂(lithium diisopropylamide)、叔丁基锂、甲基锂、苯基锂、苯基钠、苄基锂、苄基钠、二甲基亚砜锂(lithium dimsylate)、二甲基亚砜钠(sodium dimsylate)。优选的碱是在反应期间不形成水的那些。

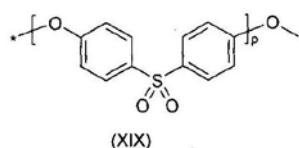
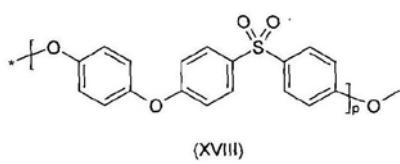
[0091] 用于式XXXIX的胺与式XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVIII、XIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII和XXXVIII的氯磺化聚合物的缩合反应的溶剂是极性非质子溶剂。优选的溶剂是THF、甲基THF、二氧六环、二氯甲烷和二氯乙烷、二甲亚砜。

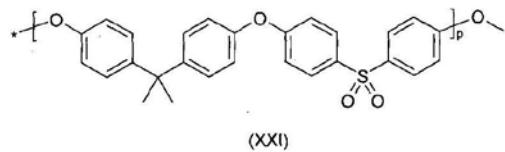
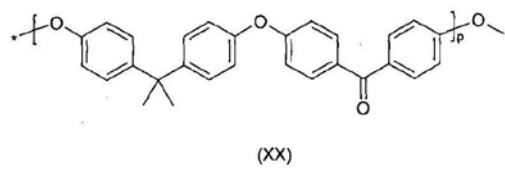
[0092] 根据第二变体,式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV和XV的聚合物可如下获得:

[0093] 1) 通过在第一步骤中,通过氯磺酸、亚硫酰氯和甲酰胺的混合物根据优化方法进行式XVI、XVII、XVIII、XIX、XX、XXI、XXII和XXIII的聚合物的氯磺化

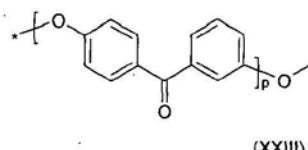
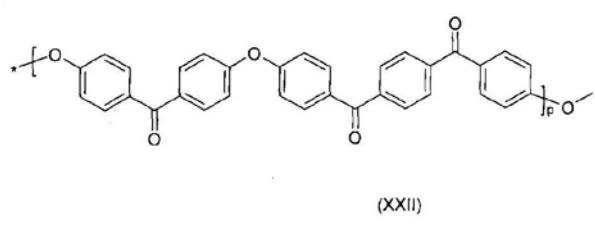


[0094]





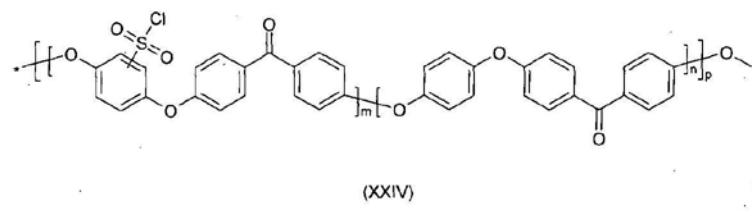
[0095]



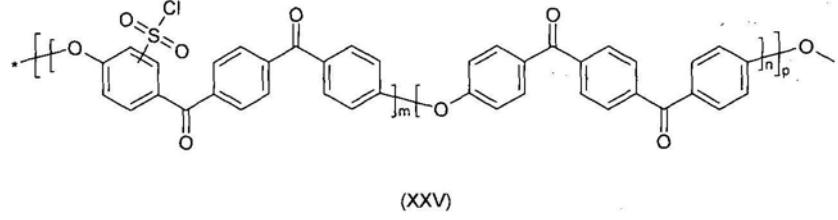
[0096] 其中：

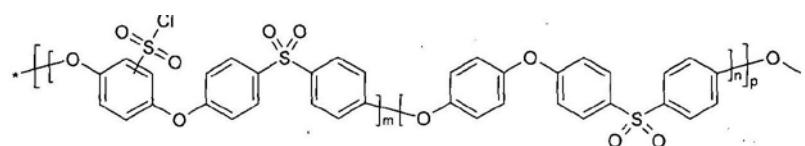
[0097] -p代表聚合物的聚合物单元的数目;p在40至300、优选在60和200之间变动,

[0098] 以获得式XXIV、XXV、XXVI、XXVII、XXVIII、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII和XXXVIII的聚合物：

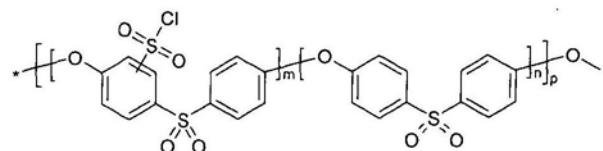


[0099]

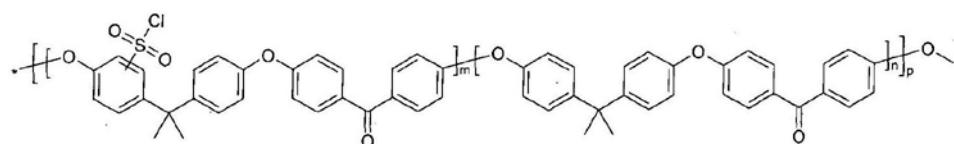




(XXVI)

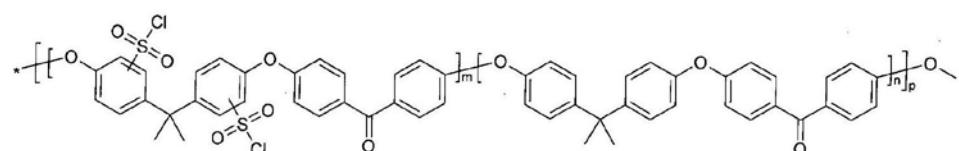


(XXVII)

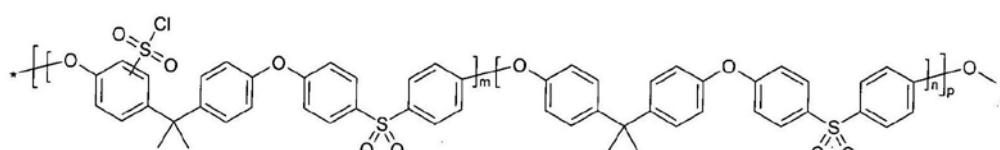


(XXVIII)

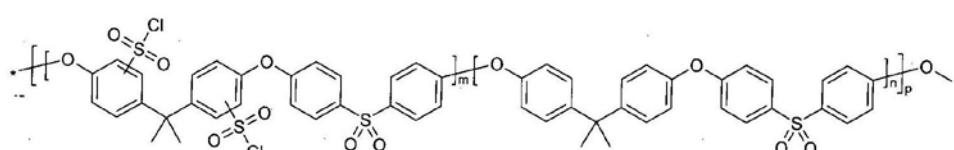
[0100]



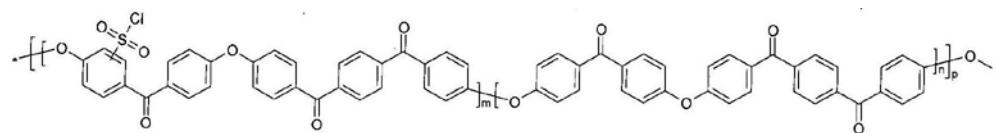
(XXIX)



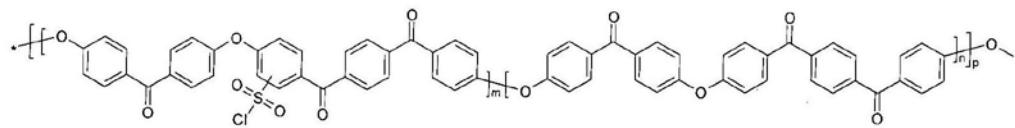
(XXX)



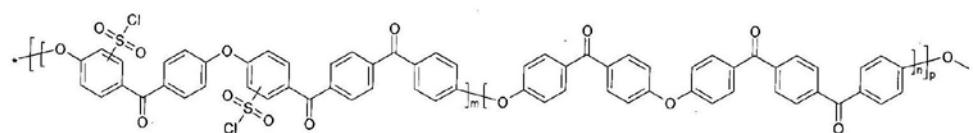
(XXXI)



(XXXII)

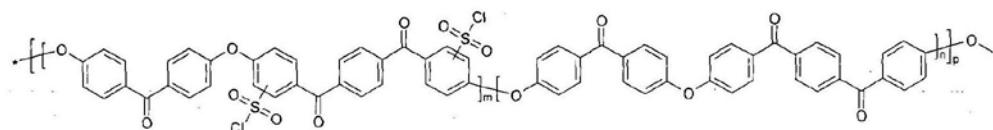


(XXXIII)

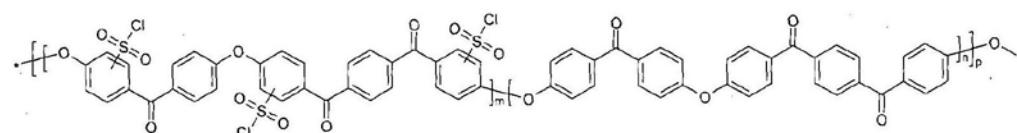


(XXXIV)

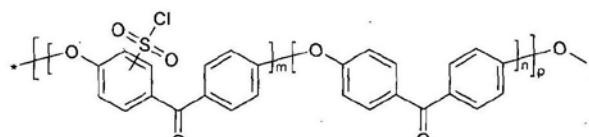
[0101]



(XXXV)

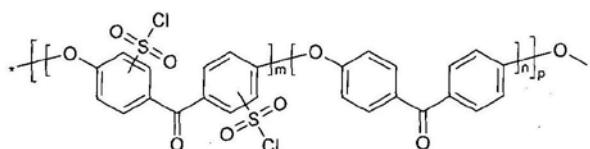


(XXXVI)



(XXXVII)

[0102]



(XXXVIII)

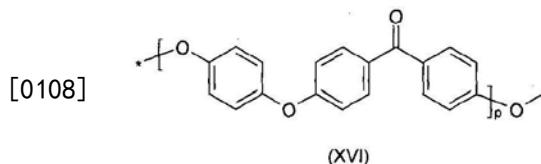
[0103] 其中：

[0104] $-m$ 代表具有通过氯碘化基团官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比。该百分比在50和100%之间、优选在90和100%之间变动，

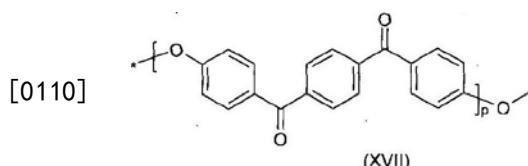
[0105] $-n$ 代表具有未通过氯碘化基团官能化的二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比。该百分比在0和50%之间、优选在0和10%之间变动，

[0106] $-p$ 代表聚合物的聚合物单元的数目；P在40至300、优选在60和200之间变动。

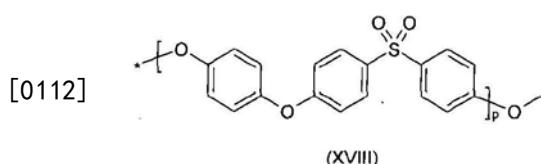
[0107] 起始聚合物是商业化产品。式XVI的聚合物在商业上被称为聚醚醚酮或PEEK，



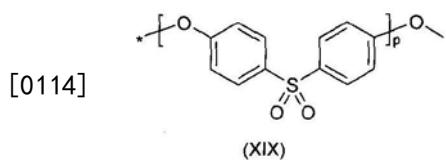
[0109] 聚合物XVII在商业上被称为聚醚酮酮或PEKK



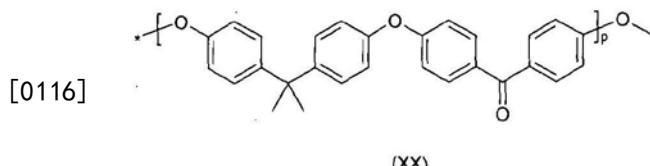
[0111] 聚合物XVIII在商业上被称为聚醚醚砜或PEES



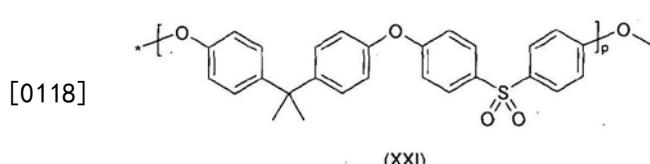
[0113] 聚合物XIX在商业上被称为聚醚砜或PES



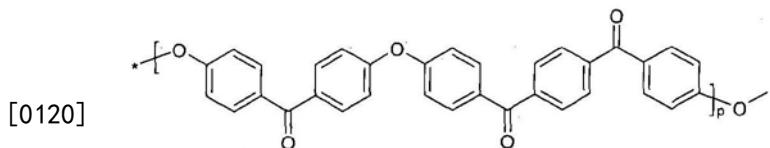
[0115] 聚合物XX属于聚芳烃醚酮家族，并在商业上被称为聚双酚A PAEK



[0117] 聚合物XXI属于聚芳烃醚砜家族，并在商业上被称为聚双酚A PAES

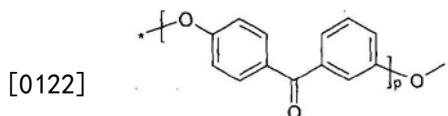


[0119] 聚合物XXII在商业上被称为聚醚酮醚酮或聚醚酮醚酮酮或PEKEKK



(XXII)

[0121] 聚合物XXIII在商业上被称为聚醚酮或聚醚酮或PEK



(XXIII)

[0123] 该聚合物清单并非穷举的,因为存在许多其它市售的或不在聚芳醚酮、聚芳醚砜家族中的聚合物。根据本发明,优选的聚合物,由于其高的可获得性,是PEEK、PEK、PES、PEKK和PEKEKK。

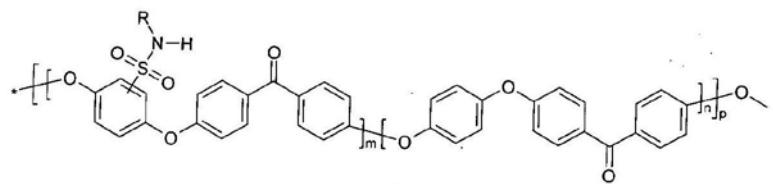
[0124] 氯磺化在0和80°C之间的温度下,用1至10当量的氯磺酸、1至30当量的亚硫酰氯、1至10当量的酰胺,优选N,N-二甲基甲酰胺、使用或不使用溶剂来进行。根据本发明优选的溶剂是THF、甲基THF、二氯甲烷、二氯乙烷。某些聚合物的氯磺化可导致众多异构体的混合物。这对于聚合物XXII或PEKEKK尤其正确。给出氯磺化聚合物XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV和XXXVI作为实例。在氯磺化期间可形成其它异构体。

[0125] 2) 在第二步骤中,在式XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVIII、XIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII和XXXVIII的聚合物与下式的胺上产生反应

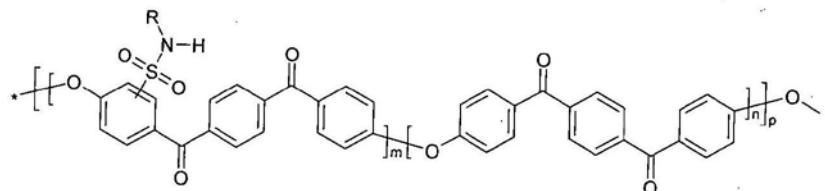
[0126] R-NH₂

[0127] (XXXIX)

[0128] 以获得式XL、XLI、XLII、XLIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIII和LIV的聚合物,

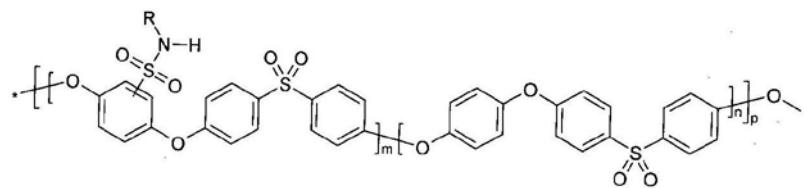


(XL)

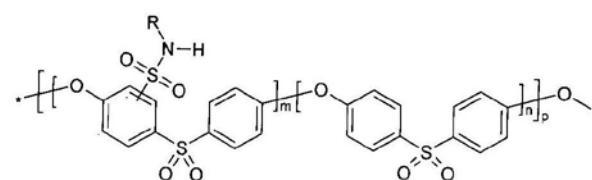


(XLII)

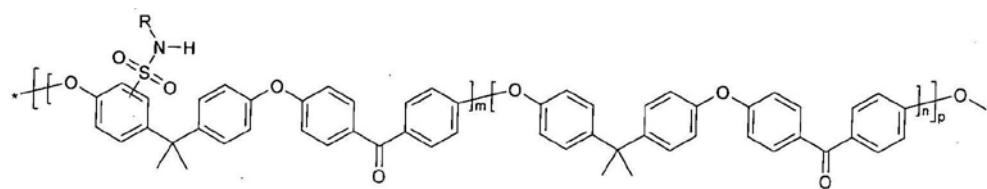
[0129]



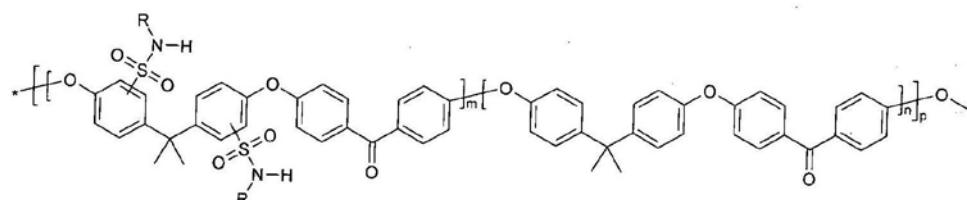
(XLIII)



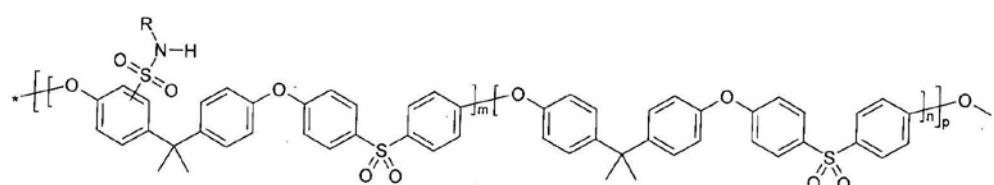
(XLIV)



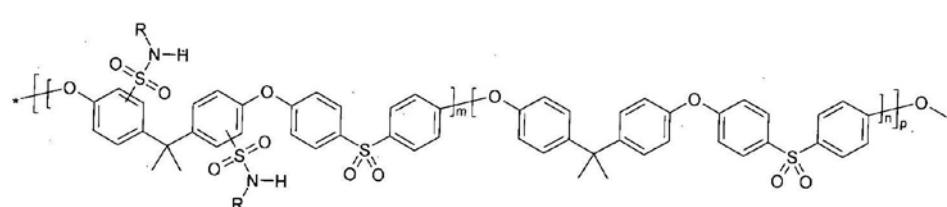
(XLIV)



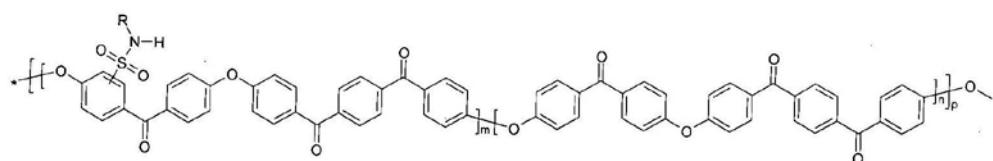
(XLV)



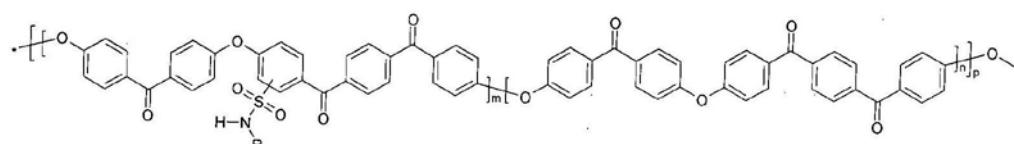
(XLVI)



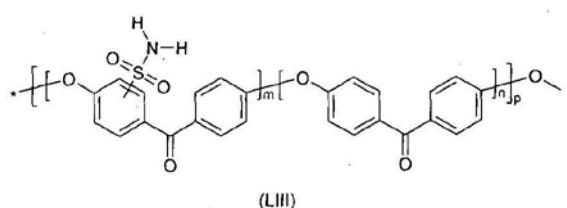
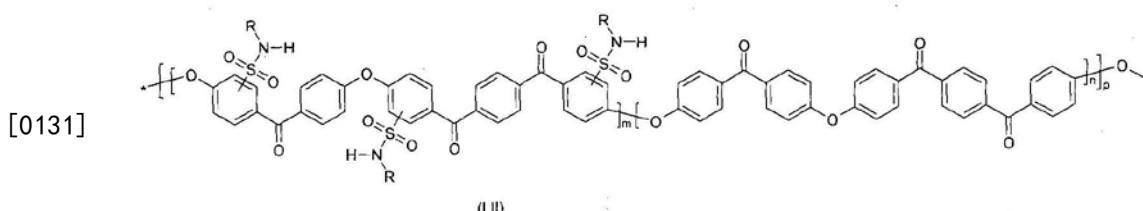
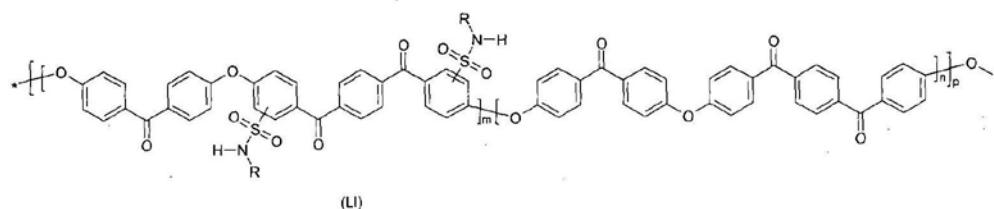
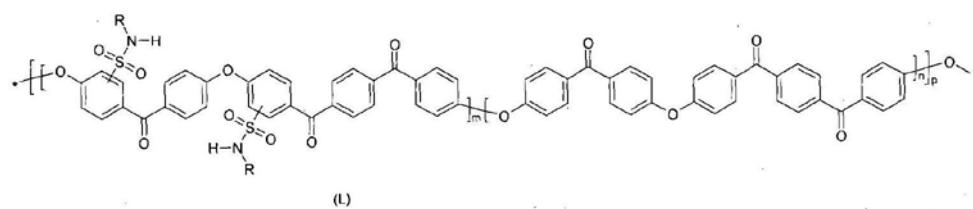
(XLVII)



(XLVIII)



(XLIX)



[0132] 其中：

[0133] $-m$ 代表具有含有磺酰胺官能团的官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比。该百分比在50和100%之间变动，

[0134] $-n$ 代表具有未通过磺酰胺官能团官能化的氧代芳基或二氧代芳基基元的聚合物单元的百分比。该百分比在0和50%之间变动，

[0135] $-p$ 代表聚合物的聚合物单元的数目； p 在40至300、优选在60和200之间变动。

[0136] 为了进行与式XXXIX的碱的该反应，将聚合物溶解在溶剂中，例如醚、卤代烃、芳族化合物、或任选地式XXXIX的胺（若其在反应条件下为液体）。更一般地，将式XXXIX的胺以在醚类型的溶剂、卤代烃、芳族化合物中的溶液的形式引入。优选的溶剂是二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、THF、甲基THF、二异丙醚、二乙醚、苯甲醚。相对于式XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVIII、XIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII和XXXVIII的聚合物的氯磺酰基

官能团的数目,引入2至12当量的式XXXIX的胺,优选2至5当量的胺。在-20℃和60℃之间、优选在0和30℃之间的温度下进行测试。

[0137] 式XL、XLI、XLII、XLIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIII和LIV的聚合物是,用于制备式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV和XV的聚合物的新型中间体。

[0138] 3) 在第三步骤中,在式XL、XLI、XLII、XLIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIII和LIV的聚合物与锂或钠碱上在0和80℃之间、优选在20和60℃之间的温度下在溶剂介质中产生反应。

[0139] 优选地,胺XXXIX的R基团代表:

[0140] -烷基,其具有1至10个直链或支链碳原子,任选被环烷基、芳基基元取代;

[0141] -环烷基;

[0142] -芳基或多芳基,其任选被烷基、环烷基、多氟-或全氟烷基链、腈官能团、烷基磺酰基官能团、一个或更多个氟原子取代。

[0143] 锂或钠碱选自氢氧化锂、纯碱、甲醇锂、甲醇钠、乙醇锂、乙醇钠、异丙醇锂、异丙醇钠、叔丁醇锂、叔丁醇钠、氢化锂、氢化钠、正丁基锂、正丁基钠、仲丁基锂、二异丙基氨基锂(lithium diisopropylamide)、叔丁基锂、甲基锂、苯基锂、苯基钠、苄基锂、苄基钠、二甲基亚砜锂、二甲基亚砜钠。优选的碱是在反应期间不形成水的那些。

[0144] 优选的溶剂是二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、THF、甲基THF、二异丙醚、DMSO、甲醇、二氧六环、异丙醇。

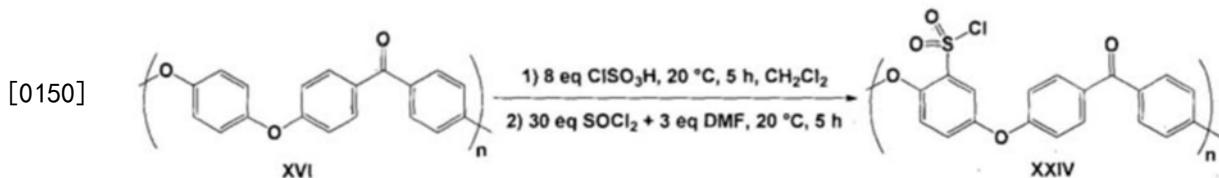
[0145] 所有反应均用无水溶剂、优选新鲜蒸馏的溶剂,并在无水气氛中进行。通过无水气氛,我们表示在氮气流或氩气流下的任何气氛。

[0146] 由申请人开发的方法使用廉价的产品并产生了与市场期待相符且具有等于或优于最佳产品的那些性能的电解质。

[0147] 令人惊喜且出乎意料地,注意到式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV和XV的聚合物特别是成膜性的(filmogenic),其是用于预期用途的明确优点。因此,式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV和XV的聚合物的膜可容易地通过沉积在例如玻璃、特氟龙或塑料的材料的表面上的在无水溶剂例如DMSO中的聚合物溶液蒸发来获得。溶剂的蒸发在20和80℃之间的温度下,通过加热、通过惰性气体吹扫和/或通过施加减压来进行。因此可能获得具有10μm和200μm之间的厚度的膜,其具有良好的机械阻力。实际上,这些膜可由操作者处理而不被撕裂。应当注意聚合物I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV和XV在获得的膜中不是交联的。根据本发明的这些聚合物实际上足够刚性以获得机械上抗性的膜,而没有交联。获得的膜在溶剂介质中和在没有溶剂的情况下具有10⁻⁶S/cm的电导率。获得的性能与最佳的电解质的那些相当。另外,它们在20至100℃的宽温度范围内具有优异的导电性。应当注意根据本发明的聚合物不具有聚氧乙烯二醇基元。但是,已知这些基元是锂离子导电性的有利因素,并且使用不含聚氧乙烯二醇或必要地,氟的聚合物,可获得此类高电导率是非显而易见的。

[0148] 提供下文呈现的实施例作为本发明主题的非限制性例示。

[0149] 实施例1-PEEK的氯磺化。聚合物XXIV的制备



[0151] 在氮气气氛中,在圆柱形玻璃反应器中,直接称量1.0g的PEEK (XVI),随后添加160mL经蒸馏的二氯甲烷,以便具有0.022M摩尔浓度的PEEK (XVI)。在这些合成期间使用的所有溶剂都在氮气气氛中经蒸馏、储存和收集。

[0152] 借助注射器(1.85mL)引入氯磺酸(3.24g,相对于PEEK (XVI)的聚合物单元的数目为8当量),在氮气流下小心工作。将反应混合物在20°C下搅拌5h。在反应结束时,观察到橙色粘性化合物的形成。移除上清液,同时在氮气流下小心工作。

[0153] 随后,借助注射器(7.50mL)引入亚硫酰氯(12.29g,相对于PEEK (XVI)的聚合物单元的数目为30当量),在氮气流下小心工作。随后,借助注射器(0.81mL)添加N,N-二甲基甲酰胺(0.76g,相对于PEEK (XVI)的聚合物单元的数目为3当量),在氮气流下小心工作。再次将反应混合物在20°C下搅拌5h,随后添加40mL的经蒸馏的THF。在反应结束时,观察到橙色溶液。

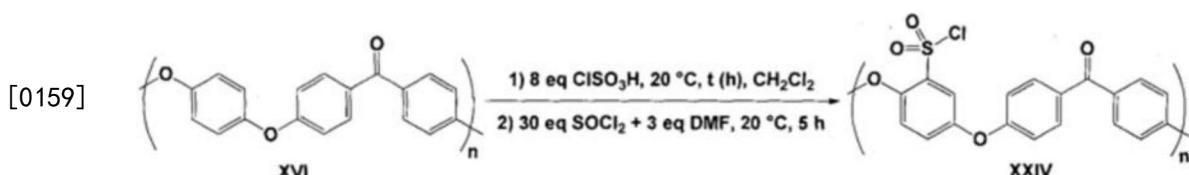
[0154] 使橙色溶液在丙-2-醇(250mL)中沉淀,并形成白色沉淀。过滤固体,随后用2次50mL的丙-2-醇和2次50mL的乙腈洗涤,随后在真空(1.10^{-2} mbar)下干燥一夜。

[0155] 在DMSO-D6中产生的¹H NMR谱(¹H NMR (200MHz) δ 7.92-7.69 (m, 4H), 7.50 (d, J=2.7Hz, 1H), 7.36-6.83 (m, 6H))确认了期望的结构。在¹H NMR中在7.50ppm处的峰的积分使得我们知晓PEEK (XVI)的氯磺化速率。该二氧代芳基基元的氯磺化速率为100%。

[0156] PEEKSO₂C1 (XXIV)聚合物相对于使用的PEEK (XVI)的重量产率为98%。

[0157] 实施例2-6具有不同官能化速率的聚合物XXIV的制备

[0158] 根据实施例1中描述的方案,制备了以下聚合物:



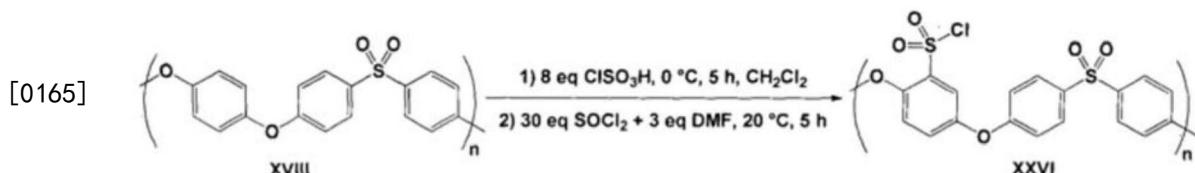
[0160] 相对于实施例1中描述的方案的差异是:

[0161] -起始PEEK (XVI)产品质量

[0162] -第一步骤的反应时间

实施例	m _{PEEK} (g)	t(h)	官能化速率(%)	质量产率(%)
2	1	3	72	91
3	2	4	81	93
4	2	5	93	97
5	5	15	96	96
6	10	15	99	96

[0164] 实施例7-PEES (XVIII)的氯磺化。聚合物XXVI的制备



[0166] 在氮气气氛中,在圆柱形玻璃反应器中,直接称量1.0g的PEES (XVIII) ,随后添加160mL经蒸馏的二氯甲烷,以便具有0.019M摩尔浓度的PEES (XVIII) 。在这些合成期间使用的所有溶剂都在氮气气氛中经蒸馏、储存和收集。

[0167] 借助注射器(1.64mL)引入氯磺酸(2.88g,相对于PEES (XVIII) 的聚合物单元的数目为8当量),在氮气流下小心工作。将反应混合物在0°C下搅拌5h。在反应结束时,观察到褐色粘性化合物的形成。移除上清液,同时在氮气流下小心工作。

[0168] 随后,借助注射器(6.6mL)引入亚硫酰氯(10.93g,相对于PEES (XVIII) 的聚合物单元的数目为30当量),在氮气流下小心工作。随后,借助注射器(0.68mL)添加N,N-二甲基甲酰胺(0.76g,相对于PEES (XVIII) 的聚合物单元的数目为3当量),在氮气流下小心工作。再次将反应混合物在20°C下搅拌5h,随后添加40mL的经蒸馏的THF。在反应结束时,观察到褐色溶液。

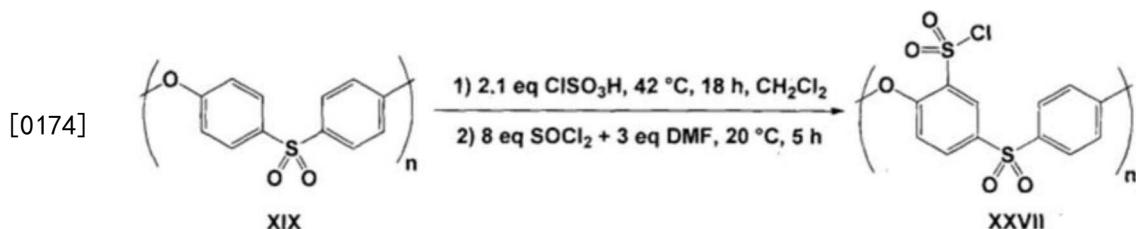
[0169] 使褐色溶液在丙-2-醇(250mL)中沉淀,并形成白色沉淀。过滤固体,随后用2次50mL的丙-2-醇和2次50mL的乙腈洗涤,随后在真空(1.10^{-2} mbar)下干燥一夜。

[0170] 在DMSO-D6中产生的¹H NMR谱(¹H NMR (200MHz) 87.91 (ddd, $J=18.6, 8.8, 2.9$ Hz, 4H), 7.44 (s, 1H), 7.18 (d, $J=7.2$ Hz, 4H), 6.99 (d, $J=7.3$ Hz, 2H)确认了期望的结构。

[0171] 在¹H NMR中在7.44ppm处的峰的积分使得我们知晓PEES (XVIII) 的氯磺化速率。该二氧代芳基基元的氯磺化速率为100%。

[0172] XXVI聚合物相对于使用的PEES (XVIII) 的重量产率为84%。

[0173] 实施例8-PES的氯磺化。聚合物XXVII的制备



[0175] 在氮气气氛中,在圆柱形玻璃反应器中,直接称量0.5g的PES (XIX) ,随后添加80mL经蒸馏的二氯甲烷,以便具有0.027M摩尔浓度的PES (XIX) ;在20°C下搅拌1小时之后,PES (XIX) 溶解。在这些合成期间使用的所有溶剂都在氮气气氛中经蒸馏、储存和收集。

[0176] 借助注射器(0.30mL)引入氯磺酸(0.527g,相对于PES (XIX) 的聚合物单元的数目为2.1当量),在氮气流下小心工作。将反应混合物在42°C下搅拌18h。在反应结束时,观察到黄色粘性化合物的形成。移除上清液,同时在氮气流下小心工作。

[0177] 随后,借助注射器(1.24mL)引入亚硫酰氯(2.03g,相对于PES (XIX) 的聚合物单元的数目为8当量),在氮气流下小心工作。随后,借助注射器(0.50mL)添加N,N-二甲基甲酰胺(0.47g,相对于PES (XIX) 的聚合物单元的数目为3当量),在氮气流下小心工作。再次将反应混合物在20°C下搅拌5h,随后添加20mL的经蒸馏的THF。在反应结束时,观察到黄色溶液。

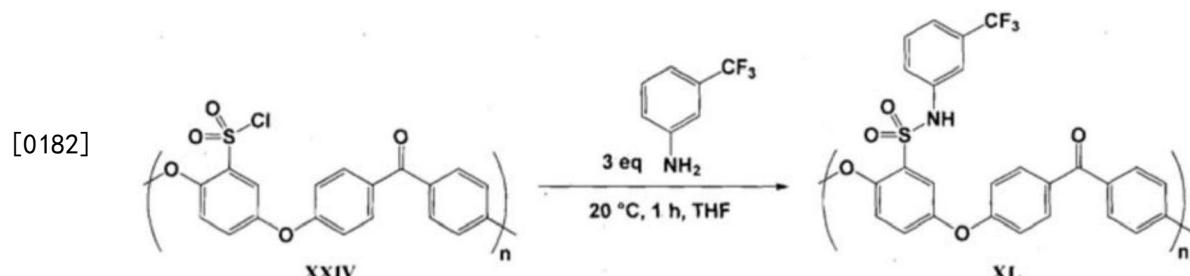
[0178] 使黄色溶液在丙-2-醇(80mL)中沉淀,并形成白色沉淀。过滤固体,随后用2次20mL

的丙-2-醇和3次20mL的乙腈洗涤,随后在真空(1.10^{-2} mbar)下干燥一夜。

[0179] 在DMSO-D6中产生的¹H NMR谱(¹H NMR (200MHz) δ 8.29 (s, 1H), 7.92 (s, 3H), 7.19 (s, 3H))确认了期望的结构。在¹H NMR中在8.29ppm处的峰的积分使得我们知晓PES (XIX) 的氯磺化速率。该氧代芳基基元的氯磺化速率为100%。

[0180] PESSO₂C1 (XXVII) 聚合物相对于使用的PES (XIX) 的重量产率为98%。

[0181] 实施例9-聚合物XL (其中R=NH-Ph-3-CF₃) 的制备



[0183] 在氮气气氛中,在圆柱形玻璃反应器中,直接称量0.500g的聚合物 (XXIV) ,随后添加20mL经蒸馏的四氢呋喃,以便具有0.065M摩尔浓度的PEEKSO₂C1 (XXIV) 。在这些合成中使用的所有溶剂都在氮气气氛中经蒸馏、储存和收集。

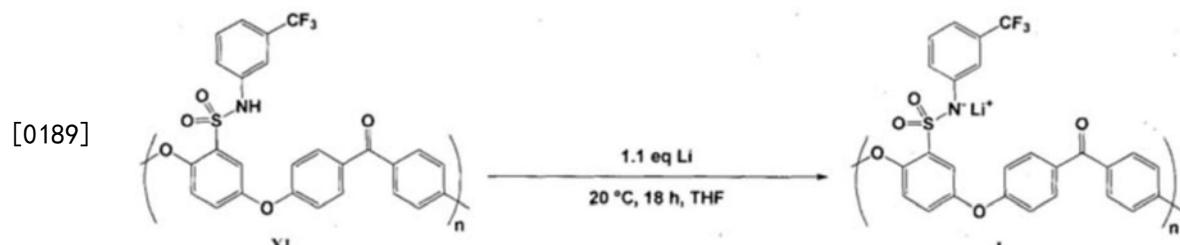
[0184] 在氮气气氛中,在圆柱形玻璃反应器中,直接称量0.624g的3-(三氟甲基)苯胺 (XXXIX) (相对于PEEKSO₂C1 (XV) 为3当量),随后添加20mL经蒸馏的四氢呋喃,以便具有0.19M的摩尔浓度。随后,借助注射器引入PEEKSO₂C1 (XVI) 溶液,在氮气流下小心工作。在20 °C下继续反应1小时。

[0185] 获得清澈溶液,其使用旋转蒸发器来蒸发。在蒸发之后,获得成膜性的固体,将其溶解在12mL的四氢呋喃中,随后在75mL的乙腈中沉淀。过滤沉淀物,随后用3次10mL的乙腈洗涤,随后在真空(1.10^{-2} mbar)下干燥一夜。

[0186] 在DMSO-D6中产生的¹H和¹⁹F NMR谱(¹H NMR (200MHz) δ 7.79 (s, 4H), 7.56-6.68 (m, 11H) 和¹⁹F NMR (188MHz) δ -61.42 (s))确认了期望的结构。

[0187] XL (其中R=NH-Ph-3-CF₃) 相对于使用的聚合物XXIV的重量产率为92%。

[0188] 实施例10-聚合物I (其中R=NH-Ph-3-CF₃且M=Li) 的制备



[0190] 在氮气气氛中,在圆柱形玻璃反应器中,直接称量0.200g的XL (其中R=NH-Ph-3-CF₃) (XL) ,随后添加5mL经蒸馏的四氢呋喃。在这些合成期间使用的所有溶剂都在氮气气氛中经蒸馏、储存和收集。

[0191] 在氮气气氛中,向该溶液中添加3mg的锂 (相对于PEEKSO₂NH-Ph-3-CF₃ (XL) 为1.1当量)。在20°C下继续反应18小时。

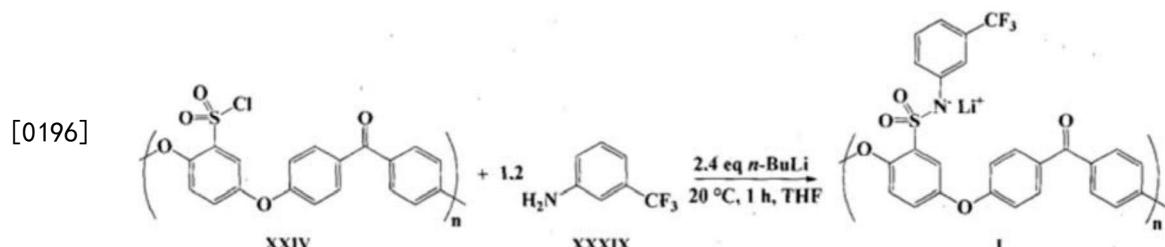
[0192] 过滤获得的溶液,随后蒸发滤液。在真空(1.10^{-2} mbar)下将获得的固体干燥一夜。

[0193] 在DMSO-D6中产生的¹H和¹⁹F NMR谱(¹H NMR (200MHz) δ 8.01-7.69 (m, 4H), 7.68-

7.47 (m, 2H), 7.46-6.67 (m, 9H) 和¹⁹F NMR (188MHz) δ-61.04 (s) 确认了期望的结构。

[0194] PEEKSO₂N⁺ (Li⁺) Ph-3-CF₃ (I) 相对于使用的PEEKSO₂NH-Ph-3-CF₃ (XL) 的重量产率为97%。

[0195] 实施例11-聚合物I (其中R=NH-Ph-3-CF且M=Li) 的制备



[0197] 在氮气气氛中,在圆柱形玻璃反应器中,直接称量0.200g的PEEKSO₂C1 (XVIV),随后添加10mL经蒸馏的四氢呋喃,以便具有0.052M摩尔浓度的PEEKSO₂C1 (XVIV)。在这些合成期间使用的所有溶剂都在氮气气氛中经蒸馏、储存和收集。

[0198] 在氮气气氛中,在圆柱形玻璃反应器中,直接称量0.100g的3-(三氟甲基)苯胺 (XXXIX) (相对于PEEKSO₂C1 (XVIV) 为1.2当量),随后添加10mL的四氢呋喃。引入n-BuLi (0.50ml,在己烷中的[C]=2.5M),以便相对于PEEKSO₂C1 (XVIV) 具有2.4当量。借助注射器引入该试剂,在氮气流下小心工作。在20°C下搅拌反应混合物15分钟。

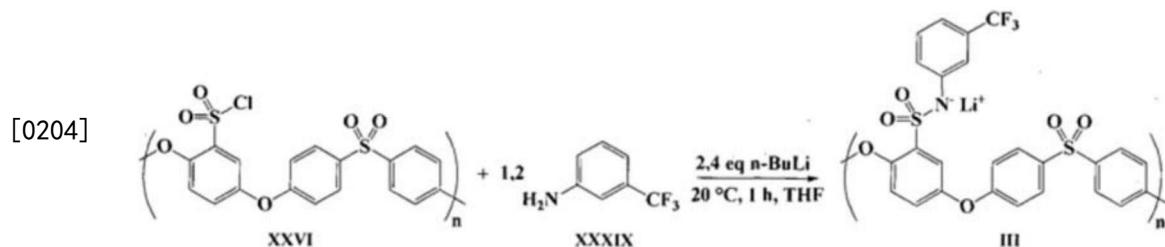
[0199] 随后,借助注射器引入PEEKSO₂C1 (XVIV) 溶液,在氮气流下小心工作。在20°C下继续反应1小时。在反应结束时,观察到黄色沉淀。

[0200] 过滤该沉淀物并用3次10ml的乙腈洗涤。在真空 (1.10⁻²mbar) 下将获得的固体干燥一夜。

[0201] 在DMSO-D6中产生的NMR¹H和¹⁹F谱 (¹H NMR (200MHz) δ-88.01-7.69 (m, 4H), 7.68-7.47 (m, 2H), 7.46-6.67 (m, 9H) 和¹⁹F NMR (188MHz) δ-61.04 (s)) 确认了期望的结构。

[0202] PEEKSO₂N⁺ (Li⁺) Ph-3-CF₃ (I) 相对于使用的PEEKSO₂C1的重量产率为97%。

[0203] 实施例12-聚合物III (其中R=NH-Ph-3-CF₃且M=Li) 的制备



[0205] 在氮气气氛中,在圆柱形玻璃反应器中,直接称量0.200g的PEESSO₂C1 (XXVI),随后添加10mL经蒸馏的四氢呋喃,以便具有0.047M摩尔浓度的PEESSO₂C1 (XXVI)。在这些合成期间使用的所有溶剂都在氮气气氛中经蒸馏、储存和收集。

[0206] 在氮气气氛中,在圆柱形玻璃反应器中,直接称量0.092g的3-(三氟甲基)苯胺 (XXXIX) (相对于PEESSO₂C1 (XXVI) 为1.2当量),随后添加10mL的四氢呋喃。引入n-BuLi (0.50ml,在己烷中的[C]=2.5M),以便相对于PEESSO₂C1 (XXVI) 具有2.4当量。借助注射器引入该试剂,在氮气流下小心工作。在20°C下搅拌反应混合物15分钟。

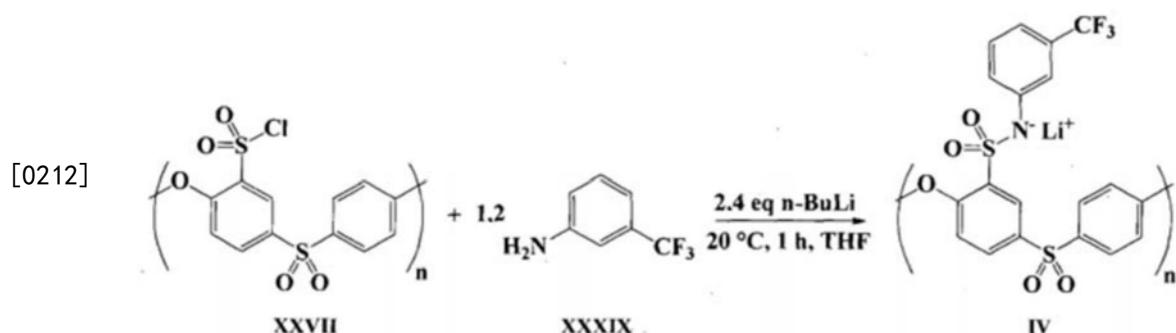
[0207] 随后,借助注射器引入PEESSO₂C1 (XXVI) 溶液,在氮气流下小心工作。在20°C下继续反应1小时。在反应结束时,观察到黄色沉淀。

[0208] 过滤该沉淀物并用3次10ml的乙腈洗涤。在真空(1.10^{-2} mbar)下将获得的固体干燥一夜。

[0209] 在DMSO-D6中产生的NMR¹H和¹⁹F谱(¹H NMR (200MHz) δ 8.06-7.70 (m, 5H), 7.45 (s, 1H), 7.28-6.64 (m, 9H) and ¹⁹F NMR (188MHz) δ -61.04 (s)确认了期望的结构。

[0210] PEESO₂N⁻(Li⁺)Ph-3-CF₃(III)相对于使用的PEESO₂C1(XXVI)的重量产率为65%。

[0211] 实施例13-聚合物IV(其中R=NH-Ph-3-CF₃且M=Li)的制备



[0213] 在氮气气氛中,在圆柱形玻璃反应器中,直接称量0.200g的PESSO₂C1(XXVII),随后添加10mL经蒸馏的四氢呋喃,以便具有0.076M摩尔浓度的PESSO₂C1(XXVII)。在这些合成期间使用的所有溶剂都在氮气气氛中经蒸馏、储存和收集。

[0214] 在氮气气氛中,在圆柱形玻璃反应器中,直接称量0.146g的3-(三氟甲基)苯胺(XXXIX)(相对于PESSO₂C1(XXVII)为1.2当量),随后添加10mL的四氢呋喃。引入n-BuLi(0.73ml,在己烷中的[C]=2.5M),以便相对于PESSO₂C1(XXVII)具有2.4当量。借助注射器引入该试剂,在氮气流下小心工作。在20°C下搅拌反应混合物15分钟。

[0215] 随后,借助注射器引入PESSO₂C1(XXVII)溶液,在氮气流下小心工作。在20°C下继续反应1小时。在反应结束时,观察到黄色沉淀。

[0216] 过滤该沉淀物并用3次10ml的乙腈洗涤。在真空(1.10^{-2} mbar)下将获得的固体干燥一夜。

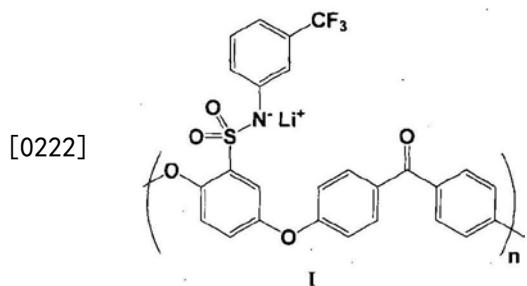
[0217] 在DMSO-D6中产生的NMR¹H和¹⁹F谱(¹H NMR (200MHz) δ 8.42-8.23 (m, 1H), 8.07-7.46 (m, 4H), 7.38-6.54 (m, 6H) and ¹⁹F NMR (188MHz) δ -61,03 (s))确认了期望的结构。

[0218] PEESO₂N⁻(Li⁺)Ph-3-CF₃(IV)相对于使用的PESSO₂C1(XXVI)的重量产率为83%。

[0219] 实施例14-聚合物膜的制备

[0220] 在氮气气氛中,在圆柱形玻璃反应器中,直接称量100mg的聚合物I、III或IV,随后添加3mL经蒸馏的二甲亚砜。在这些合成期间使用的所有溶剂都在氮气气氛中经蒸馏、储存和收集。在完成聚合物的溶解之后,将溶液引入直径为5cm的皮氏培养皿中。将皮氏培养皿置于50°C下的加热板上。一夜之后,溶剂完全蒸发并获得具有5cm直径和大约100μm厚度的圆柱形膜。该膜是透明膜,其有足够的机械抗性以借助夹具从皮氏培养皿中取出并由操作者处理而没有撕裂。

[0221] 实施例15-电导率测量



[0223] 在实施例10中制备的聚合物的离子电导率通过阻抗谱确定。用上述聚合物获得的结果在表1中报道并与D.Gigmes等人在Nature Materials, 12, 452-457 (2013) 中的公开中获得的结果相比较。

[0224]

溶剂	DMC	PC	CH ₃ CN
电导率 (S/cm)	1.4.10 ⁻⁶	4.15.10 ⁻⁷	1.04.10 ⁻⁶

[0225] 图1:上述聚合物在20℃下使用不同溶剂的电导率

[0226] 可注意到,在室温下,获得了10⁻⁶S/cm数量级的电导率。但在45℃下,在专利FR 2979630和D.Gigmes等人在Nature Materials, 12, 452-457 (2013) 中的公开中发表的电导率的大小数量级相同。因此可得出结论,在室温下,获得了非常有前景的电导率。