

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale

WO 2016/012669 A1

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

(51) Classification internationale des brevets :
C08G 65/00 (2006.01) **H01B 1/00** (2006.01)
C08G 65/48 (2006.01) **H01M 10/052** (2010.01)
C08L 71/00 (2006.01) **H01M 8/02** (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/000153

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

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
14/01709 23 juillet 2014 (23.07.2014) FR

(71) Déposants : **CDP INNOVATION** [FR/FR]; 63 rue André Bollier, F-69007 Lyon (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR). **UNIVERSITÉ D'AIX MARSEILLE** [FR/FR]; 58, boulevard Charles Livon, F-13007 Marseille (FR).

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

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

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

Publiée :

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

(54) Title : NOVEL POLYMERS CONTAINING SULPHONAMIDE SODIUM OR LITHIUM SALTS, PRODUCTION METHODS THEREOF AND USES OF SAME AS ELECTROLYTES FOR BATTERIES

(54) Titre : NOUVEAUX POLYMERES CONTENANT DES SELS DE LITHIUM OU DE SODIUM DE SULFONAMIDES, LEURS PROCEDES DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS COMME ELECTROLYTES POUR BATTERIES

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

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

NOUVEAUX POLYMERES CONTENANT DES SELS DE LITHIUM OU DE SODIUM DE SULFONAMIDES, LEURS PROCEDES DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS COMME ELECTROLYTES POUR BATTERIES

5 La présente invention concerne de nouveaux polymères contenant des sels de lithium ou de sodium de sulfonamides greffés, leurs procédés de préparation et leurs emplois comme électrolytes dans les batteries au lithium ou au sodium.

10 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.

15 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
20 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-hydride), soit à base d'oxyde d'argent couplé à du zinc, du cadmium
25 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
30 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, 5 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 10 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. 15 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 20 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 diméthylénecarbonate ou l'éthylénecarbonate, et d'un sel dissous, comme l'hexafluorophosphate de lithium LiPF₆ ou le bis(triflorométhanesulfonyl)imidure de lithium (CF₃SO₂)₂NLi, sont couramment utilisés. Cependant, elles ne présentent pas les conditions optimales de sécurité liées à la manipulation d'un liquide corrosif et 30 inflammable. De plus, ces systèmes présentent l'inconvénient de pouvoir former des dendrites lors des charges de la batterie ce qui peut provoquer un court-circuit et la destruction de la batterie.

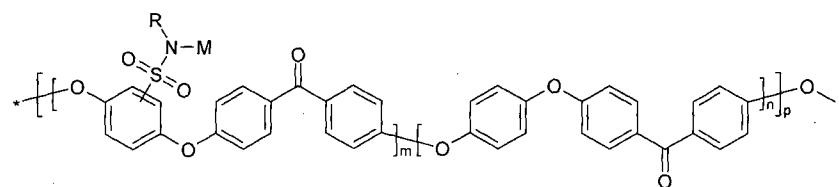
Afin de pallier ces inconvénients majeurs, il a été développé une nouvelle technologie basée sur des électrolytes polymères solides à anode de lithium, d'où l'appellation de « batterie lithium-polymère ». Ainsi, le brevet FR 2853320 décrit des électrolytes obtenus par polymérisation de polyorganosiloxanes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

polymères blocs est onéreuse comparée à d'autres techniques de polymérisation.

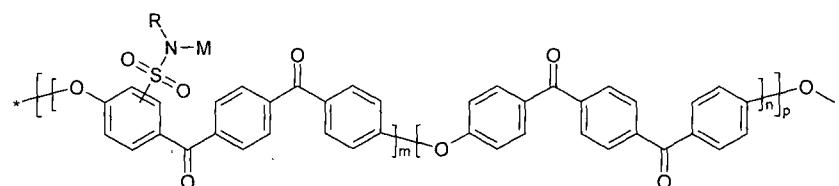
Pour dépasser ces inconvénients, la demanderesse a préféré s'orienter vers des polymères existants, moins 5 onéreux.

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.

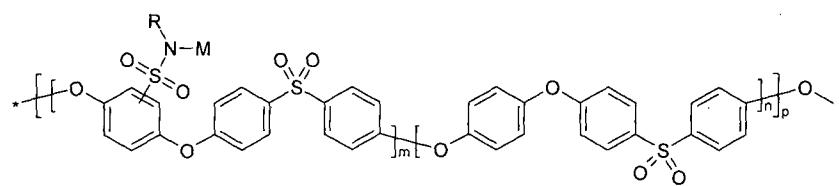
10



(I)

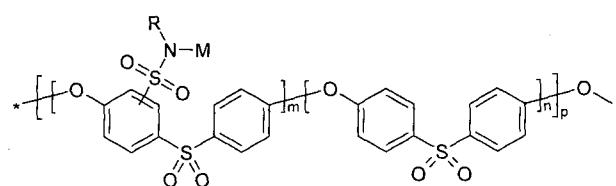


(II)

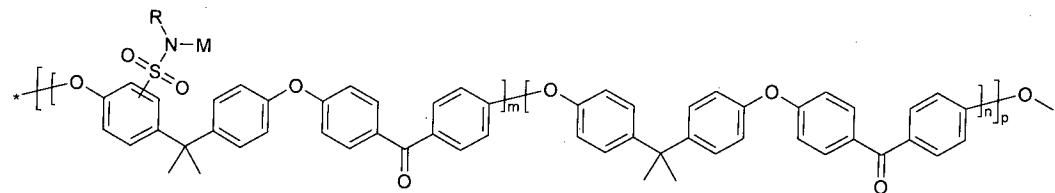


(III)

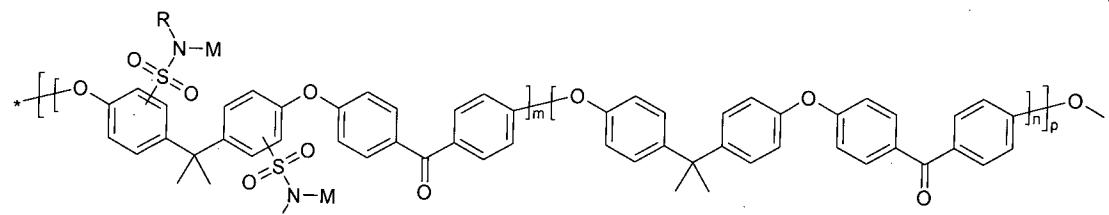
15



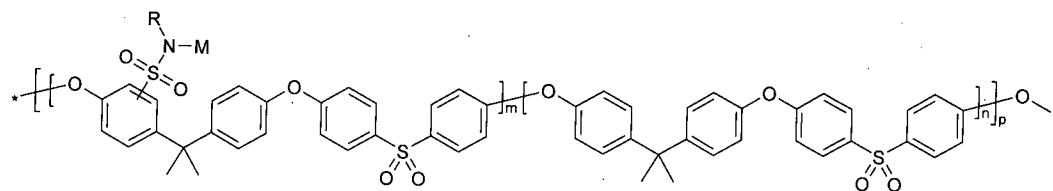
(IV)



(V)

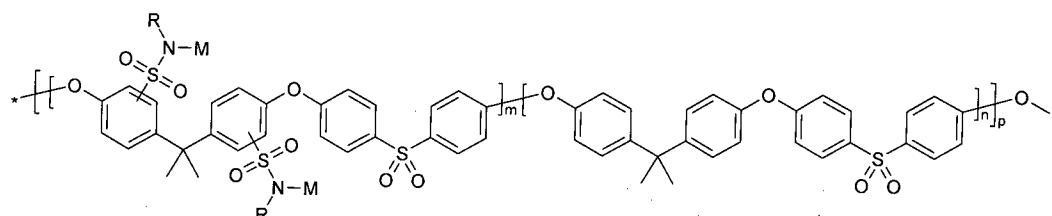


(VI)

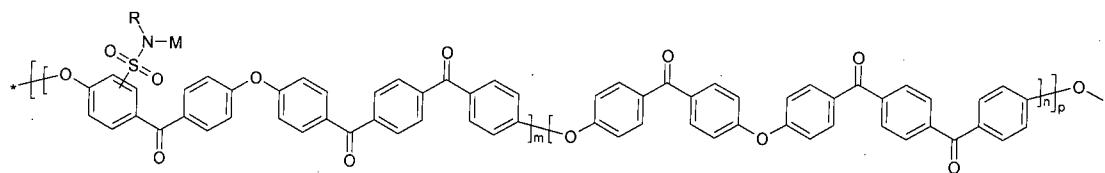


(VII)

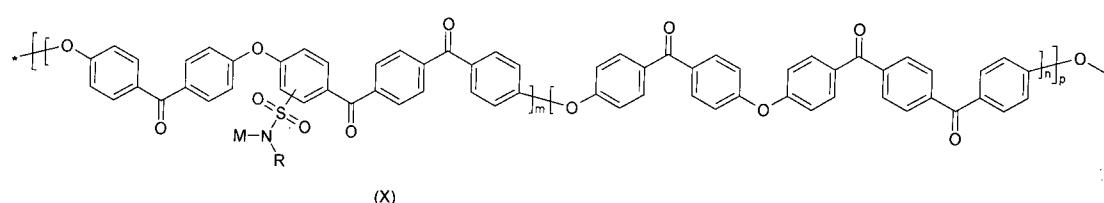
5



(VIII)

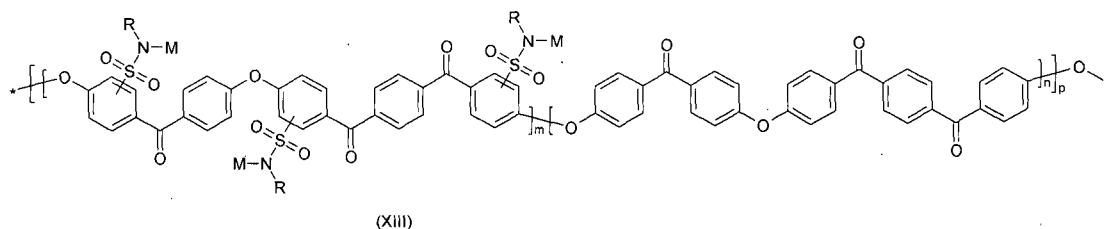
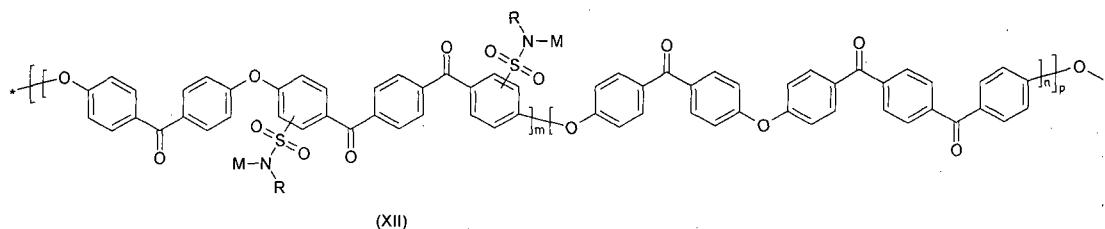
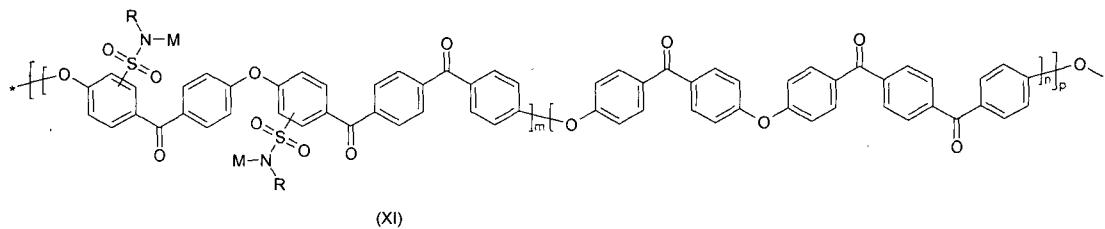


(IX)

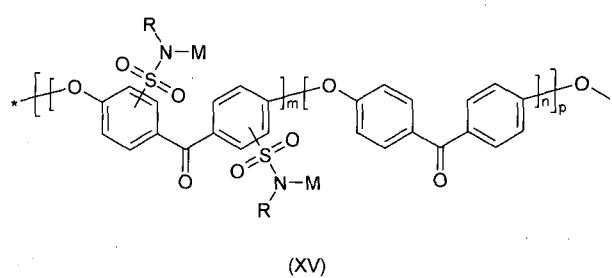
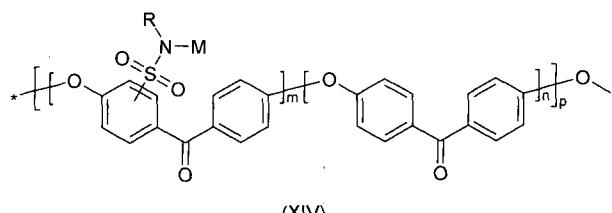


10

(X)



5



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, aryle ;

15

- 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 ;

5 - m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryl ou dioxoaryl fonctionnalisé par un motif ou des motifs(s) sulfonamide. Ce pourcentage varie entre 50 et 100%, préférentiellement entre 90 et 100%,

10 - n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryl ou dioxoaryl non fonctionnalisé par un ou des motifs(s) sulfonamide. Ce pourcentage varie entre 0 et 50%,

15 - 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-(trifluoromethyl)éthyle ;
- un groupe aryle de type phényle, tolyle, naphtyle, trifluorométhylphényle, bis(trifluorométhyl)phényle, cyanophényle, alkylsulfonylphényle, arylsulfonylphényle ;

- m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryl fonctionnalisé par un motif sulfonamide. Ce pourcentage varie entre 90 et 100%.
- n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant aucun motif oxoaryl ou dioxoaryl non fonctionnalisé par un motif sulfonamide. Ce pourcentage varie entre 0 et 10%.
- p représente le nombre d'unité polymérique du polymère; P varie de 40 à 300.

10 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 :

- 15 • 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;
- 20 • un groupe aryle de type phényle, tolyle, naphtyle, trifluorométhylphényle, bis(trifluorométhyl)phényle, cyanophényle, alkylsulfonylphényle, arylsulfonylphényle, méthoxyphényle, butoxyphényle, pentafluorophényle, alkylsulfonylphényle, fluorophényle,

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

30 - n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant aucun motif oxoaryl ou dioxoaryl non

fonctionnalisé par un motif sulfonamide. Ce pourcentage varie entre 0 et 10%.

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

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

- M représente un atome de lithium ou de sodium

10 - R est un groupe méthyle, éthyle, propyle, cyclopropyle, butyle, 1-décyle, 1-dodécyle, 1-hexanedécylique, 1-octyldécylique, (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 .

- 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%.

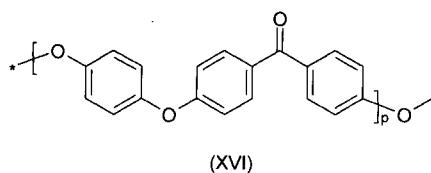
5 - p représente le nombre d'unité polymérique du polymère; P varie de 60 à 200.

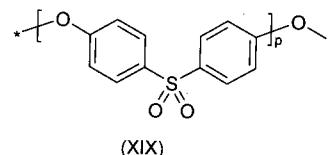
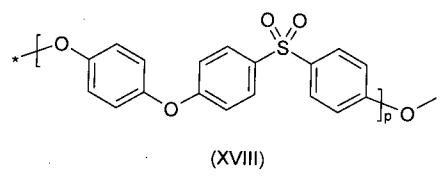
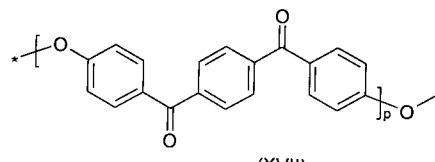
L'invention concerne en outre des électrolytes formées des polymères précités, pour batteries, ainsi que des batteries comportant de tels électrolytes.

On notera que les polymères précités selon 10 l'invention ne comportent pas de motifs sulfoniques - SO₃H. Ces motifs forment des fonctions acides dont la force, trop limitée, lie les cations et, notamment, les ions Lithium, de manière trop importante. Les motifs sulfoamides des polymères selon l'invention forment des 15 fonctions acides dont la force, supérieure à celle des motifs sulfoniques, lie les cations et, notamment, les ions Lithium, de manière moins importante, facilitant ainsi leur migration au sein de l'électrolyte.

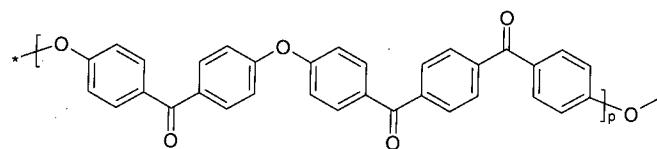
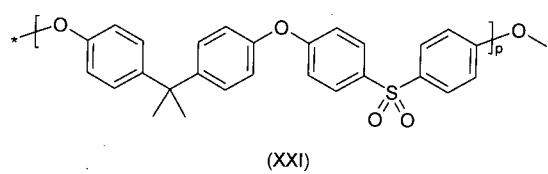
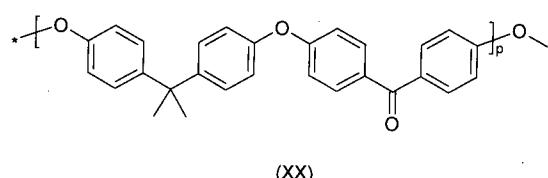
Selon une première variante, les polymères de 20 formules I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV peuvent être obtenus :

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 25 chlorosulfonique, de chlorure de thionyle et d'un formamide selon un mode opératoire optimisé.

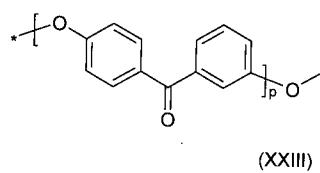




5



10

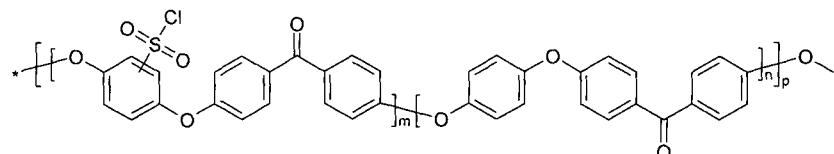


dans lesquelles

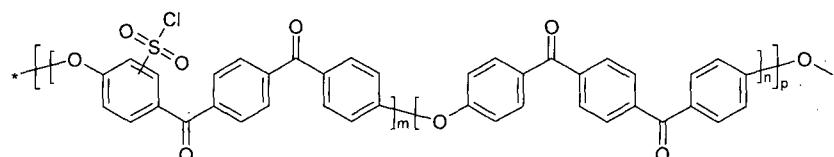
- p représente le nombre d'unités polymériques du polymère; p varie de 40 à 300, préférentiellement entre 60 et 200.

Pour obtenir les polymères de formules XXIV, XXV,

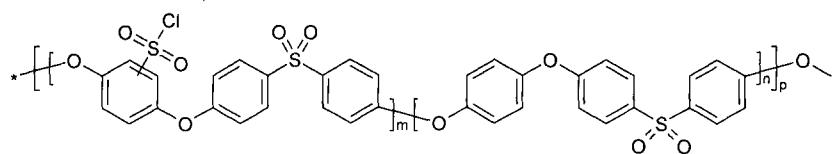
5 XXVI, XVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII.



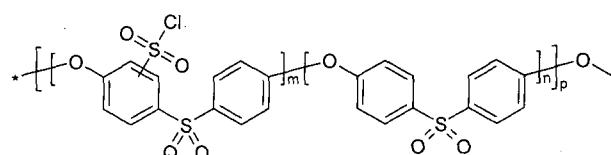
(XXIV)



(XXV)

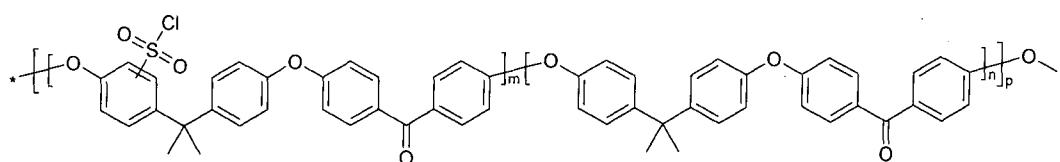


(XXVI)

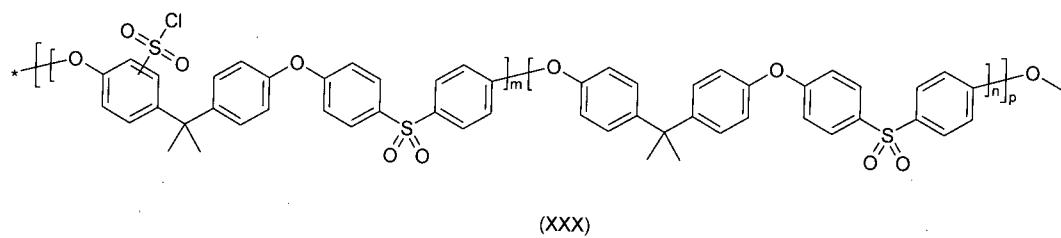
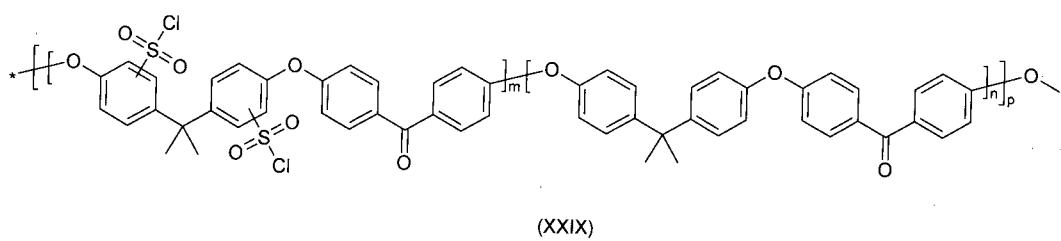


(XXVII)

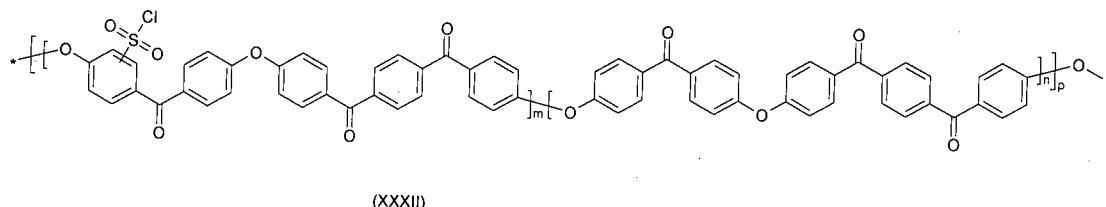
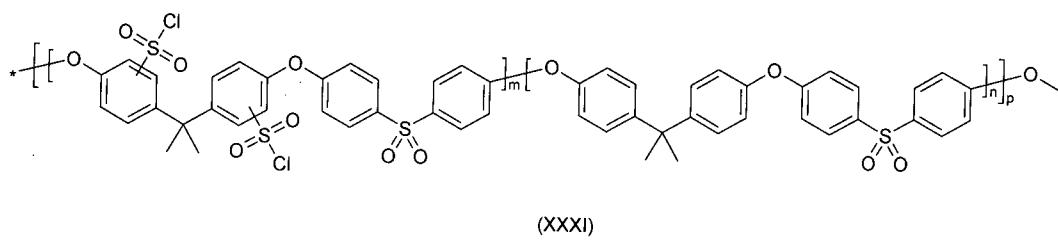
15



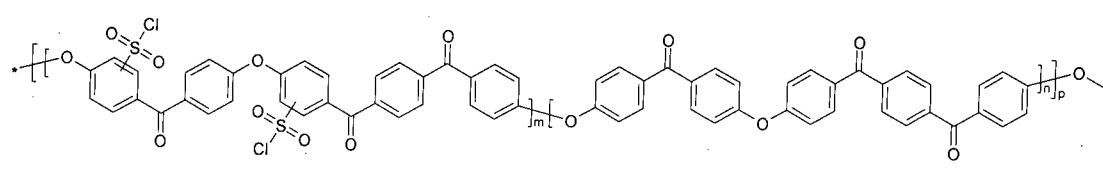
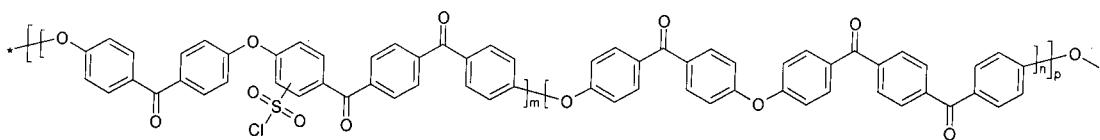
(XXVIII)

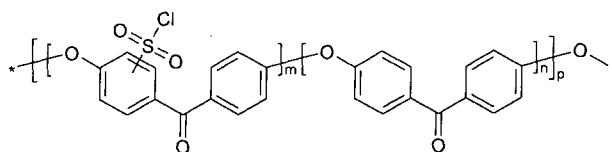
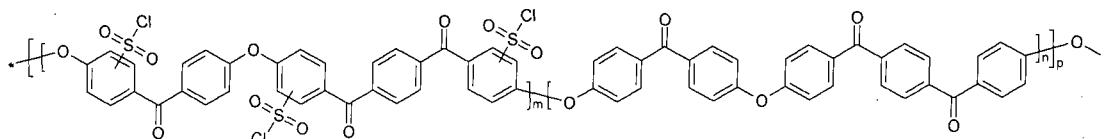
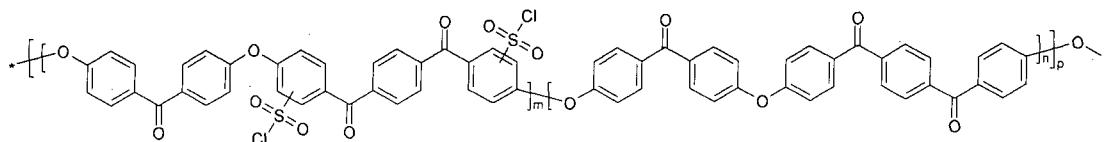


5

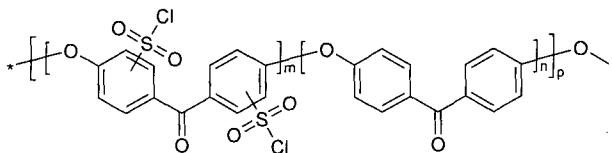


10





5

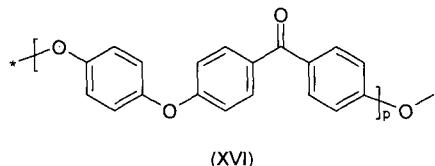


dans lesquelles :

- 10 - 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%,
- 15 - 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%,
- 20 - p représente le nombre d'unités polymériques du polymère; P varie de 40 à 300, préférentiellement entre 60 et 200.

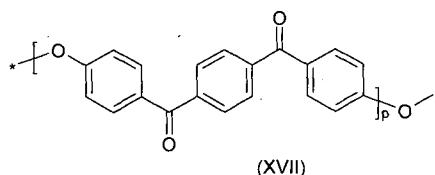
Les polymères de départ sont des produits commerciaux. Le polymère de formule XVI est connu commercialement sous le nom de poly(éther éther cétone) ou poly(ether ether ketone) ou PEEK,

5



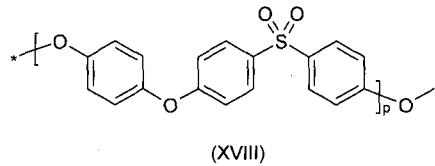
le polymère XVII est connu commercialement sous le nom de poly(éther cétone cétone) ou poly(ether ketone ketone) ou PEKK

10



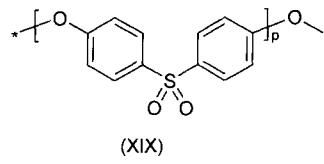
le polymère XVIII est connu commercialement sous le nom de poly(éther éther sulfone) ou PEES

15

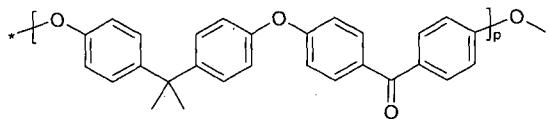


le polymère XIX est connu commercialement sous le nom de poly(éther sulfone) ou PES

20

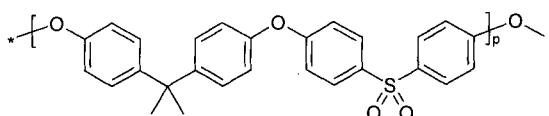


le polymère XX fait partie de la famille des poly(arène éther cétone) et est connu commercialement sous le nom de poly(bisphénol A PAEK)



(XX)

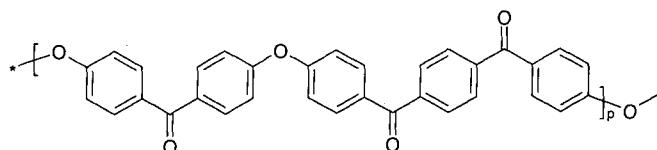
5 le polymère XXI fait partie de la famille des poly(arène éther sulfone) et est connu commercialement sous le nom de poly(bisphénol A PAES)



(XXI)

10

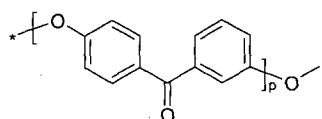
le polymère XXII est connu commercialement sous le nom de poly(éther cétone éther cétone cétone) ou poly(ether ketone ether ketone ketone) ou PEKEKK



(XXII)

15

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



(XXIII)

20

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 5 l'invention, les polymères préférés en raison de leur grande disponibilité sont le PEEK, le PEK, le PES, le PEKK et le PEKEKK.

La chlorosulfonation est réalisée à une température comprise entre 0° et 80° C avec 1 à 10 équivalents 10 d'acide chlorosulfonique, 1 à 30 équivalents de chlorure de thiophyle, 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. 15 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 20 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 XXXVIII avec une amine de formule XXXIX en milieu solvant 25 en présence ou non d'une base lithiée ou sodée.



(XXXIX)

dans laquelle :

30 - 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 polyarylque 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 oxoaryl ou dioxoaryl possédant un sel de sulfonamide greffé. Ce pourcentage varie entre 50 et 100%, préférentiellement entre 90 et 100%,

A titre d'exemple non limitatif d'amines pouvant être utilisées dans l'invention, nous citerons 4-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, l'éthylamine, la propylamine, la pentafluoroaniline, la 4-fluoroaniline, la méthoxyméthylamine, l'éthoxyéthylamine, la phénoxyéthylamine, la 4-méthoxyphénoxyéthylamine, la méthoxyéthoxyéthylamine, la 2-fluorophénoxyéthylamine.

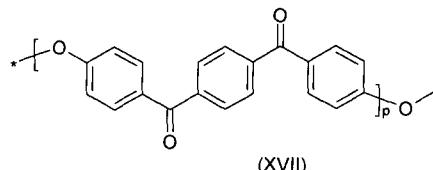
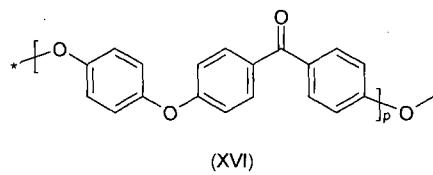
Les bases lithiées ou sodées sont choisies préférentiellement parmi la lithine, la soude, le méthylate de lithium, le méthylate de sodium, l'éthylate de lithium, l'éthylate de sodium, l'isopropylate de lithium, l'isopropylate de sodium, le tertiobutylate de lithium, le tertiobutylate de sodium, l'hydrure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

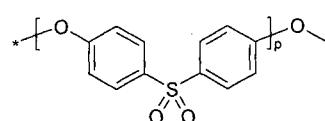
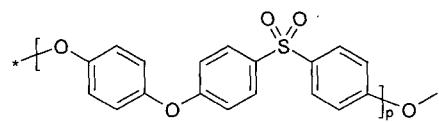
butylsodium, le s-butyllithium, le diisopropylamidure de lithium, le tert-butyllithium, le méthyllithium le phényllithium, le phénylsodium, le benzyllithium, le benzylsodium, le dimsylate de lithium, le dimsylate de sodium. Les bases préférées sont celles qui ne forment pas d'eau lors de la réaction.

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.

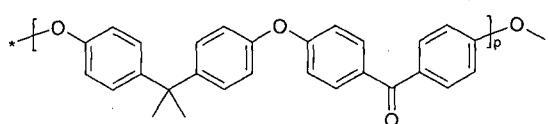
Selon une seconde variante, les polymères de formule I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV peuvent être obtenus :

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.

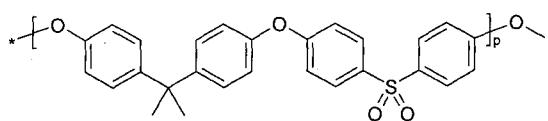




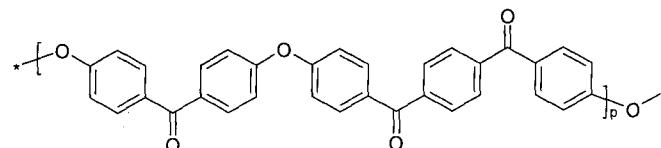
(XIX)



(XX)

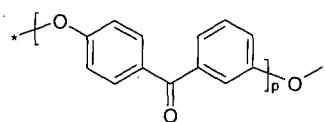


(XXI)



(XXII)

10

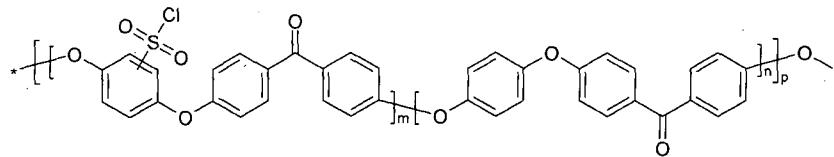


(XXIII)

dans lesquelles

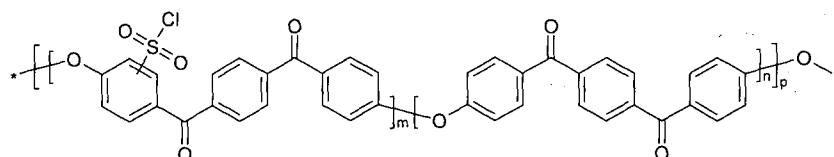
- p représente le nombre d'unités polymériques du
15 polymère; p varie de 40 à 300, préférentiellement entre
60 et 200,

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

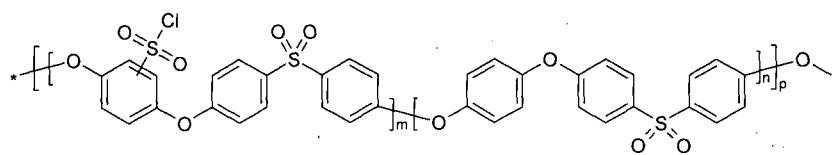


5

(XXIV)

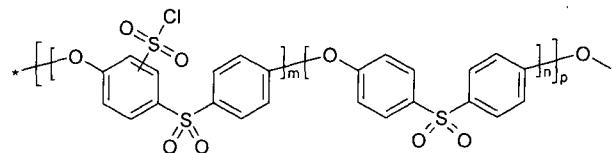


(XXV)

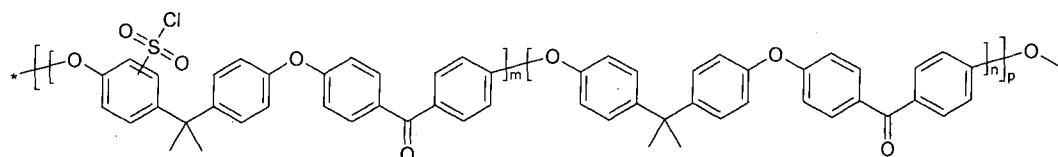


(XXVI)

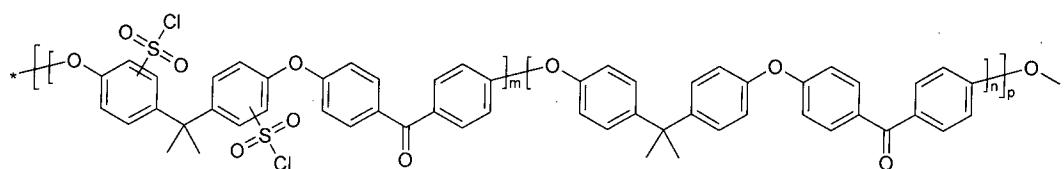
10



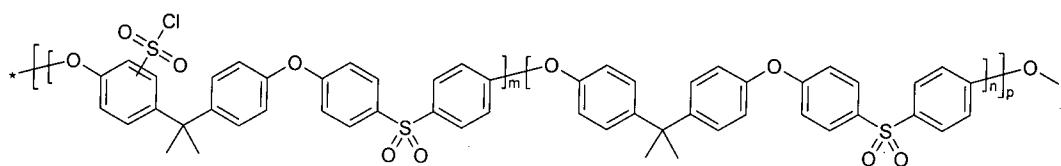
(XXVII)



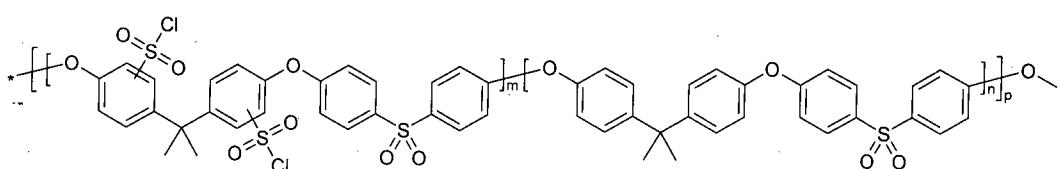
(XXVIII)



(XXIX)

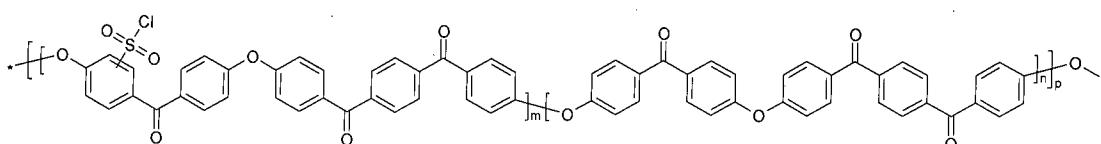


(XXX)

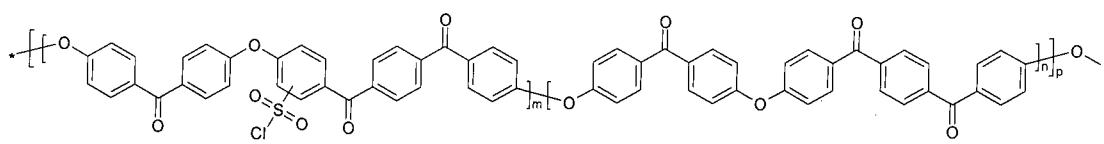


(XXXI)

5

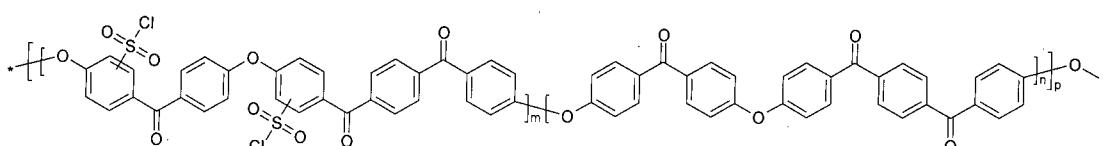


(XXXXII)

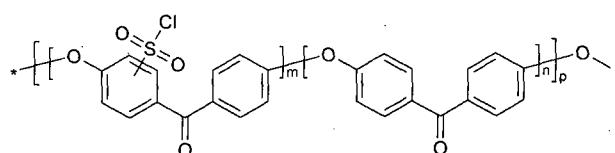
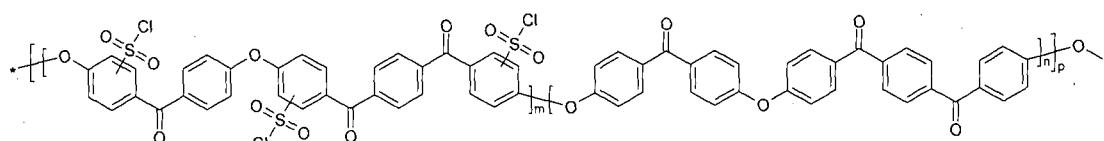
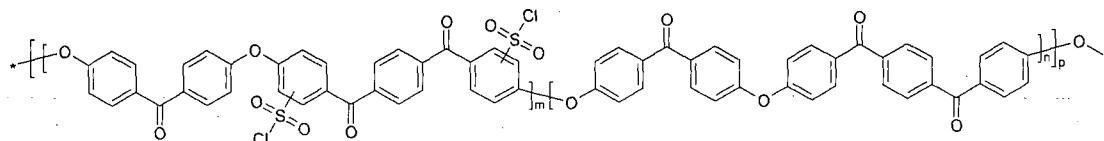


(XXXIII)

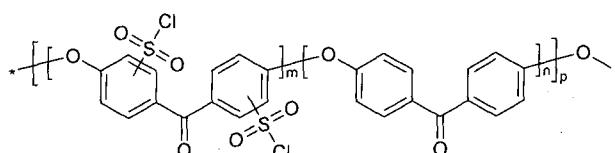
10



(XXXIV)



5



dans lesquelles :

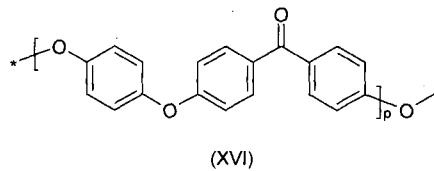
10 - m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif oxoaryle ou dioxoaryle fonctionnalisé par un groupement chlorosulfoné. Ce pourcentage varie entre 50 et 100%, préférentiellement entre 90 et 100%.

15 - 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%,

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

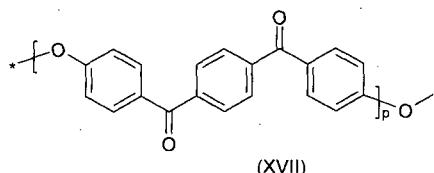
Les polymères de départ sont des produits commerciaux. Le polymère de formule XVI est connu commercialement sous le nom de poly(éther éther cétone) ou poly(ether ether ketone) ou PEEK,

5



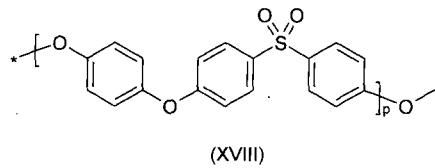
le polymère XVII est connu commercialement sous le nom de poly(éther cétone cétone) ou poly(ether ketone ketone) ou PEKK

10



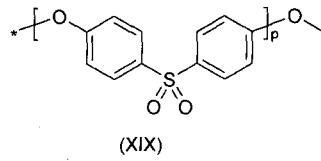
le polymère XVIII est connu commercialement sous le nom de poly(ether ether sulfone) ou PEES

15

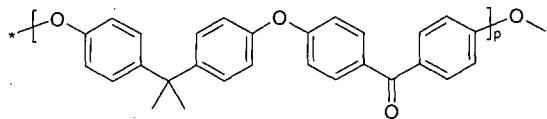


le polymère XIX est connu commercialement sous le nom de poly(ether sulfone) ou PES

20

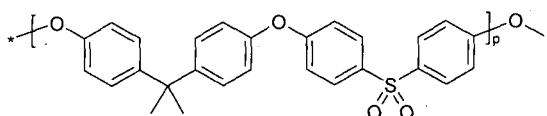


le polymère XX fait partie de la famille des poly(arène éther cétone) et est connu commercialement sous le nom de poly(bisphénol A PAEK)



(XX)

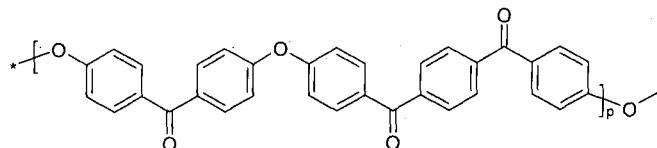
5 le polymère XXI fait partie de la famille des poly(arène éther sulfone) et est connu commercialement sous le nom de poly(bisphénol A PAES)



(XXI)

10

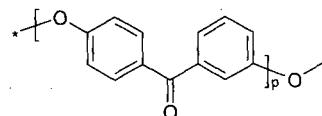
le polymère XXII est connu commercialement sous le nom de poly(éther cétone éther cétone cétone) ou poly(ether ketone ether ketone ketone) ou PEKEKK



(XXII)

15

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



(XXIII)

20

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 5 l'invention, les polymères préférés en raison de leur grande disponibilité sont le PEEK, le PEK, le PES, le PEKK et le PEKEKK.

La chlorosulfonation est réalisée à une température comprise entre 0° et 80° C avec 1 à 10 équivalents 10 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. 15 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 20 peuvent être formés durant la chlorosulfonation.

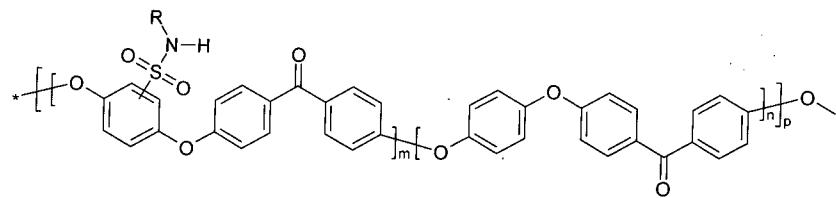
2) dans un deuxième étape, on fait réagir sur les polymères de formule XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII, l'amine de formule

25

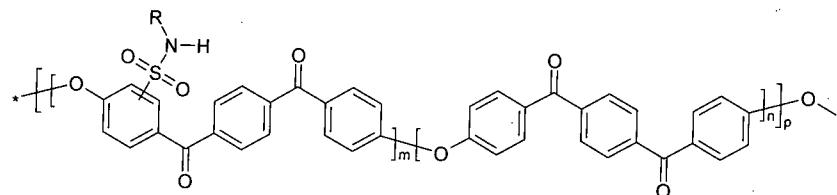


(XXXIX)

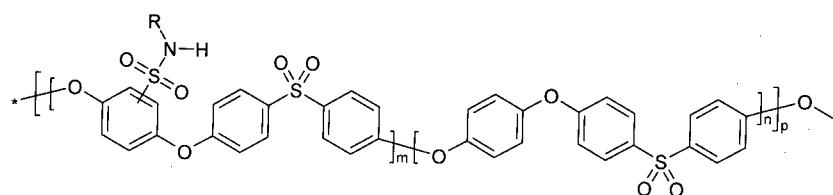
pour obtenir les polymères de formule XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, 30 LIII et LIV,



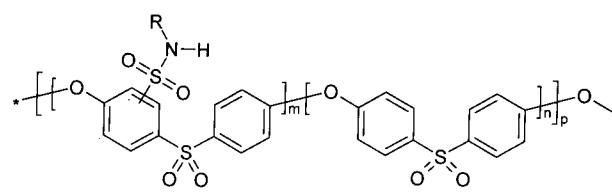
(XL)



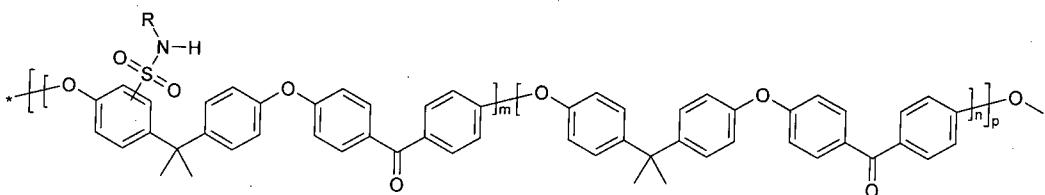
(XL I)



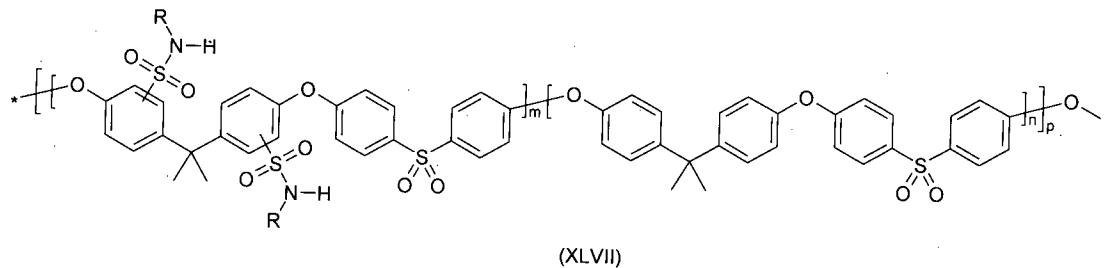
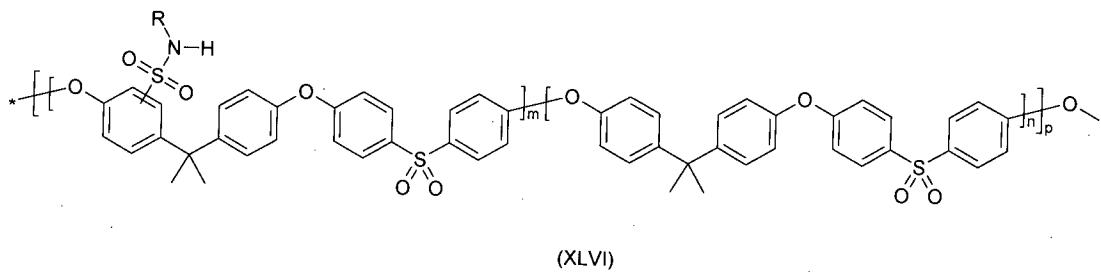
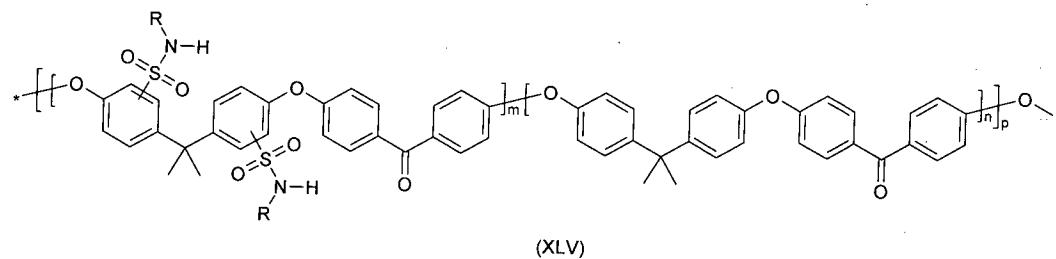
(XL II)



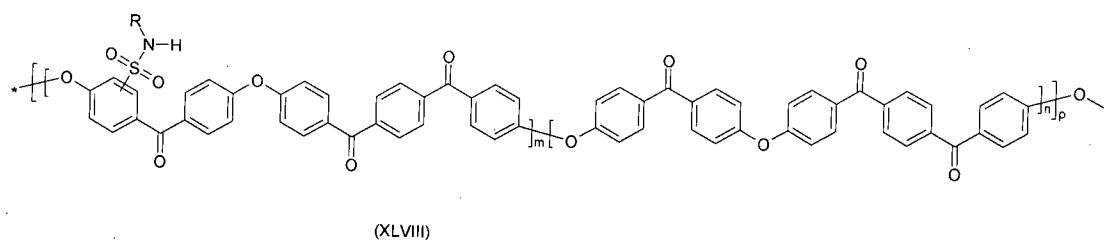
(XL III)



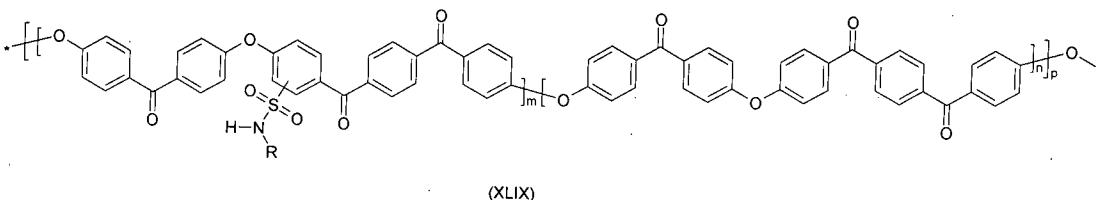
(XL IV)

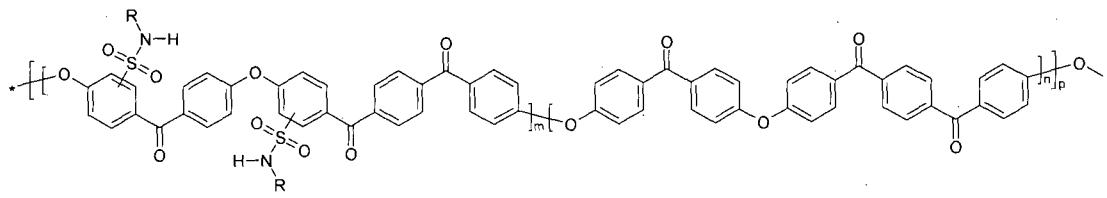


5

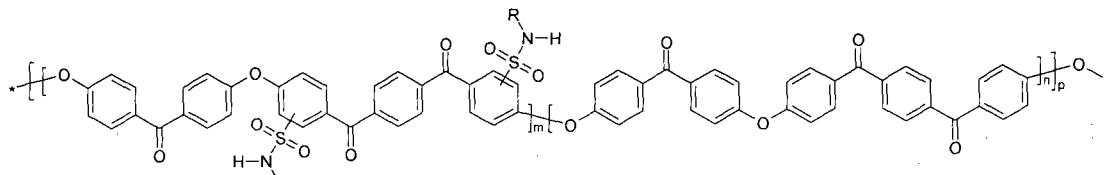


10

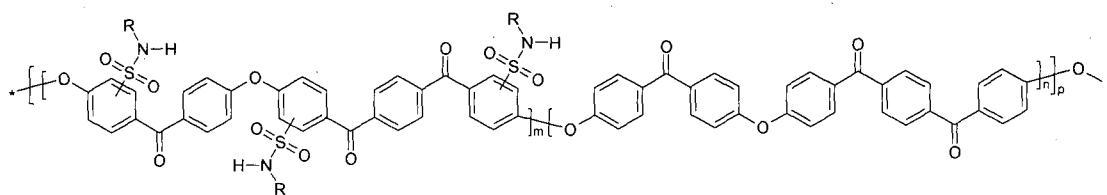




(L)

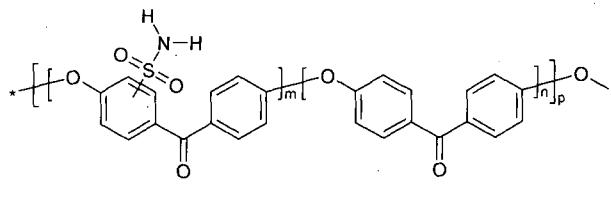


(LI)

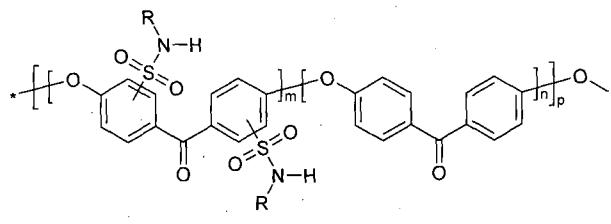


(LII)

5



(LIII)



(LIV)

10

dans lesquelles :

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

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%,

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

Pour réaliser cette réaction avec la base de formule XXXIX, les polymères sont solubilisés dans un solvant tel 10 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 généralement, l'amine de formule XXXIX est introduite sous forme de solution dans un solvant de type éther, un 15 halogénoalcane, un aromatique. Les solvants préférés sont le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le THF, le méthylTHF, le diisopropyl éther, le diéthyl éther, l'anisole. Par rapport au nombre de fonction chlorosulfonyle du polymère de formule XXIV, XXV, XXVI, 20 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 équivalents d'amine. Les essais sont effectués à une température comprise entre -20°C et 60°C, de manière 25 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 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.

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 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 ;
- un groupement aryle ou polyarylques 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.

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, 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-butylsodium, le s-butyllithium, le diisopropylamidure de lithium, le tert-butylolithium, le 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.

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 une atmosphère sous courant d'azote ou d'argon.

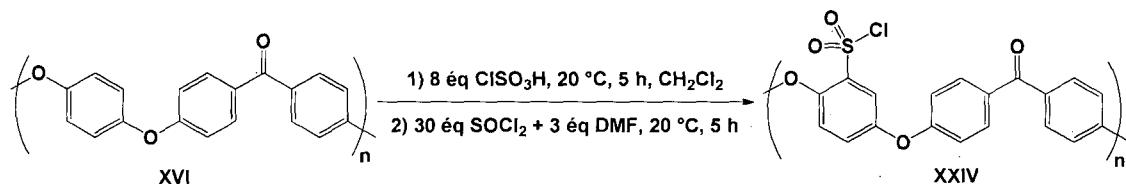
Le procédé développé par la demanderesse met en œuvre des produits peu onéreux et conduit à des 5 électrolytes compatibles avec les attentes du marché et dont les performances sont supérieures ou égales aux meilleurs produits.

De manière surprenante et inattendue, il a été constaté que les polymères de formule I, II, III, IV, V, 10 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 15 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 20 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, qui présentent une bonne résistance mécanique. En pratique, ces films peuvent être manipulés par un opérateur sans être 25 déchirés. On notera que les polymères I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV et XV ne sont pas réticulés dans les films obtenus. Ces polymères selon l'invention sont en effet suffisamment rigides pour 30 l'obtention de films mécaniquement résistants sans réticulation. Les films obtenus ont une conductivité de 10⁻⁶ S/cm en milieu solvant et sans solvant. Les performances obtenues sont 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. On notera que les polymères selon l'invention ne présentent pas de motifs polyoxyéthylène glycol. Or, il est connu que ces motifs sont un facteur favorable à la conductivité des ions lithium, et il n'était pas évident, qu'avec des polymères ne contenant pas de motifs polyoxyéthylène glycols, ni d'ailleurs, nécessairement, de fluor, des conductivités aussi importantes puissent être obtenues.

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

Exemple 1 - Chlorosulfonation du PEEK. Préparation du polymère XXIV



Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on pèse directement 1,0 g de PEEK (XVI), puis on ajoute 160 mL de dichlorométhane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEEK (XVI) de 0,022 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

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

orange. Le surnageant est éliminé en prenant soin de manipuler sous flux d'azote.

On introduit ensuite le chlorure de thionyle (12,29 g, 30 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEEK (XVI)) à l'aide d'une seringue (7,50 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Puis on ajoute le *N,N*-diméthylformamide (0,76 g, 3 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEEK (XVI)) à l'aide d'une seringue (0,81 mL) en prenant soin 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.

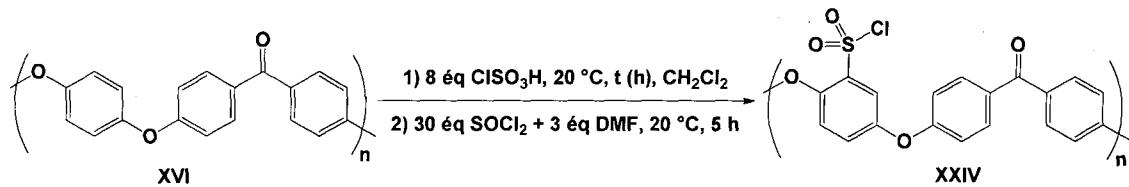
La solution orange est précipitée dans du propan-2-ol (250 mL), un précipité blanc se forme. Le solide est filtré, puis lavé avec 2 fois 50 mL de propan-2-ol et 2 fois 50 mL d'acetonitrile, puis séché pendant une nuit sous vide (1.10^{-2} mbar).

Le spectre RMN ^1H réalisé dans le DMSO-D6 (^1H NMR (200 MHz) δ 7,92 - 7,69 (m, 4H), 7,50 (d, $J = 2,7$ Hz, 1H), 7,36 - 6,83 (m, 6H)) confirme la structure attendue. L'intégration du pic à 7,50 ppm en RMN ^1H nous permet de connaître le taux de chlorosulfonation du PEEK (XVI). Le taux de chlorosulfonation des motifs di-oxoaryle est de 100%.

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

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 :



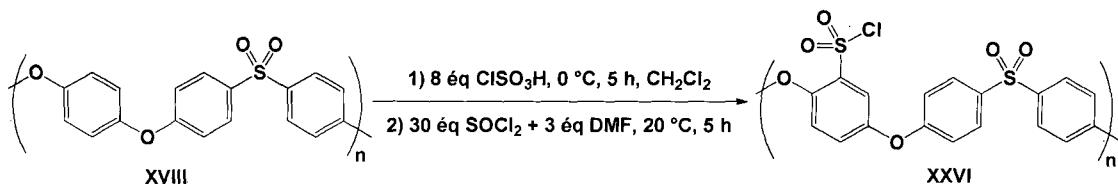
Les différences avec le protocole décrit dans l'exemple 1 sont :

- 5 - la masse de produit de PEEK (XVI) de départ
 - le temps de réaction de la première étape

Exemples	m_{PEEK}	t	Taux de fonctionnalisation (%)	Rendement massique (%)
	(g)	(h)		
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).

10 Préparation du polymère XXVI



Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on pèse directement 1,0 g de PEES (XVIII), 15 puis on ajoute 160 mL de dichlorométhane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEES (XVIII) de 0,019 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

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

On introduit ensuite le chlorure de thionyle (10,93 g, 30 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEES (XVIII)) à l'aide d'une seringue (6,6 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Puis on ajoute le *N,N*-diméthylformamide (0,76 g, 3 équivalents par rapport au nombre d'unités polymériques du PEES (XVIII)) à l'aide d'une seringue (0,68 mL) en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. Le mélange réactionnel est de nouveau agité à 20 °C pendant 5 h, puis on ajoute 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 fois 50 mL d'acetonitrile, puis séché pendant une nuit sous vide ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar).

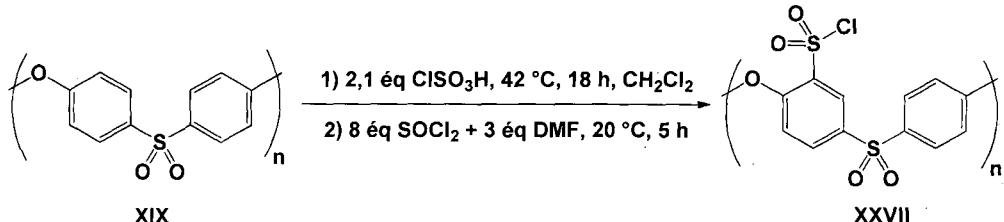
Le spectre RMN ^1H réalisé dans le DMSO-D6 (^1H NMR (200 MHz) δ 7,91 (ddd, $J = 18,6, 8,8, 2,9$ Hz, 4H), 7,44 (s, 1H), 7,18 (d, $J = 7,2$ Hz, 4H), 6,99 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H)) confirme la structure attendue.

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

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

Exemple 8 - Chlorosulfonation du PES. Préparation du polymère XXVII

5



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 10 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.

15 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 20 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.

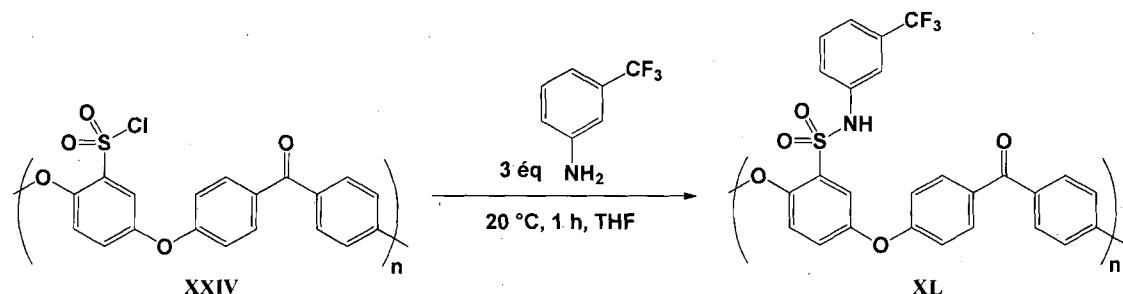
5 La solution jaune est précipitée dans du propan-2-ol (80 mL), un précipité blanc se forme. Le solide est filtré, puis lavé avec 2 fois 20 mL de propan-2-ol et 3 fois 20 mL d'acetonitrile, puis séché pendant une nuit sous vide (1.10^{-2} mbar).

10 Le spectre RMN ^1H réalisé dans DMSO-D6 (^1H NMR (200 MHz) δ 8,29 (s, 1H), 7,92 (s, 3H), 7,19 (s, 3H)) confirme la structure attendue. L'intégration du pic à 8,29 ppm en RMN ^1H nous permet de connaître le taux de chlorosulfonation du PES (XIX). Le taux de 15 chlorosulfonation des motifs oxoaryle est de 100%.

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

Exemple 9 - Préparation du polymère XL avec R = NH-

20 **Ph-3-CF₃**



Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on pèse directement 0,500 g du polymère 25 XXIV, puis on ajoute 20 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PEEKSO₂Cl (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-(trifluorométhyl)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.

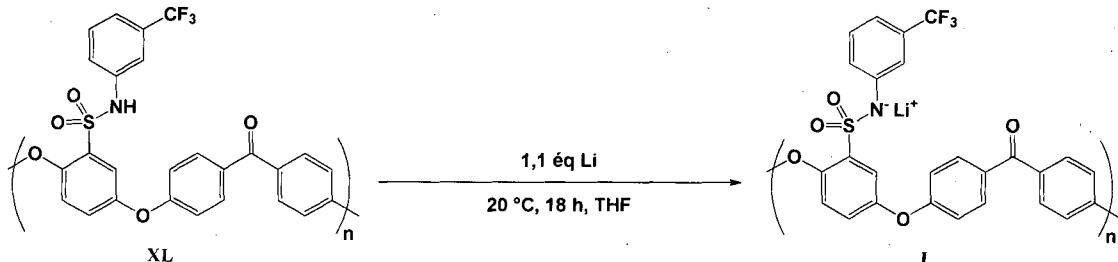
On obtient une solution limpide qui est évaporé à l'évaporateur rotatif. Après évaporation on obtient un solide filmogène qui est solubilisé dans 12 mL de tétrahydrofurane puis précipité dans 75 mL d'acetonitrile. Le précipité est filtré puis lavé avec 3 fois 10 mL d'acetonitrile, puis séché pendant une nuit sous vide (1.10⁻² 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.

25

Exemple 10 - 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

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

5 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))

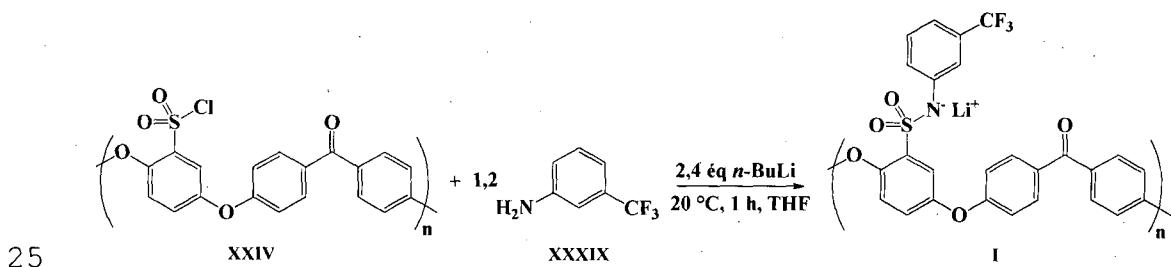
à la solution La réaction se poursuit à 20°C pendant 18
10 h.

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

15 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.

20 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.

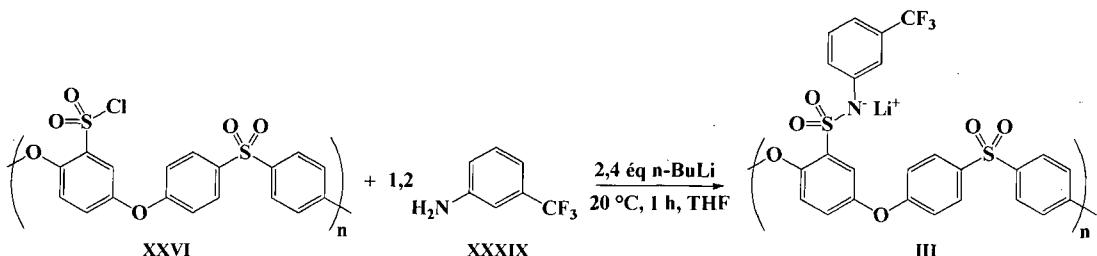
On introduit ensuite la solution de PEEKSO₂Cl (XXIV) à l'aide d'une seringue en prenant soin de manipuler sous flux d'azote. La réaction se poursuit à 20 °C pendant 1 h. En fin de rédaction on observe un précipité jaune.

Le précipité est filtré et lavé avec 3 fois 10 ml de l'acetonitrile. 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 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.

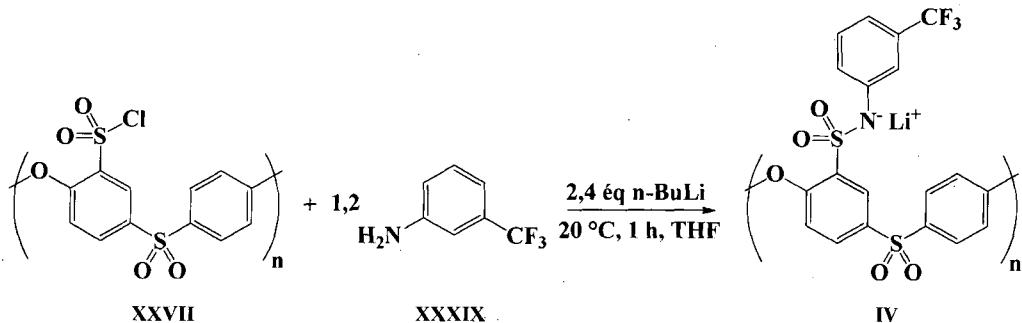
Le précipité est filtré et lavé avec 3 fois 10 ml de l'acetonitrile. Le solide obtenu est séché pendant une nuit sous vide ($1 \cdot 10^{-2}$ mbar).

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 PE_nSO₂N⁻(Li⁺)Ph-3-CF₃ (III) est de 65 % par rapport au PE_nSO₂Cl (XXVI) engagé.

Exemple 13 - Préparation du polymère IV avec R = NH-Ph-3-

5 CF₃ et M = Li



Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on pèse directement 0,200 g de PE_nSO₂Cl (XXVII), puis on ajoute 10 mL de tétrahydrofurane distillé de manière à avoir une concentration molaire en PE_nSO₂Cl (XXVII) de 0,076 M. Tous les solvants utilisés lors de ces synthèses ont été distillés, stockés et prélevés sous atmosphère d'azote.

15 Sous atmosphère d'azote, dans un réacteur en verre cylindrique, on pèse directement 0,146 g de 3-(trifluorométhyl)aniline (XXXIX) (1,2 équivalents par rapport au PE_nSO₂Cl (XXVII)), puis on ajoute 10 mL de tétrahydrofurane. Le n-BuLi (0,73 ml, [C] = 2,5 M dans l'hexane) est introduit afin d'avoir 2,4 équivalents par rapport au PE_nSO₂Cl (XXVII). 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.

20 On introduit ensuite la solution de PE_nSO₂Cl (XXVII) 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 (1.10^{-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 PESSO₂N⁻(Li⁺)Ph-3-CF₃ (IV) est de 83 % par rapport au PESSO₂Cl (XXVII) engagé.

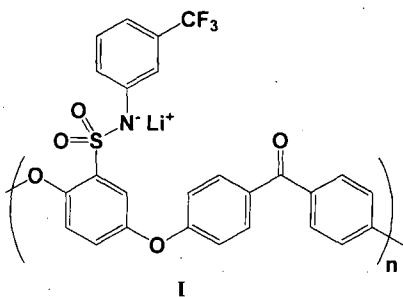
10

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

30

Exemples 15 - Mesures de conductivités



La conductivité ionique du polymère préparé dans l'exemple 10 a été déterminée par spectroscopie 5 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).

10

Solvant	DMC	PC	CH_3CN
Conductivité (S/cm)	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$4,15 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$

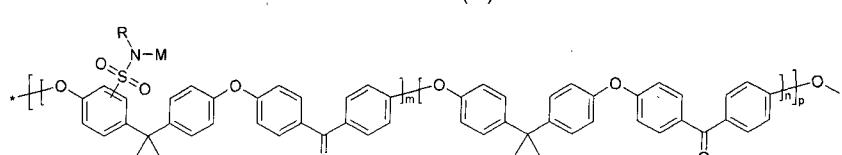
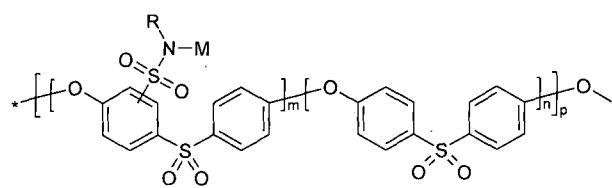
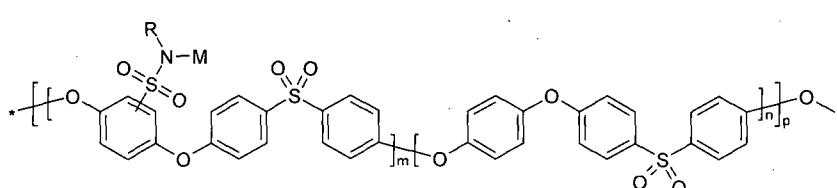
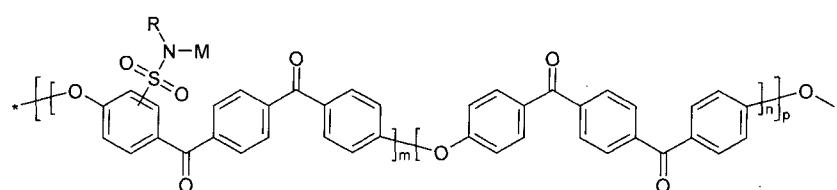
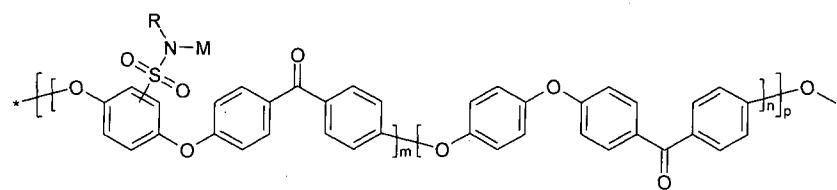
Figure 1 : conductivité du polymère décrit ci-dessus à 20 °C avec différents solvant

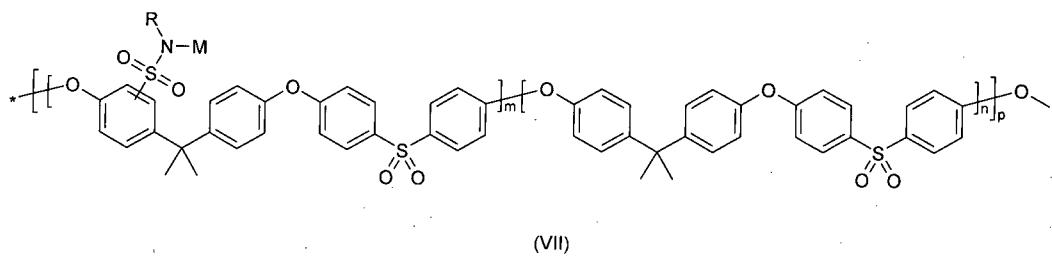
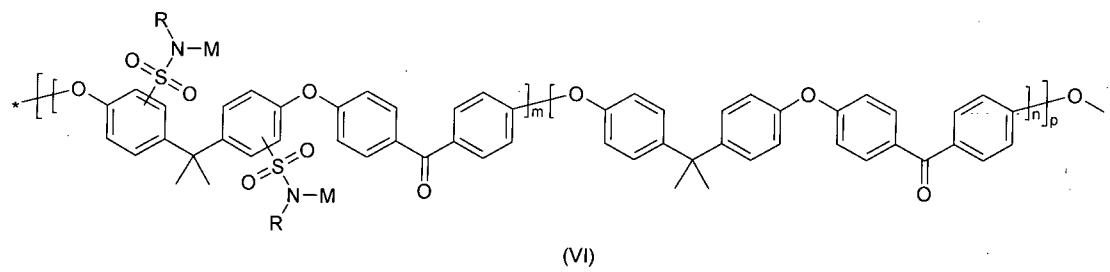
On peut remarquer qu'à température ambiante on obtient une conductivité de l'ordre de 10^{-6} S/cm. Les conductivités publiées dans le brevet FR 2979630 et la publication de D. Gigmes et coll. dans *Nature Materials*, 12, 452-457 (2013) sont du même ordre de grandeur, mais à 20 45 °C. On peut donc conclure qu'à température ambiante on obtient des conductivités très prometteuses.

REVENDICATIONS

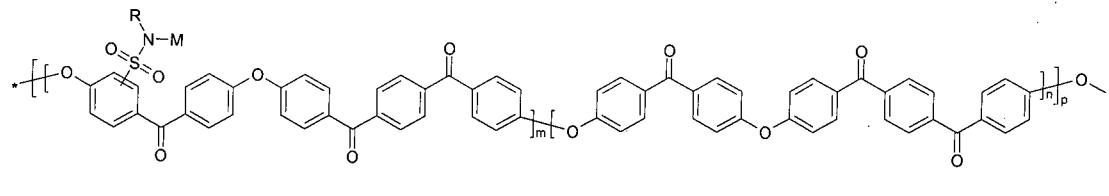
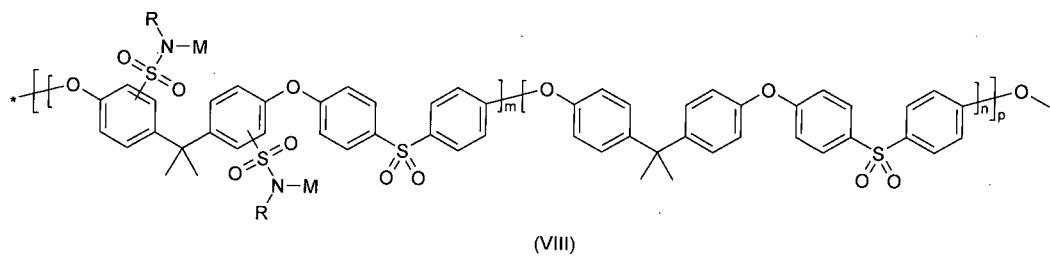
REVENDICATIONS

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

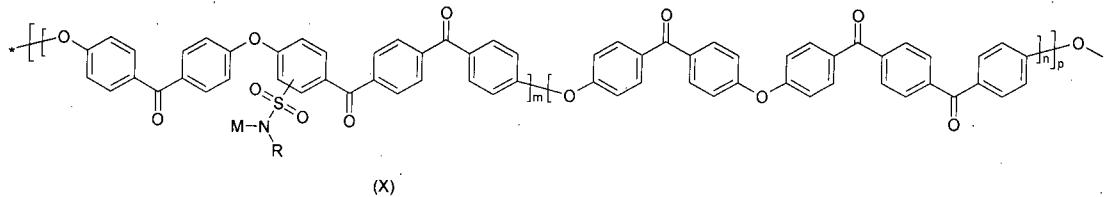


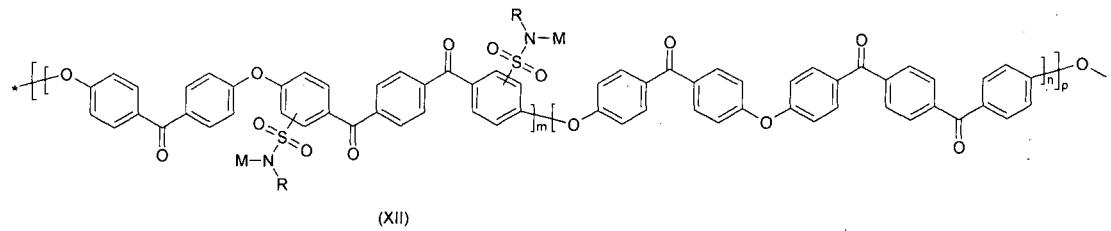
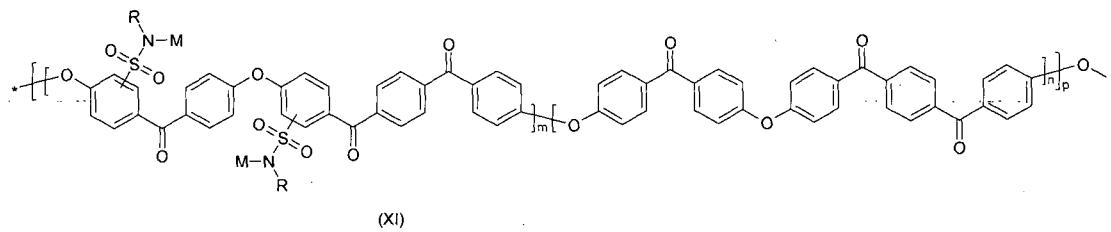


5

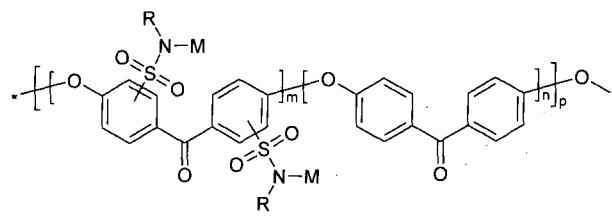
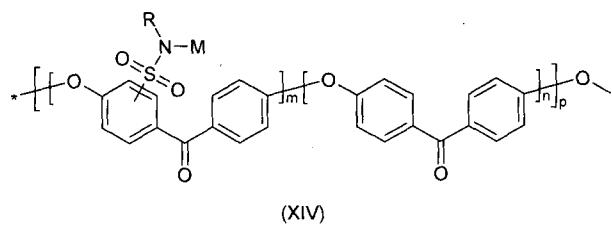
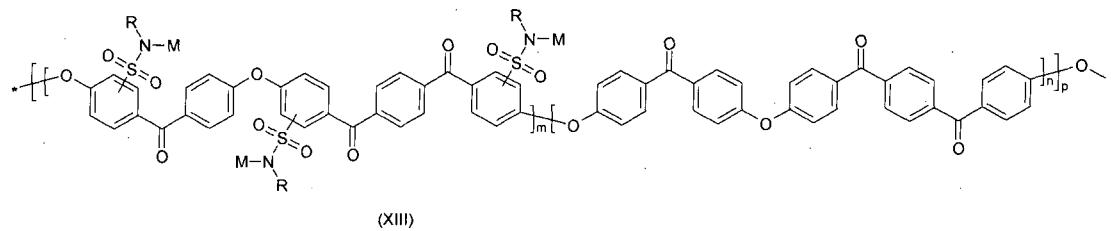


10





5



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 ;
 - un groupement aryle ou polyarylque éventuellement substitué par des chaînes alkyles, cycloalkyles, polyfluoro- ou perfluoroalkyles, par des fonctions nitriles, des fonctions alkylsulfonyles, par des atomes de fluor,
- 5 - 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%,
- 10 - 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%,
- 15 - p représente le nombre d'unités polymériques du 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,
- 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-(trifluorométhyl)éthyle ;
 - un groupe aryle de type phényle, tolyle, naphtyle, trifluorométhylphényle, bis(trifluorométhyl)phényle,

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

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

10 - n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant aucun motif oxoaryle ou dioxoaryle non 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 :

20 • 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;

25 • un groupe aryle de type phényle, tolyle, naphtyle, 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%.

- 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-
 15 hexanedécyldé, 1-octyldé, (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, le
 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 ;

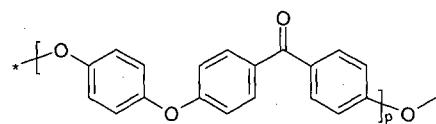
- m représente le pourcentage d'unités polymériques ayant un motif dioxoaryle fonctionnalisé par un sulfonamide, ce pourcentage variant entre 90 et 100% ;

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

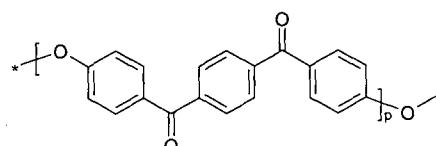
- p représente le nombre d'unité polymérique du polymère, P variant de 60 à 200.

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

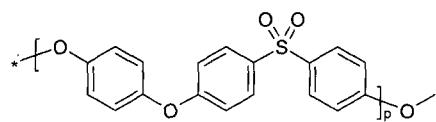
dans une première étape, on réalise la chlorosulfonation d'un polymère de formules XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII par un mélange d'acide 15 chlorosulfonique, de chlorure de thionyle et d'un formamide



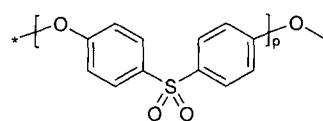
(XVI)



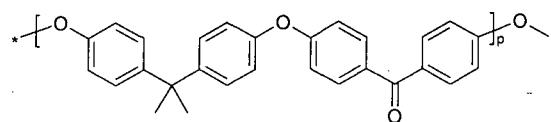
(XVII)



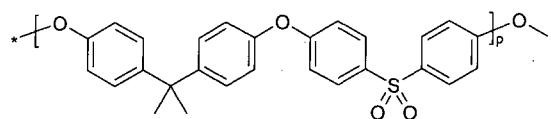
(XVIII)



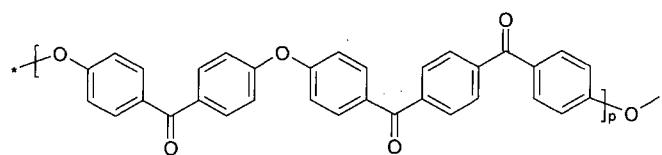
(XIX)



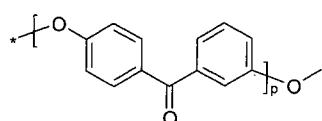
(XX)



(XXI)



(XXII)



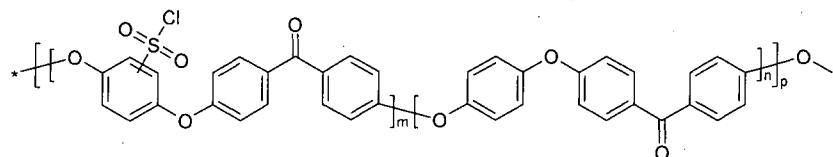
(XXIII)

dans lequel :

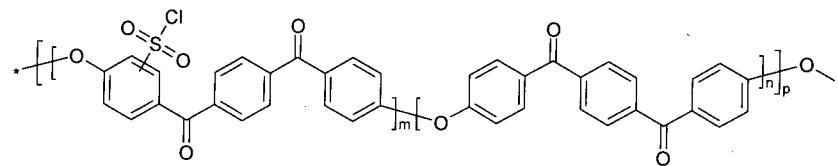
10 p représente le nombre d'unités polymériques du polymère, p variant de 40 à 300,

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

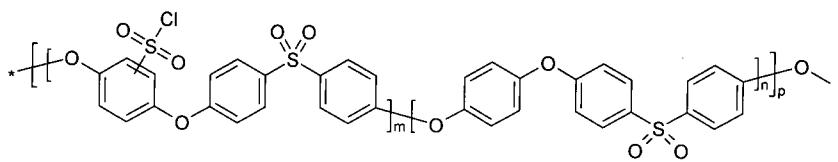
15



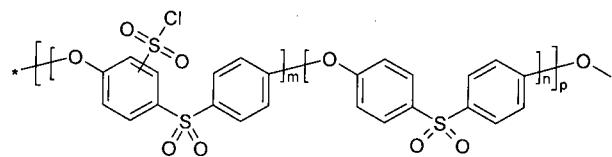
(XXIV)



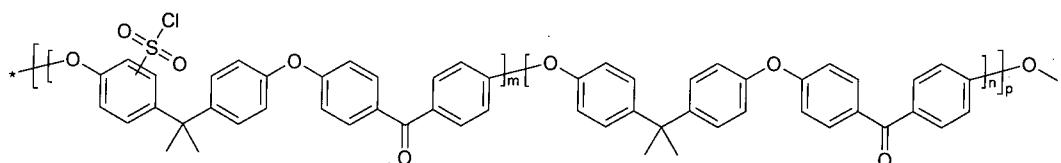
(XXV)



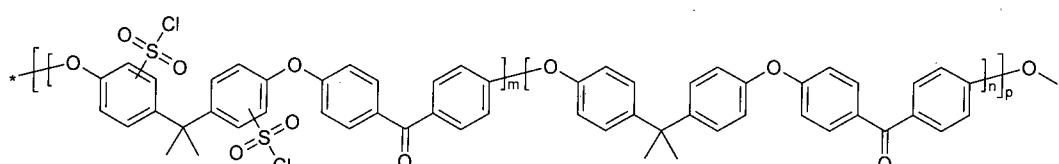
(XXVI)



(XXVII)

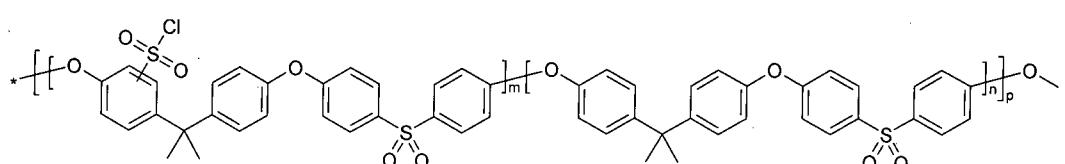


(XXVIII)

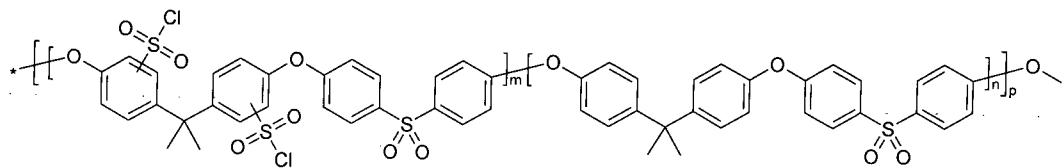


(XXIX)

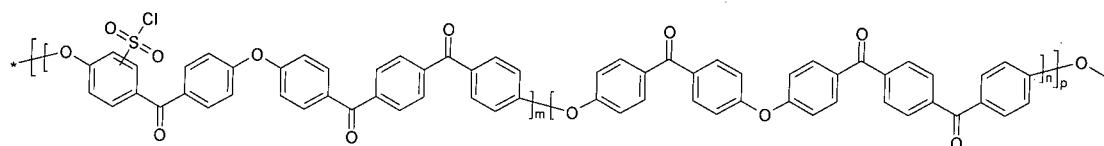
10



(XXX)

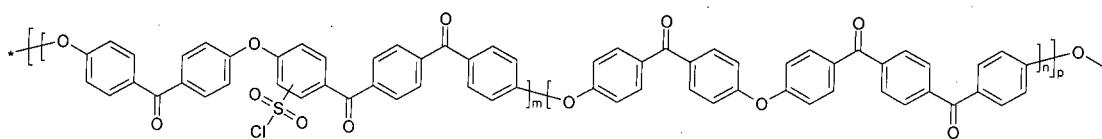


(XXXI)

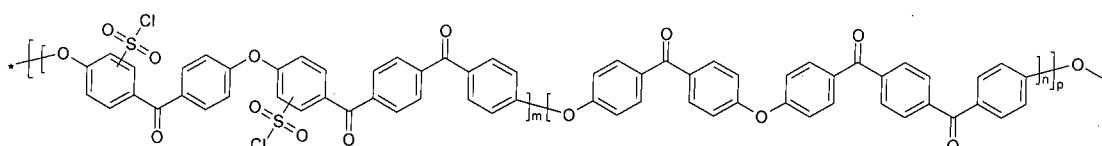


(XXXII)

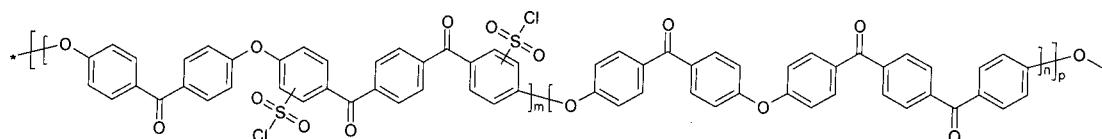
5



(XXXIII)

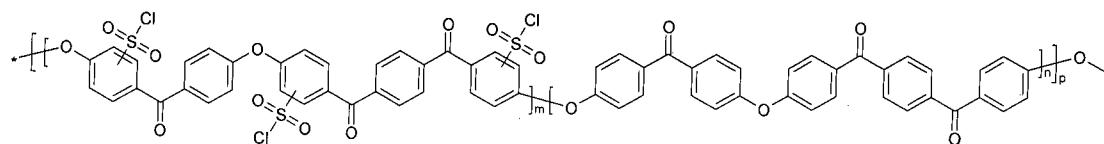


(XXXIV)

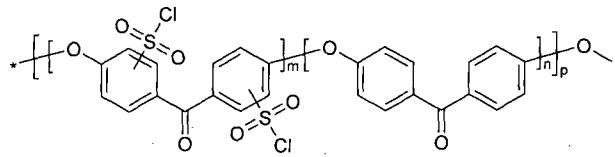
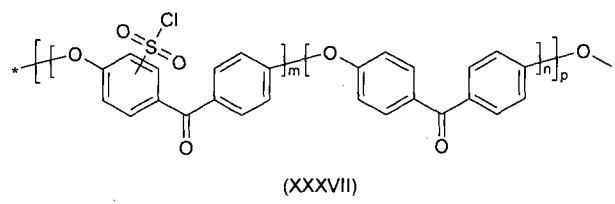


10

(XXXV)



(XXXVI)



(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%,

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

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 :

- 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 polyarylques 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% ;

15 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, 20 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 25 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%,

30 - 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-hexanedécylyl, 1-octyldécylyl, (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, trifluorométhylbenzyle, 4-trifluorométhylbenzyle, 2,5-diméthylbenzyle, 2-phényléthyle, 4-méthoxyphényle, 4-nbutylphényle, 4-t-butylphényle, 4-butoxyphényle, 2-fluoro-5-(trifluorométhyl)phényle, 4-éthylphényle, phénoxyéthyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, 4-méthoxyphenoxyéthyle, 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.

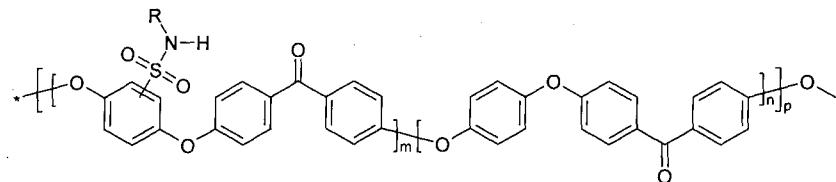
pour obtenir les polymères chlorosulfonés de formules XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII dans lesquelles :

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

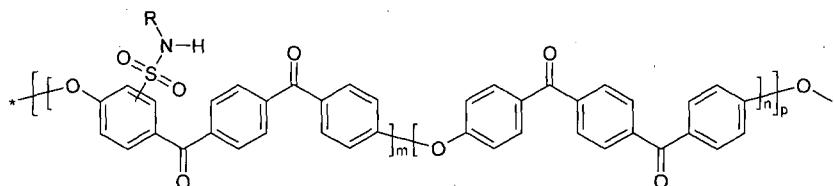
10 - n représente le pourcentage d'unités polymériques ayant motif dioxoaryle non fonctionnalisé par un groupement chlorosulfoné, ce pourcentage variant entre 0 et 50%,

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

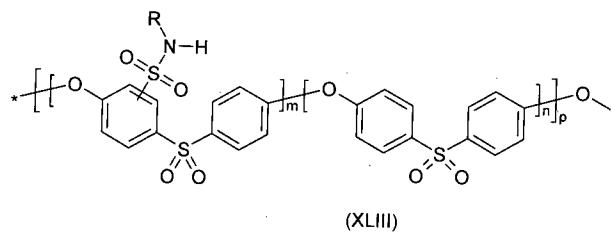
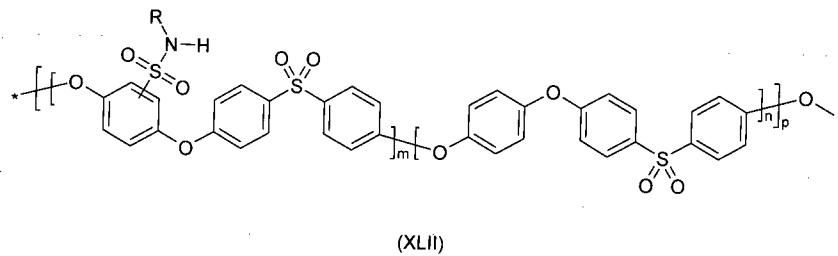
15 dans un deuxième temps, on fait réagir sur les polymères de formules XXIV, XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII en masse ou en solution l'amine de formule XXXIX pour obtenir les polymères de formules XL, XLI,
20 XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI,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



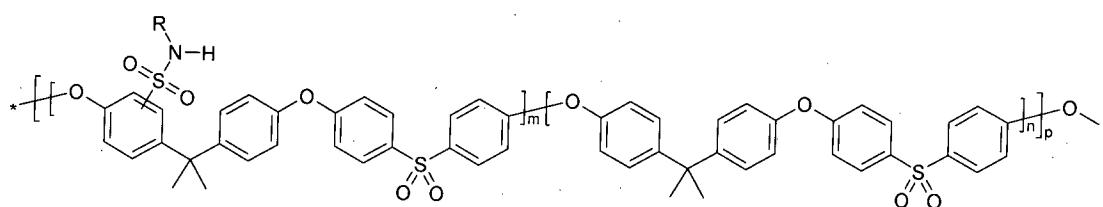
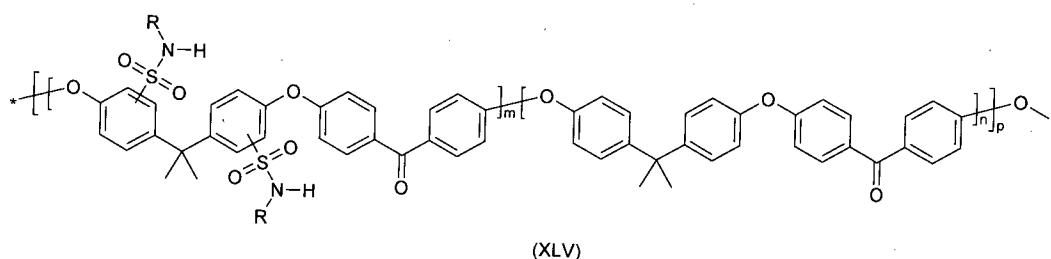
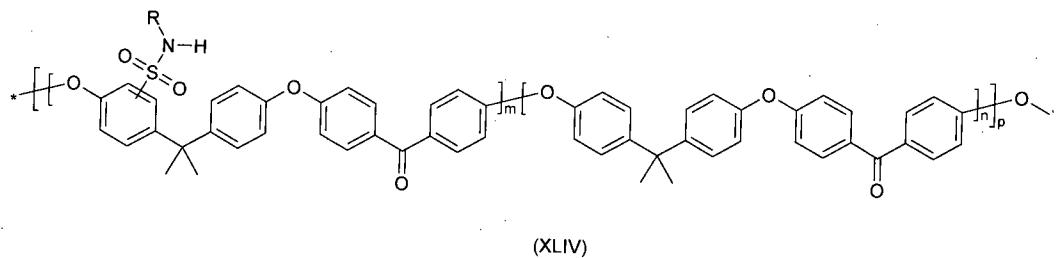
(XL)



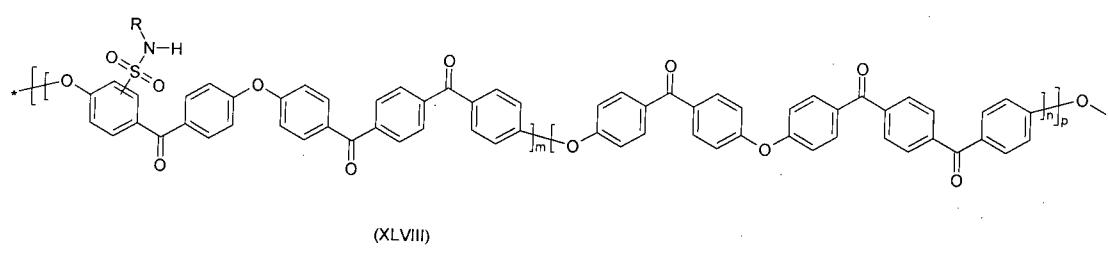
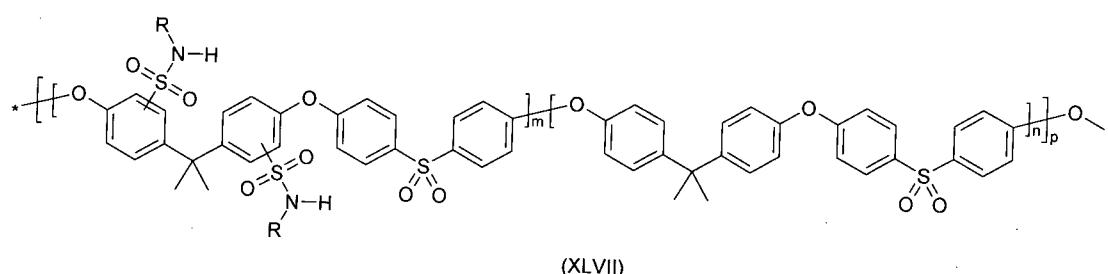
(XLI)



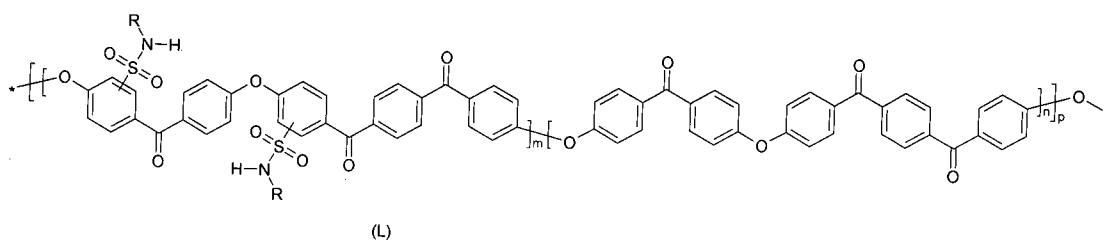
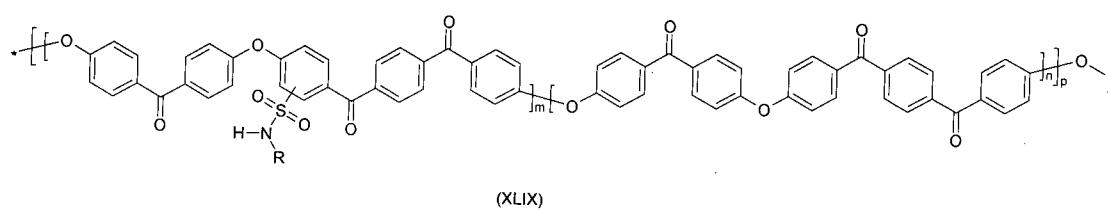
5



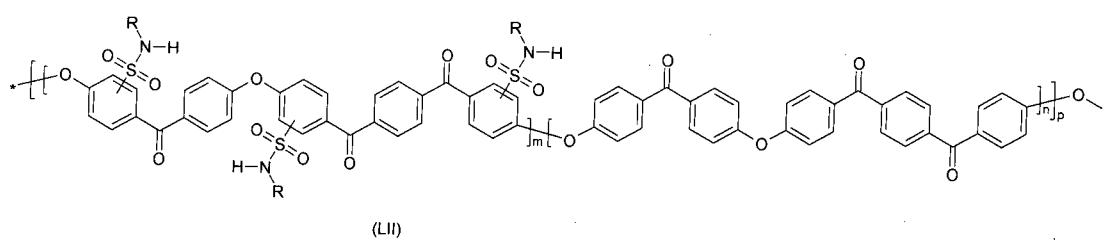
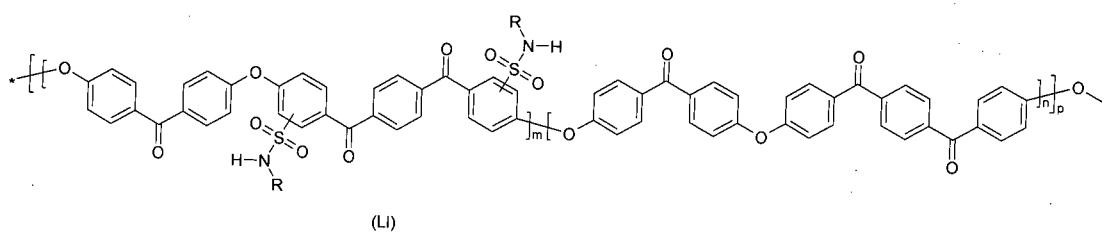
10

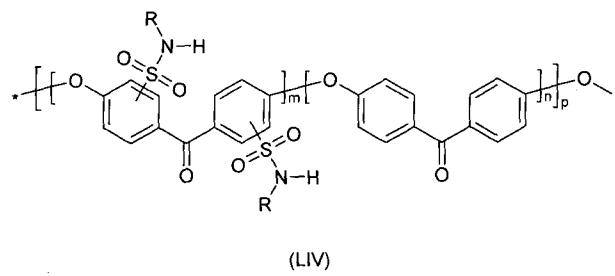
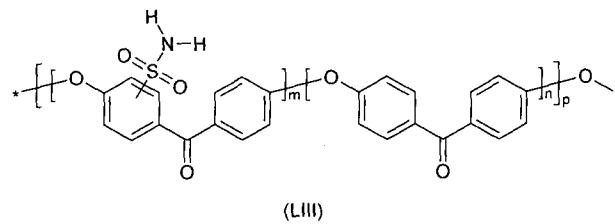


5



10





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%,

10 - 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%,

15 - 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.

20 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le groupement R 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 ;
- 5 • un groupement aryle ou polyarylques 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, 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- méthoxyphenoxyéthyle.

11. Procédé selon l'une des revendications 5 à 10,
5 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
10 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.

15 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 20 tertiobutylate de lithium, le tertiobutylate de sodium, l'hydrure de lithium, l'hydrure de sodium, le n-butyllithium, le n-butylsodium, le s-butyllithium, le diisopropylamidure de lithium, le tert-butyllithium, le méthyllithium le phényllithium, le phénysodium, le 25 benzyllithium, 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,
30 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 5 solvants.

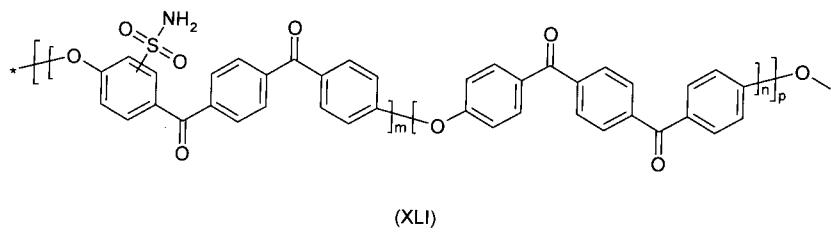
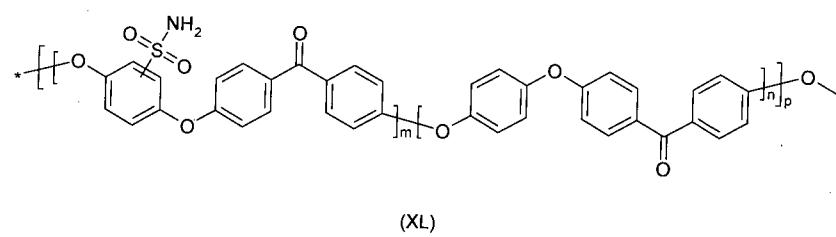
16. Procédé selon l'une des revendication 8 à 15, caractérisé en ce que la réaction d'amination des polymères chlorosulfonés de formules XXIV, XXV, XXVI, 10 XXVII, XXVIII, XIX, XXX, XXXI, XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII et XXXVIII pour former les polymères sulfonamides de formules XL, XLI, 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 15 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 20 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.

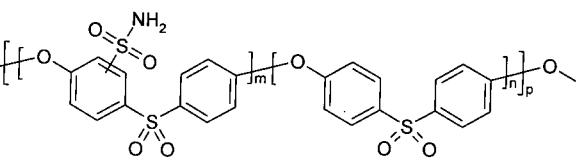
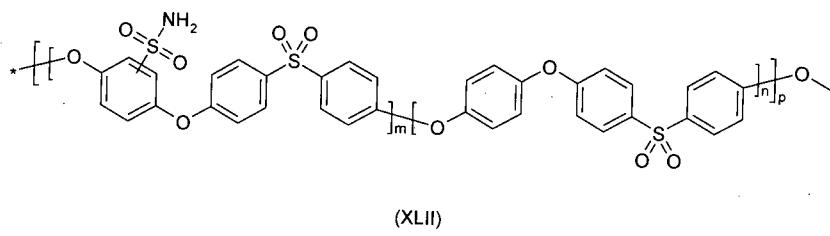
25 18. Procédé selon l'une des revendications 8 à 17, caractérisé en ce que la réaction de la base lithiée ou sodée avec les polymères XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII et LIV, est réalisée à une température comprise entre 0 et 80°C.

30

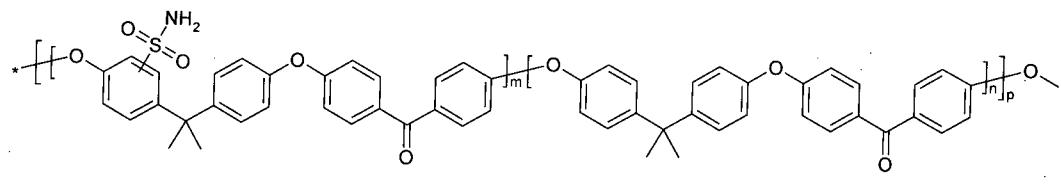
19. Polymères de formules XL, XLI, XLII, XLIII, XLIV, XLV, XLVI, XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI, LII, LIII et LIV

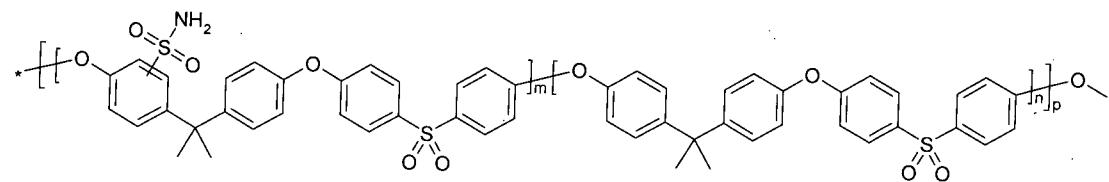


5

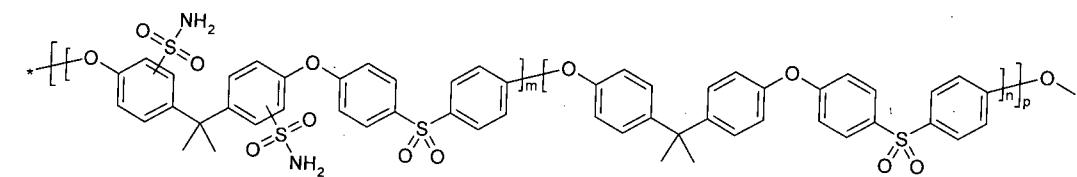


10

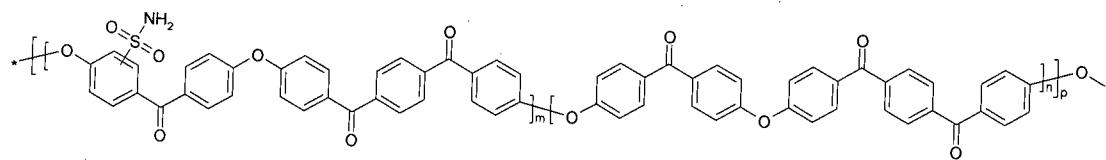




(XLVI)

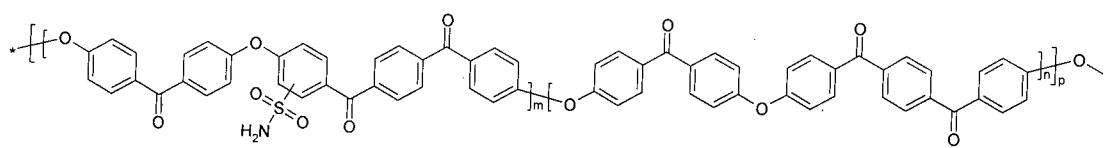


(XLVII)

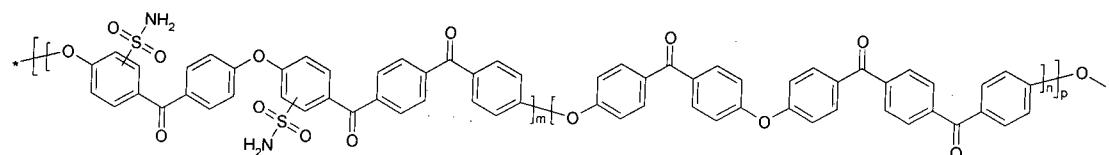


5

(XLVIII)



(XLIX)

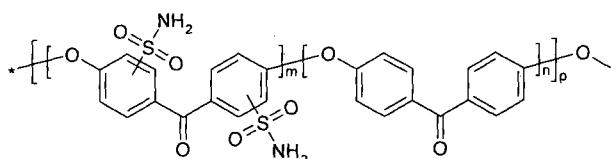
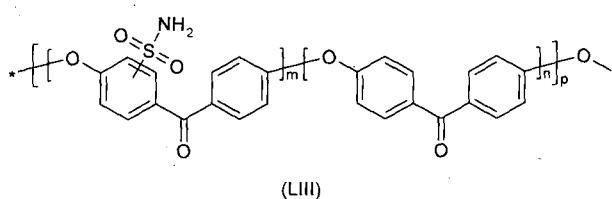
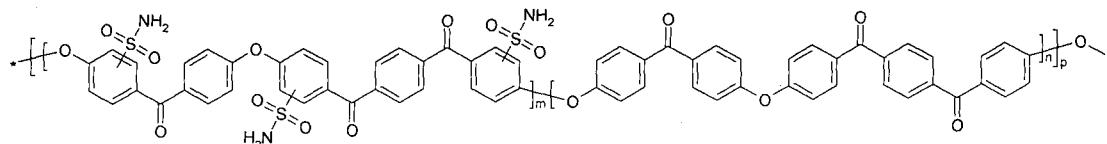


(L)

10



(LI)



(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%,

10 - 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%,

15 - 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

5 par une fonction sulfonamide, ce pourcentage variant entre 0 et 10%,

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

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 de 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 pour batteries, caractérisé en ce que l'on opère dans un milieu en l'absence de traces d'eau et d'humidité en solubilisant un des polymères selon l'une des revendications 1 à 4 dans un solvant anhydre, en 25 déposant 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 pour batteries, caractérisés en ce qu'ils comportent des films de polymères selon l'une des revendications 1 à 4, et en ce qu'ils présentent une 10 conductivité de l'ordre de 10^{-6} S/cm en milieu solvant et sans solvant.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/000153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV. C08G65/00 H01M10/052	C08G65/48 H01M8/02	C08L71/00	C08J5/22	H01B1/00
-------------------------------------	---------------------------	--------------------	-----------	----------	----------

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G C08L H01M C08J H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 979 630 A1 (UNIV PROVENCE AIX MARSEILLE I [FR]) 8 March 2013 (2013-03-08) page 1, line 1 - page 12, line 21; claims 1-20; examples -----	1-28
Y	WO 99/61141 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 2 December 1999 (1999-12-02) page 1, line 5 - page 10, line 17; claims 1-16; examples -----	1-28
Y	EP 0 574 791 A2 (HOECHST AG [DE] AVENTIS RES & TECH GMBH & CO [DE]) 22 December 1993 (1993-12-22) page 2, line 1 - page 11, line 53; claims 1-19; examples ----- -/-	1-28



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

4 November 2015

11/11/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No
PCT/FR2015/000153

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002 324559 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 8 November 2002 (2002-11-08) paragraph [0001] - paragraph [0158]; claims 1-17; examples -----	1-28
2		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/000153

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
FR 2979630	A1	08-03-2013	CA	2846267 A1		14-03-2013
			CN	103874724 A		18-06-2014
			EP	2753656 A1		16-07-2014
			FR	2979630 A1		08-03-2013
			JP	2014529863 A		13-11-2014
			KR	20140061501 A		21-05-2014
			US	2014272600 A1		18-09-2014
			WO	2013034848 A1		14-03-2013
<hr/>						
WO 9961141	A1	02-12-1999	AU	2564599 A		13-12-1999
			CA	2331720 A1		02-12-1999
			CN	1301191 A		27-06-2001
			EP	1077758 A1		28-02-2001
			JP	4718010 B2		06-07-2011
			JP	2002516348 A		04-06-2002
			US	6090895 A		18-07-2000
			WO	9961141 A1		02-12-1999
<hr/>						
EP 0574791	A2	22-12-1993	CA	2098238 A1		14-12-1993
			EP	0574791 A2		22-12-1993
			JP	3342106 B2		05-11-2002
			JP	3594940 B2		02-12-2004
			JP	3645851 B2		11-05-2005
			JP	H0693114 A		05-04-1994
			JP	2002220458 A		09-08-2002
			JP	2003086023 A		20-03-2003
			SG	73410 A1		20-06-2000
			TW	250485 B		01-07-1995
			US	5438082 A		01-08-1995
			US	5561202 A		01-10-1996
			US	5741408 A		21-04-1998
			US	6214488 B1		10-04-2001
<hr/>						
JP 2002324559	A	08-11-2002	JP	3630306 B2		16-03-2005
			JP	2002324559 A		08-11-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/000153

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C08G65/00 C08G65/48 C08L71/00 C08J5/22 H01B1/00
H01M10/052 H01M8/02

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C08G C08L H01M C08J H01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 979 630 A1 (UNIV PROVENCE AIX MARSEILLE I [FR]) 8 mars 2013 (2013-03-08) page 1, ligne 1 - page 12, ligne 21; revendications 1-20; exemples -----	1-28
Y	WO 99/61141 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 2 décembre 1999 (1999-12-02) page 1, ligne 5 - page 10, ligne 17; revendications 1-16; exemples -----	1-28
Y	EP 0 574 791 A2 (HOECHST AG [DE] AVENTIS RES & TECH GMBH & CO [DE]) 22 décembre 1993 (1993-12-22) page 2, ligne 1 - page 11, ligne 53; revendications 1-19; exemples ----- -/-	1-28

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 novembre 2015

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/11/2015

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040,

Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kiebooms, Rafaël

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/000153

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	JP 2002 324559 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 8 novembre 2002 (2002-11-08) alinéa [0001] - alinéa [0158]; revendications 1-17; exemples -----	1-28
2		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/000153

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2979630	A1 08-03-2013	CA 2846267 A1 CN 103874724 A EP 2753656 A1 FR 2979630 A1 JP 2014529863 A KR 20140061501 A US 2014272600 A1 WO 2013034848 A1	14-03-2013 18-06-2014 16-07-2014 08-03-2013 13-11-2014 21-05-2014 18-09-2014 14-03-2013
W0 9961141	A1 02-12-1999	AU 2564599 A CA 2331720 A1 CN 1301191 A EP 1077758 A1 JP 4718010 B2 JP 2002516348 A US 6090895 A WO 9961141 A1	13-12-1999 02-12-1999 27-06-2001 28-02-2001 06-07-2011 04-06-2002 18-07-2000 02-12-1999
EP 0574791	A2 22-12-1993	CA 2098238 A1 EP 0574791 A2 JP 3342106 B2 JP 3594940 B2 JP 3645851 B2 JP H0693114 A JP 2002220458 A JP 2003086023 A SG 73410 A1 TW 250485 B US 5438082 A US 5561202 A US 5741408 A US 6214488 B1	14-12-1993 22-12-1993 05-11-2002 02-12-2004 11-05-2005 05-04-1994 09-08-2002 20-03-2003 20-06-2000 01-07-1995 01-08-1995 01-10-1996 21-04-1998 10-04-2001
JP 2002324559	A 08-11-2002	JP 3630306 B2 JP 2002324559 A	16-03-2005 08-11-2002