

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2018-528992
(P2018-528992A)

(43) 公表日 平成30年10月4日 (2018. 10. 4)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 65/34 (2006. 01)	C O 8 G 65/34	4 J 0 0 5
H O 1 M 10/0568 (2010. 01)	H O 1 M 10/0568	5 E 0 7 8
H O 1 M 4/62 (2006. 01)	H O 1 M 4/62 Z	5 G 3 0 1
H O 1 B 1/06 (2006. 01)	H O 1 B 1/06 A	5 H 0 2 9
H O 1 G 11/56 (2013. 01)	H O 1 G 11/56	5 H 0 5 0
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 63 頁)		

(21) 出願番号 特願2018-502702 (P2018-502702)	(71) 出願人 514255523 サントレ ナティオナル ド ラ ルシェ ルシェ シアンティフィク フランス国, エフー 7 5 0 1 6 パリ, リ ュ ミシエルーアンジュ, 3
(86) (22) 出願日 平成28年7月21日 (2016. 7. 21)	(71) 出願人 515353394 インスティテュト ポリテクニク ド グルノーブル フランス国, エフー 3 8 0 3 1 グルノー ブル, アヴェニュー フェリックス ヴィア レ, 4 6
(85) 翻訳文提出日 平成30年3月16日 (2018. 3. 16)	(74) 代理人 110001416 特許業務法人 信栄特許事務所
(86) 国際出願番号 PCT/FR2016/051905	
(87) 国際公開番号 W02017/013375	
(87) 国際公開日 平成29年1月26日 (2017. 1. 26)	
(31) 優先権主張番号 1556967	
(32) 優先日 平成27年7月22日 (2015. 7. 22)	
(33) 優先権主張国 フランス (FR)	
最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 イオン性ジフルオロモノマーから単極性カチオン伝導性アイオノマーを調製するためのプロセス

(57) 【要約】
本発明は、フッ素含有イオン性モノマーから単極性のカチオン伝導性のアイオノマーを調製するためのプロセス、前記の単極性のカチオン伝導性のアイオノマー、それらの使用、前記の単極性のカチオン伝導性のアイオノマーの少なくとも1つを含む電解質組成物、および特に電解質として単極性のカチオン伝導性の前記アイオノマーの少なくとも1つを含む電気化学デバイスに関する。

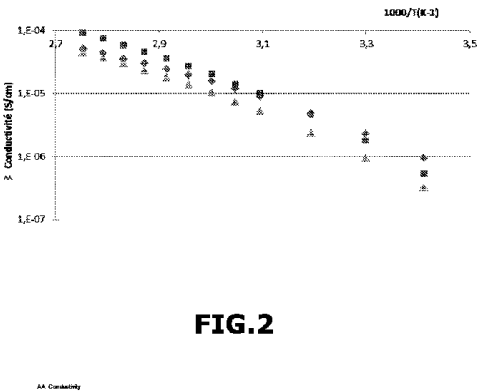


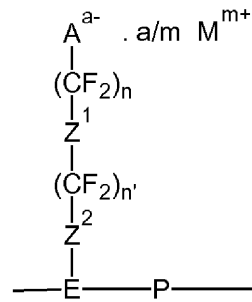
FIG.2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも下の式 (I I) に対応する繰り返し単位 U P を含むアイオノマーを調製するためのプロセスであって、

【化 1】



(II)

式中、

— M は、価数 m のアルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、遷移金属カチオン、貧金属カチオン、アンモニウム、スルホニウム、またはホスホニウムであり、 $1 \leq m \leq 3$ 、m は整数であり、

— A^{a-} は、スルホネートアニオン、式 $\text{---SO}_2\text{---N}^-\text{---SO}_2\text{R}$ のスルホンイミドアニオン、少なくとも 2 つの負電荷を持つスルホンイミドアニオンに由来するアニオン、および式 $\text{---SO}_2\text{---C}^-\text{---R}'\text{R}''$ のカルバニオンから選ばれるアニオンであり、 $1 \leq a \leq 3$ 、a は整数であり、

* R は、フッ素原子；1 つから 10 個の炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのアルキル基；1 つから 10 個の炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのアルコキシ基；電子求引性基 X^2 によって任意に置換されるフェノキシ基；1 つから 10 個の炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのジアルキルエーテル基；チオシアネート基；任意に置換されるフェニル基；ニトリル基；式 $\text{---NR}^1\text{R}^2$ のアミノ基（式中、 R^1 および R^2 は互いから独立して次の基から選ばれる：1 つから 5 つの炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのアルキル基、1 つから 5 つの炭素原子を含有し電子求引性基 X^3 を持つアルキル基、1 つから 5 つの炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのジアルキルエーテル基、および電子求引性基 X^4 ）；3 つから 6 つの炭素原子を含有する飽和ヘテロ環および 4 つから 6 つの炭素原子を含有する不飽和ヘテロ環から選ばれる基 ---NR^3 ；式 ---NH---CO---R^4 もしくは $\text{---N(CH}_3\text{)---CO---R}^4$ のアミド基（式中、 R^4 は 1 つから 3 つの炭素原子を含有するアルキル基である）；式 $\text{---NH---SO}_2\text{---R}^5$ もしくは $\text{---N(CH}_3\text{)---SO}_2\text{---R}^5$ のスルホンアミド基（式中、 R^5 は 1 つから 3 つの炭素原子を含有するアルキル基である）；式 $\text{---NH---CO}_2\text{---R}^6$ もしくは $\text{---N(CH}_3\text{)---CO}_2\text{---R}^6$ のウレタン基（式中、 R^6 は 1 つから 3 つの炭素原子を含有するアルキル基である）；式 ---NH---C N もしくは $\text{---N(R}^7\text{)---CN}$ のシアナミド基（式中、 R^7 は 1 つから 3 つの炭素原子を含有するアルキル基である）；ジシアナミド基 ---N(CN)_2 ；トリシアノメチル基 ---C(CN)_3 ；または式 ---CH(CN)_2 もしくは $\text{---CR}^8\text{(CN)}_2$ のジシアノメチレン基（式中、 R^8 は 1 つから 3 つの炭素原子を含有するアルキル基である）を表し、

* R' および R'' は互いから独立して次の一価基から選ばれ：フッ素原子；チオシアネート基；ニトリル基；ニトロ基；式 $R^9\text{NO---}$ のニトロソ基（式中、 R^9 は 1 つから 3 つの炭素原子を含有するアルキル基である）；式 ---COR^{10} のカルボニル基（式中、 R^{10} は 1 つから 5 つの炭素原子を含有するペルフルオロアルキル基である）；式 ---SOR^{11} のスルホキシド基（式中、 R^{11} は、1 つから 5 つの炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのアルキル基、または 1 つから 5 つの炭素原子を含有する任

10

20

30

40

50

意にフルオロもしくはペルフルオロのジアルキルエーテル基である) ; 式 $-\text{SO}_2\text{R}^{12}$ のスルホニル基 (式中、 R^{12} は、フッ素原子、チオシアネート基、ニトリル基、1つから5つの炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのアルコキシ基、1つから5つの炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのアルキル基、または1つから5つの炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのジアルキルエーテル基である) ; 式 $-\text{COOR}^{13}$ のカルボン酸エステル基 (式中、 R^{13} は1つから5つの炭素原子を含有するアルキル基である) ; 式 $-\text{CONHR}^{14}$ のアミド基 (式中、 R^{14} は1つから5つの炭素原子を含有するアルキル基である) ; 式 $-\text{CONR}^{14}\text{R}^{15}$ のアミド基 (式中、 R^{14} および R^{15} は互いから独立して選ばれ、 R^{15} は1つから5つの炭素原子を含有するアルキル基である) ; 任意に置換されるフェニル基 ; または任意に置換されるフェノキシ基、あるいは

* R' および R'' は二価基であり、その結果、もたらされるカルバニオンラジカル $-\text{C}^--\text{R}'\text{R}''$ は5つから6つの炭素原子と任意に1つ以上のヘテロ原子OまたはNを含む芳香族環を形成し、前記芳香族環は1つ以上のニトリル基によって任意に置換され、

- $1 \leq n \leq 4$ 、 n は整数であり、
- $0 \leq n' \leq 2$ 、 n' は整数であり、
- Z^1 は、単結合、酸素原子、硫黄原子、基 $-\text{S}=\text{O}$ 、基 $-\text{S}(=\text{O})_2$ 、および官能基 $(\text{CF}_2)_n$ または $(\text{CF}_2)_{n'}$ の1つに対して相対的にオルト位において任意に置換されるフェニル基から選ばれ、

- Z^2 は単結合、酸素原子、硫黄原子、基 $-\text{S}=\text{O}$ 、基 $-\text{S}(=\text{O})_2$ 、および基 $-\text{C}=\text{O}$ から選ばれ、 $n' = 0$ のときに Z^2 は単結合であることが理解され、

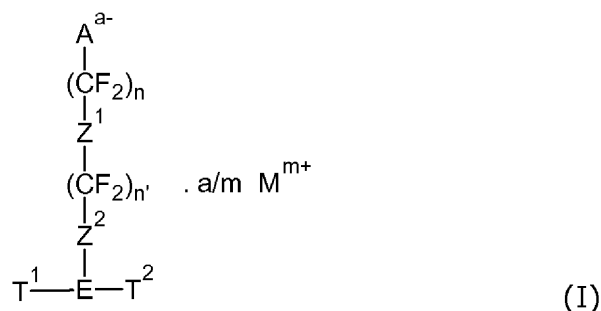
- E は5つから20個の炭素原子を含む芳香族基であり、 E は1つから3つの芳香族環を含むことが理解され、

- P はアルキレンオキシドポリマー鎖であり、

前記プロセスは、それが、塩基性媒体中における少なくとも1つのアルキレンオキシドポリマー P^1 との少なくとも1つのイオン性ジフルオロモノマー (I) の重縮合という少なくとも1つのステップa) を含むことを特徴とし、

前記イオン性ジフルオロモノマーは下の式 (I) に対応し、

【化2】



式中、

- A 、 n 、 n' 、 Z^1 、 Z^2 、 E 、 m 、 a 、および M は上で定義されている通りであり、

- T^1 および T^2 はフッ素原子である、

プロセス。

【請求項2】

請求項1に記載のプロセスであって、

ステップa) に用いられるアルキレンオキシドポリマー P^1 が、次式を有するポリマーから選ばれることを特徴とする、プロセス：

10

20

30

40

50

* $\text{H}-[\text{O}-(\text{CH}_2)_x]_y-\text{OH}$ (式中、 $2 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 50$)、
 * $\text{H}-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}^{1\ 8}]_y-\text{OH}$ (式中、 $\text{R}^{1\ 8}$ は1つから8つの炭素原子を含有するアルキル基または1つから8つの炭素原子を含有するアルコキシ基であり、 $1 \leq y \leq 50$)、

* $\text{H}-[\text{O}-(\text{CH}_2)_{x\ i}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CHR}^{1\ 9})_{x\ i\ i}]_y-\text{OH}$ (式中、 $1 \leq x\ i \leq 4$ 、 $1 \leq x\ i\ i \leq 2$ 、 $\text{R}^{1\ 9}$ は水素原子、または1つから8つの炭素原子を含有するアルキル基であり、 $1 \leq y \leq 50$)、

* $\text{NH}_2-\text{CHR}^{2\ 0}-\text{CH}_2-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}^{2\ 0}]_y-\text{NH}_2$ (式中、 $\text{R}^{2\ 0}$ は1つから8つの炭素原子を含有するアルキル基であり、 $1 \leq y \leq 50$)、および

* $\text{NH}_2-\text{CHR}^{2\ 1}-\text{CH}_2-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_y-\text{CH}_2-\text{CHR}^{2\ 1}-\text{NH}_2$ (式中、 $\text{R}^{2\ 1}$ は1つから8つの炭素原子を含有するアルキル基であり、 $1 \leq y \leq 50$)。

【請求項3】

請求項1または2に記載のプロセスであって、

それが、ステップa)の後に、アイオノマーを、前記アイオノマーと重縮合する能力がある少なくとも2つの官能基 F^1 と任意に少なくとも1つの後重合可能官能基 F^2 とを含む化合物Gとの接触下に置く少なくとも1つのステップb)をもまた含むことを特徴とする、プロセス。

【請求項4】

請求項3に記載のプロセスであって、

化合物Gが後重合可能官能基 F^2 を含み、プロセスが、ステップb)の帰結として得られるアイオノマーの後重合のステップc)をもまた含むことを特徴とする、プロセス。

【請求項5】

請求項1または2に記載のプロセスであって、

それが、ステップa)の後に、アイオノマーを、前記アイオノマーと縮合する能力がある官能基 F^1 と任意に少なくとも1つの後重合可能官能基 F^2 とを含む化合物Hとの接触下に置く少なくとも1つのステップd)をもまた含むことを特徴とする、プロセス。

【請求項6】

請求項1または2に記載のプロセスであって、

それが、ステップa)の後に、アイオノマーを、ラジカルまたはイオン重合に従って前記アイオノマーと反応する能力がある化合物Jとの接触下に置く少なくとも1つのステップf)をもまた含むことを特徴とする、プロセス。

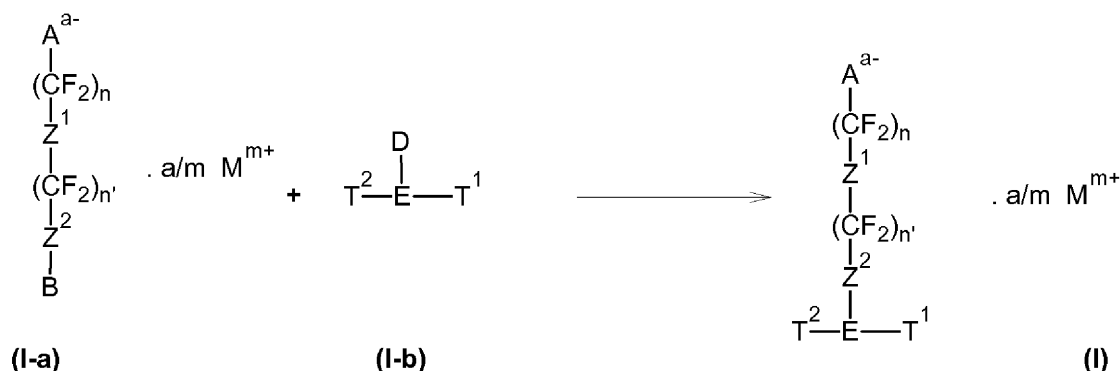
【請求項7】

請求項1～6のいずれか一項に記載のプロセスであって、

イオン性ジフルオロモノマー (I) が、

次の反応スキームに従って化合物 (I-a) を化合物 (I-b) と反応させる少なくとも1つのステップi)、

【化3】



10

20

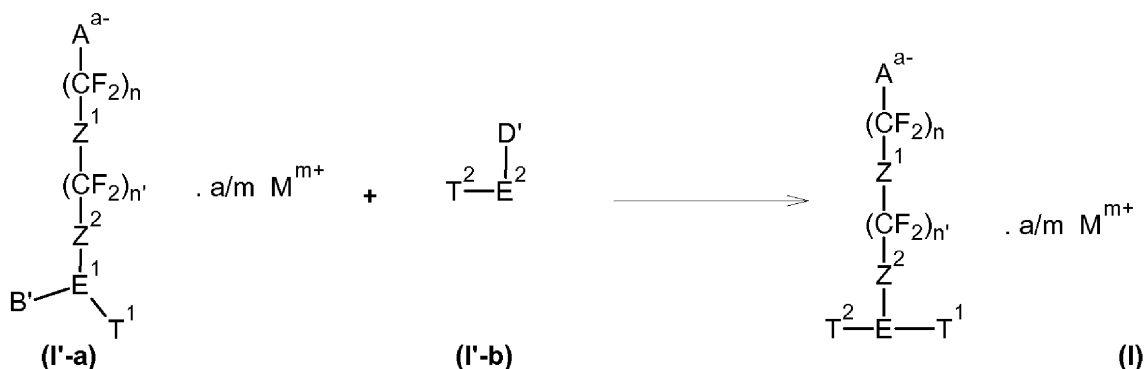
30

40

50

または、次の反応スキームに従って化合物（I' - a）を化合物（I' - b）と反応させる少なくとも1つのステップ i'）、

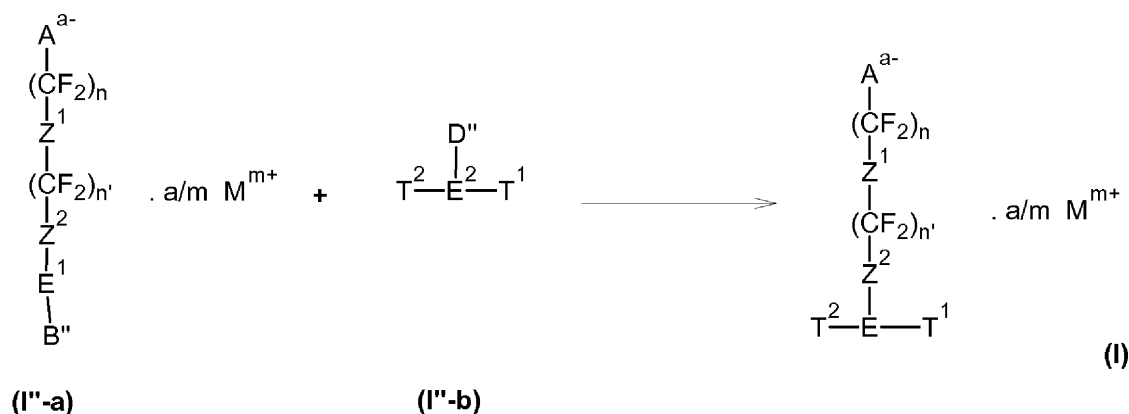
【化4】



10

または、次の反応スキームに従って化合物（I'' - a）を化合物（I'' - b）と反応させる少なくとも1つのステップ i''）、

【化5】



20

30

を含むプロセスに従って調製され、

Z¹、Z²、n、n'、T¹、T²、E、A、a、m、およびMは本発明において定義される通りであり、

基BおよびD、基B'およびD'、ならびに基B''およびD''は互いに反応することができるように適切に選ばれ、E¹およびE²は芳香族基Eを形成することができるように適切に選ばれる、

ことを特徴とする、プロセス。

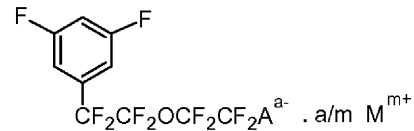
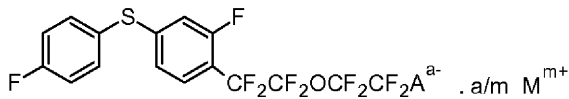
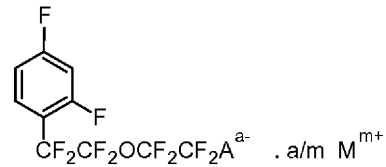
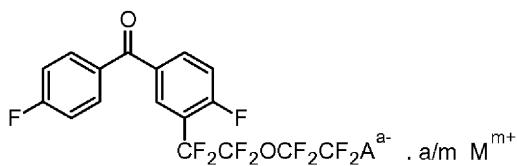
【請求項8】

請求項1～7のいずれか一項に記載のプロセスであって、

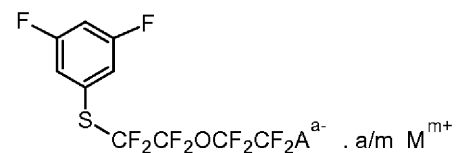
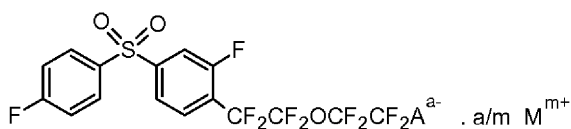
イオン性ジフルオロモノマー（I）が次式のいずれか1つに対応することを特徴とし、

40

【化 6】



10



20

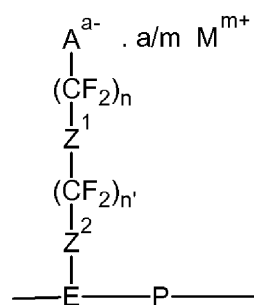
式中、M、A、a、およびmは請求項1において定義される通りである、プロセス。

【請求項 9】

アイオノマーであって、

それが請求項1～8のいずれか一項に定義されているプロセスに従って得られることと、それが下の式 (I I) に対応する少なくとも繰り返し単位UPを含むこととを特徴とし、

【化 7】



(III)

30

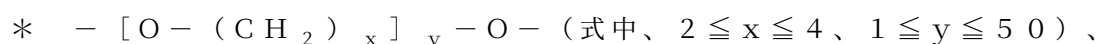
40

式中、A、n、n'、Z¹、Z²、E、m、a、およびMは請求項1～8のいずれか一項に定義される通りであり、Pはアルキレンオキシドポリマー鎖である、アイオノマー。

【請求項 10】

請求項9に記載のアイオノマーであって、

アルキレンオキシドポリマー鎖が次式のいずれか1つに対応することを特徴とする、アイオノマー：



$\ast - [\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CHR}^{1-8}]_y - \text{O} - (\text{式中、R}^{1-8} \text{は1つから8つの炭素原子を含むアルキル基もしくは1つから8つの炭素原子を含むアルコキシ基であり}$

50

、 $1 \leq y \leq 50$ ）、

* $-\left[\text{O}-\left(\text{CH}_2\right)_{x_i}-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CHR}^{19}\right)_{x_{ii}}\right]_y-\text{O}-$ （式中、 $1 \leq x_i \leq 4$ 、 $1 \leq x_{ii} \leq 2$ 、 R^{19} は水素原子、もしくは1つから8つの炭素原子を含有するアルキル基、 $1 \leq y \leq 50$ ）、

* $-\text{NH}-\text{CHR}^{20}-\text{CH}_2-\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}^{20}\right]_y-\text{NH}-$ （式中、 R^{20} は1つから8つの炭素原子を含有するアルキル基であり、 $1 \leq y \leq 50$ ）、または

* $-\text{NH}-\text{CHR}^{21}-\text{CH}_2-\text{O}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right]_y-\text{CH}_2-\text{CHR}^{21}-\text{NH}_2$ （式中、 R^{21} は1つから8つの炭素原子を含有するアルキル基であり、 $1 \leq y \leq 50$ ）。

【請求項11】

10

請求項9または10に記載のアイオノマーであって、

芳香族基Eが5つから15個の炭素原子を含むことを特徴とする、アイオノマー。

【請求項12】

請求項9～11のいずれか一項に記載のアイオノマーであって、

芳香族基Eがフェニル基、ベンゾフェノン基、ジフェニルスルフィド基、およびジフェニルスルホン基から選ばれることを特徴とする、アイオノマー。

【請求項13】

請求項9～12のいずれか一項に記載のアイオノマーであって、

Mがアルカリ金属のカチオンまたはアルカリ土類金属のカチオンであることを特徴とする、アイオノマー。

20

【請求項14】

請求項9～13のいずれか一項に記載のアイオノマーであって、

次の条件の1つ以上が当てはまることを特徴とするアイオノマー：

* $n = n' = 2$ 、

* Z^1 が酸素原子であり、

* Z^2 が硫黄原子または単結合である。

【請求項15】

電解質組成物であって、

それが、請求項1～8のいずれか一項に定義または請求項9～14のいずれか一項に定義されるプロセスに従って得られる少なくとも1つのアイオノマーを含むことを特徴とする、電解質組成物。

30

【請求項16】

請求項15に記載の電解質組成物であって、

それが1つ以上の有機溶媒をもまた含むことを特徴とする、電解質組成物。

【請求項17】

請求項15または16に記載の電解質組成物であって、

それが、無機フィラー、アルカリ金属塩、有機フィラー、錯化剤、難燃剤、およびその混合物から選ばれる1つ以上の添加剤をもまた含むことを特徴とする、電解質組成物。

【請求項18】

請求項15に記載の電解質組成物であって、

それが専ら前記アイオノマーからなることを特徴とする、電解質組成物。

40

【請求項19】

電気化学デバイスのための電解質の製造のための、請求項1～8のいずれか一項に定義または請求項9～14のいずれか一項に定義されるプロセスに従って得られるアイオノマーの使用。

【請求項20】

イオン液体としての、請求項1～8のいずれか一項に定義または請求項9～14のいずれか一項に定義されるプロセスに従って得られるアイオノマーの使用。

【請求項21】

コンポジット電極の構成要素としての、請求項1～8のいずれか一項に定義または請求

50

項 9 ～ 14 のいずれか一項に定義されるプロセスに従って得られるアイオノマーの使用。

【請求項 22】

電解質組成物によって分離された少なくとも 1 つの負電極と少なくとも 1 つの正電極とを含む電気化学デバイスであって、

電解質組成物が請求項 15 ～ 18 のいずれか一項に定義されている通りであることを特徴とする、電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン性フルオロモノマーから単極性カチオン伝導性アイオノマーを調製するためのプロセス、前記の単極性カチオン伝導性アイオノマー、その使用、前記の単極性カチオン伝導性アイオノマーの少なくとも 1 つを含む電解質組成物、および特に電解質として前記単極性カチオン伝導性アイオノマーの少なくとも 1 つを含む電気化学デバイスに関する。

10

【背景技術】

【0002】

リチウム電池などのエネルギー貯蔵電気化学デバイスは、携帯電話、コンピュータ、および軽い動力工具などのポータブルデバイス、または 2 輪輸送手段（自転車、モペット）もしくは 4 輪輸送手段（電気もしくはハイブリッド自動車）などのより重いデバイスの必須の構成要素になっている。それらは定置型エネルギー貯蔵の分野への使用についてもまた広く研究されている。

20

【0003】

電気化学デバイスの種々の構成要素（例えば電極および／または電解質材料）は、高いエネルギー密度、良好なサイクル安定性を有し、安全に働くデバイスを可能な最低のコストで生産するように選ばれる。

【0004】

充電池の観点からは、リチウム電池は最高の理論エネルギー密度を有するものである。加えて、ポータブルエレクトロニクスの分野においては、 -20°C (253 K) ほど低い温度において機能する能力がある電池が要求される。これをなすために、炭酸エチレン (EC) などの環式カーボネートと炭酸ジメチル (DMC)、炭酸ジエチル (DEC)、または炭酸エチルメチル (EMC) などの非環式カーボネートとの混合物からなる液体電解質によって働く電池が開発されて来た。主に用いられる塩はヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) であり、一般的には約 1 mol/l のモル濃度で用いられる。EC/DMC の 1/1 混合物中の LiPF_6 の 1M 溶液である LP30 (登録商標) などのいくつかの液体電解質が市販されている。金属リチウム Li^0 との液体電解質の反応は、 Li^0 負電極を用いるリチウム電池において十分な充電/放電サイクル数を得ることを可能にしない。1990 年代の始めにリチウム化グラファイト LiC_6 によって Li^0 を置き換えたことは、リチウムイオン電池の開発を許した。EC および LiPF_6 は、グラファイト電極を効率的にサイクルさせる効果を有する SEI (固体電解質界面) の形成を許す。それから、先に挙げられた液体電解質が、マクロ多孔質ポリオレフィンセパレータ、例えばポリエチレン系の参照 Solupor (登録商標) またはポリプロピレン系の Celgard (登録商標) (例えば Celgard 2400) として販売されているものと一緒に用いられる。それから、液体電解質によって充填された多孔質相はイオン伝導性を保証するが、ポリマー相は電極間の接触による短絡を防ぐことによって機械的強度を保証する。セパレータの導入は、液体電解質単独の存在下において (すなわちセパレータなしで) 得られるものに対して相対的に、5 から 20 の範囲の係数だけイオン伝導性の低下を誘導する。その上、疎水性の性質のセパレータに対する親水性の性質の液体電解質の低い親和性は、セパレータ中への液体電解質のあまり良好な保持を許さず、薄膜電池の形成を選好しない。加えて、液体電解質は低温における使用にとって好適であるが、高温におけるそれらの安定性はより厄介である。例えば、 $50 \sim 55^{\circ}\text{C}$ およびそれよりも上における Li

30

40

50

PF_6 の熱不安定性が周知である。 LiPF_6 よりもかなり熱安定性であるリチウム塩、例えば LiTFSI またはリチウムトリフラートをを用いることは可能であるが、それらは Li / Li^+ に対して 3.6 V よりも高いかまたはそれに等しい電位において正電極のアルミニウム集電体の腐食を誘導する。部分的にフッ素化された溶媒に頼ることによってこの欠点を克服することが可能であるが、これは電池の価格を増大させる。非常に高い熱安定性を有するイオン液体は、一方では従来技術の液体電解質のものに劣る電池性能を与え、他方では非常に高価である。結果的に、リチウムイオン電池のコストと安全性の問題とは、かかるリチウムイオン電池を動力源とする電気自動車の開発を現行では危うくしている。

【0005】

電解質の第2のカテゴリーは、金属リチウム Li^0 の負電極を用いることを可能にし、それらは、ポリ（オキシエチレン）またはポリエーテルポリマーマトリックスなどの溶媒和性の高分子溶媒中の塩の溶液であるポリマー電解質である。セパレータの使用を要求しないこれらのポリマー電解質は、電気牽引および定置型用途の仕様を大まかには満たす。その上、それらは金属リチウム Li^0 電極と一緒に用いられながら、同時に、液体電解質の存在下において一般的に観察されるデンドライト成長を防ぐかまたは減少させ得る。しかしながら、液体溶媒の組み込みなしのポリマー電解質を用いるリチウム電池は、ポータブルエレクトロニクスのニーズにとっては不適である。

【0006】

カチオン輸率は（例えば、リチウム蓄電池中の Li^+ イオンについて）、カチオンによって輸送される電流の割り当てを決定する。電解質において、その中の部分的に解離したリチウム塩はイオン伝導性を保証する。この部分的な解離は、一方では電氣的に中性であり電解質の伝導性に寄与しない会合種（すなわち、接触しているイオンの対）と、他方では電解質の伝導性を決定する溶媒によって分離されたイオンの対および自由イオンとの間に平衡を誘導する。DC電流が電解質にかけられたときに、電流は、最初は、解離した塩のアニオンおよびカチオンによって輸送される。電極はアニオンをブロックするので、定常状態においては、拡散によるアニオンの移動が泳動によるそれらの移動を相殺する。それから、 Li^+ カチオンのみが電流の輸送を担うようになる。1に近いカチオン輸率は、急速な充電および放電のステップの間の電極における分極を縮減し、それゆえにより高いエネルギーおよび電力密度を得ることを可能にする。

【0007】

しかしながら、ポリエーテルポリマーマトリックス中に溶解されたりリチウム塩からなるポリマー電解質においては、リチウムイオンが持つ電荷の割合は低い（＜20%、最も伝導性のポリマー電解質では約10%）。

【0008】

非特許文献1は、1に等しい輸率を有する電解質が、その総合的伝導性が10の係数だけ落ちる場合でさえも、0.2の輸率を有する電解質よりも良好な電池性能を得ることを可能にすると計算した。高い電流密度のケースにおいては、デンドライト成長は、リチウム濃度が電極の表面においてゼロまで落ちる瞬間に始まる。次に、デンドライトはアニオンの移動性に比例した速度で成長する（非特許文献2および3）。

【0009】

液体電解質では、カチオン輸率はポリマー電解質およびイオン液体よりも高い（それは主に0.3および0.4の間である）。しかしながら、それは1よりも下に留まり、高い充電／放電レートにおけるハンディキャップである。

【0010】

それゆえに、カチオン輸率を著しく増大させ、1という値に近づくことが必須である。

【0011】

それゆえに、非特許文献4は、次式に対応するペルフルオロスルホネートアニオン $\text{DaR}_F\text{SO}_3\text{Li}$ （すなわち、N，N-ジアルル-1-アミドテトラフルオロエタンスルホン酸リチウム）：

10

20

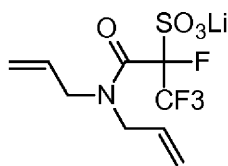
30

40

50

【0012】

【化1】



【0013】

の架橋型ポリエーテル型のポリマー上へのグラフトを記載して、こうして1に近いカチオン輸率を有するカチオン伝導性アイオノマーを形成した（すなわち、電流は主に Li^+ カチオンによって輸送される）。しかしながら、得られるポリマー電解質は 60°C において約 $4 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ という低いイオン伝導性を有する。その上、架橋段階の間に塩を導入するための方法は約50%のグラフト収率として現れる。これは、塩のコストを考慮に入れて、得られるアイオノマーの生産コストを著しく増大させる。最後に、グラフトされなかった塩は（例えば溶媒によって）抽出および除去されなければならない。なぜなら、そのアリル二重結合およびそのアミド官能基はそれぞれ酸化および還元におけるその電気化学的安定性のウィンドウを縮減し、ここでもまた余分な生産コストを生ぜしめ、工業用途を厄介にするからである。

10

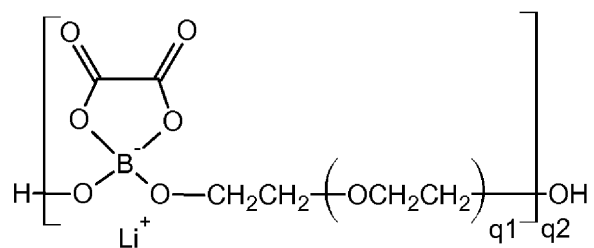
【0014】

20

より最近になって、非特許文献5は、次式に対応するオキサラートオルトホウ酸塩ファミリーのポリマー電解質 $\text{P}(\text{LiOEG}_{q1}\text{B})$ を記載している。

【0015】

【化2】



30

【0016】

しかしながら、 LiBOB は標準的な溶媒中にわずかにしか可溶性でない（ 0.5 mol/l だが、標準的な電解質は一般的に塩を 1 mol/l に近い濃度で用いる）。加えて、この塩は水に敏感である。ひとたび重縮合によってポリエーテル主鎖中に組み込まれると、得られるアイオノマーは加水分解に対する高い敏感性を保持する。その上、オキサラートまたはマロナートオルトホウ酸塩系のポリマー電解質のファミリーは一般的に精製することが困難であり、調製される電解質は数回の洗浄後でさえも常にビス（オキサラート）ホウ酸リチウム（ LiBOB ）を含有する。 $\text{P}(\text{LiOEG}_n\text{B})$ のイオン伝導性は室温において約 $1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ である。しかしながら、このイオン伝導性の計算はビス（オキサラート）ホウ酸リチウムの残留含量を考慮に入れておらず、それゆえに、得られる伝導性の結果は十中八九は過大評価であり、 n の値が高い（例えば $n \geq 16$ ）ときにイオン伝導性は顕著に減少する。最後に、得られるアイオノマーは機械的強度を有さない。

40

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0017】

【非特許文献1】 Doyle et al., Electrochimica Acta, 1994, 39

【非特許文献2】 Brissot et al., J. Power Sources, 1999, 81-82, 925-929

50

【非特許文献 3】Rosso et al., J. Power Sources, 2001, 97-98, 804-806

【非特許文献 4】Benrabah et al., Electrochim. Acta, 1995, 40, 2259-2264

【非特許文献 5】Xu et al., Chem. Mater., 2002, 14, 401-409

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の目的は、挙げられた従来技術の欠点の全てまたは一部を克服し、イオン伝導、カチオン輸率、および機械的強度の観点から良好な特性を有し、特に 1 に近いカチオン輸率を有する単極性カチオン伝導性アイオノマーを提供することであり、前記アイオノマーは電気化学デバイスに総合的に安全に用いられることができる。

10

【0019】

この目的は下に記載される本発明によって達成される。

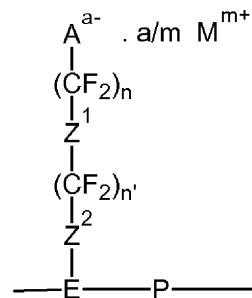
【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明の第 1 の対象は、下の式 (I I) に対応する少なくとも繰り返し単位 U P を含むアイオノマーを調製するためのプロセスであり、

【0021】

【化 3】



20

(II)

【0022】

30

式中、

— M は、価数 m のアルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、遷移金属カチオン、貧金属カチオン、アンモニウム、スルホニウム、またはホスホニウムであり、 $1 \leq m \leq 3$ 、m は整数であり、

— A^{a-} は、スルホネートアニオン、式 $-SO_2-N^--SO_2R$ のスルホンイミドアニオン、少なくとも 2 つの負電荷を持つスルホンイミドアニオンに由来するアニオン、および式 $-SO_2-C^--R'R''$ のカルバニオンから選ばれるアニオンであり、 $1 \leq a \leq 3$ 、a は整数であり、

* R は、フッ素原子；1 つから 10 個の炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのアルキル基（前記アルキル基は少なくとも 1 つの電子求引性基 X^1 を持ち得る）；1 つから 10 個の炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのアルコキシ基（前記アルコキシ基は少なくとも 1 つの電子求引性基 X^2 を持ち得る）；電子求引性基 X^2 によって任意に置換されるフェノキシ基；1 つから 10 個の炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのジアルキルエーテル基；チオシアネート基（ $-SCN$ ）；任意に置換されるフェニル基；ニトリル基（ $-CN$ ）；式 $-NR^1R^2$ のアミノ基（式中、 R^1 および R^2 は互いから独立して次の基から選ばれる：1 つから 5 つの炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのアルキル基、1 つから 5 つの炭素原子を含有し電子求引性基 X^3 を持つアルキル基、1 つから 5 つの炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのジアルキルエーテル基、および電子求引性基 X^4 ）；3 つから 6 つの炭素原子を含有する飽和ヘテロ環および 4 つから 6 つの炭素原子

40

50

を含有する不飽和ヘテロ環から選ばれる基 $-NR^3$ ；式 $-NH-CO-R^4$ もしくは $-N(CH_3)-CO-R^4$ のアミド基（式中、 R^4 は1つから3つの炭素原子を含有するアルキル基である）；式 $-NH-SO_2-R^5$ もしくは $-N(CH_3)-SO_2-R^5$ のスルホンアミド基（式中、 R^5 は1つから3つの炭素原子を含有するアルキル基である）；式 $-NH-CO_2-R^6$ もしくは $-N(CH_3)-CO_2-R^6$ のウレタン基（式中、 R^6 は1つから3つの炭素原子を含有するアルキル基である）；式 $-NH-CN$ もしくは $-N(R^7)-CN$ のシアナミド基（式中、 R^7 は1つから3つの炭素原子を含有するアルキル基である）；ジシアナミド基 $-N(CN)_2$ ；トリシアノメチル基 $-C(CN)_3$ ；または式 $-CH(CN)_2$ もしくは $-CR^8(CN)_2$ のジシアノメチレン基（式中、 R^8 は1つから3つの炭素原子を含有するアルキル基である）を表し、

* R' および R'' は互いから独立して次の一価基から選ばれ：フッ素原子；チオシアネート基；ニトリル基；ニトロ基；式 R^9NO- のニトロソ基（式中、 R^9 は1つから3つの炭素原子を含有するアルキル基である）；式 $-COR^{10}$ のカルボニル基（式中、 R^{10} は1つから5つの炭素原子を含有するペルフルオロアルキル基である）；式 $-SOR^{11}$ のスルホキシド基（式中、 R^{11} は、1つから5つの炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのアルキル基、または1つから5つの炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのジアルキルエーテル基である）；式 $-SO_2R^{12}$ のスルホニル基（式中、 R^{12} は、フッ素原子、チオシアネート基、ニトリル基、1つから5つの炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのアルコキシ基、1つから5つの炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのアルキル基、または1つから5つの炭素原子を含有する任意にフルオロもしくはペルフルオロのジアルキルエーテル基である）；式 $-COOR^{13}$ のカルボン酸エステル基（式中、 R^{13} は1つから5つの炭素原子を含有するアルキル基である）；式 $-CONHR^{14}$ のアミド基（式中、 R^{14} は1つから5つの炭素原子を含有するアルキル基である）；式 $-CONR^{14}R^{15}$ のアミド基（式中、 R^{14} および R^{15} は互いから独立して選ばれ、 R^{15} は1つから5つの炭素原子を含有するアルキル基である）；任意に置換されるフェニル基；または任意に置換されるフェノキシ基、あるいは

* R' および R'' は二価基であり、その結果、もたらされるカルバニオンラジカル $-C^--R'R''$ は5つから6つの炭素原子と任意に1つ以上のヘテロ原子OまたはNとを含む芳香族環を形成し、前記芳香族環は1つ以上のニトリル基によって任意に置換され、

— $1 \leq n \leq 4$ 、好ましくは $1 \leq n \leq 2$ 、より好ましくは $n = 2$ 、 n は整数であり、

— $0 \leq n' \leq 2$ 、 n' は整数であり、

— Z^1 は、単結合、酸素原子、硫黄原子、基 $S=O$ 、基 $S(=O)_2$ 、および官能基 $(CF_2)_n$ または $(CF_2)_n\cdot$ の1つに対して相対的にオルト位において任意に置換されるフェニル基から選ばれ、

— Z^2 は単結合、酸素原子、硫黄原子、基 $S=O$ 、基 $S(=O)_2$ 、および基 $C=O$ から選ばれ、 $n' = 0$ のときに Z^2 は単結合であることが理解され、

— E は、5つから20個の炭素原子、好ましくは5つから15個の炭素原子を含む芳香族基であり、 E が1つから3つの芳香族環を含むことが理解され、

— P はアルキレンオキシドポリマー鎖であり、

前記プロセスは、それが、塩基性媒体中における少なくとも1つのアルキレンオキシドポリマー P^1 との少なくとも1つのイオン性ジフルオロモノマー（I）の重縮合という少なくとも1つのステップ a_1 ）を含むことを特徴とし、

前記イオン性ジフルオロモノマーは下の式（I）に対応し、

【0023】

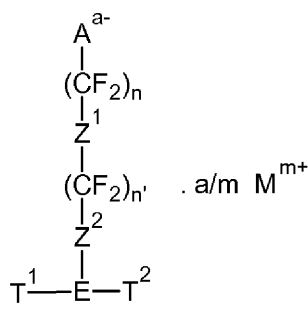
10

20

30

40

【化 4】



10

【0024】

式中、A、n、n'、Z¹、Z²、E、m、a、およびMは上で定義されている通りであり、T¹およびT²はフッ素原子である。

【0025】

本発明のアイオノマーは、p個の単位UP、好ましくは少なくとも2つの単位UPを含み得、特に2 ≤ p ≤ 100、より好ましくは2 ≤ p ≤ 50である。

【0026】

本発明のプロセスに用いられるイオン性ジフルオロモノマー（I）は高い解離能を有し、特にイオン伝導、カチオン輸率、および機械的強度の観点から特に良好な電気化学的および機械的性能を有する単極性カチオン伝導性アイオノマーに単純かつ経済的に至ることができるという利点を有する。

20

【0027】

定量的に所望のポリマーに至るためには、重縮合は、重合の他の型（例えばラジカル重合）と比較して、十分に反応性である非常に高純度の出発モノマーを一般的に要求するということが注意されるべきである。その上、重縮合は、ラジカル重合と比較して、上で定義されている繰り返し単位UPを、換言すると、イオン性基E-Z²-(CF₂)_{n'}-Z¹-(CF₂)_n-A^{a-}・(a/m)M^{m+}/アルキレンオキシドポリマー鎖/イオン性基E-Z²-(CF₂)_{n'}-Z¹-(CF₂)_n-A^{a-}・(a/m)M^{m+}/アルキレンオキシドポリマー鎖などの交互を含有するアイオノマーを形成することを可能にする。具体的には、ラジカル重合では、出発モノマー間の反応性の違いはかかる交互を得ることを可能にせず、ホモ重合または楕形ポリマーの生産に至り、隣接するイオン性基の存在を誘導する。しかしながら、隣接するイオン性基の存在は、得られるポリマーの解離と、結果的にイオン伝導性とを縮減する。重縮合は、イオン性基の位置を精確に知ることをもまた可能にする。

30

【0028】

本ケースにおいては、アルキレンオキシドポリマーP¹とのイオン性ジフルオロモノマー（I）の重縮合は単純で、難なく工業化可能であり、特に出発イオン性モノマー上の高反応性のフッ素原子の存在（すなわちT₁=T₂=F）の恩恵によって、カチオン伝導性アイオノマーを定量的に与え得る。

40

【0029】

具体的には、重縮合における前駆体としてのイオン性ジヒドロキシモノマーの使用（ヒドロキシル基によるフッ素原子の置き換え）は、良好な収率での本発明のアイオノマーには至らない。具体的には、イオン性ジフルオロモノマーは市販のアルキレンオキシドポリマーP¹と直接的に重合させられ得るが、対応するイオン性ジヒドロキシモノマーは、特にハロゲン原子、または前記イオン性ジヒドロキシモノマーの2つのヒドロキシル官能基と反応する能力がある他の官能基によってそれを官能化するための前記P¹（一般的に、-OHを末端とする）の変換のために、追加のステップを要求する。よって、これは現時点では工業スケールで見込みがない。

50

【0030】

特に、本発明のプロセスに用いられるイオン性モノマー（I）は、3つの鍵となる官能基を芳香族基E上に有するという利点を有する：イオン性官能基 $-Z^2-(CF_2)_n-$ 、 $-Z^1-(CF_2)_n-A^a-$ 、 $(a/m)M^{m+}$ および2つのフッ素原子（官能基 T^1 および T^2 ）。イオン性官能基は、それらの非常にわずかにしか塩基性でない性質の恩恵によって、非プロトン性媒体中におけるそれらの解離を改善することを可能にする。フッ素原子は、特にアルキレンオキシド鎖に基づくモノマーまたはオリゴマーとのそれらの重合または共重合を許し、それゆえに、それらが特に低いガラス転移温度 T_g を有する溶媒和性ポリエーテル主鎖を持つ優秀な単極性カチオン伝導性アイオノマー前駆体であることを可能にする。

10

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】DSC分析の結果を示す図である。

【図2】イオン伝導性試験の結果を示す図である。

【図3】イオン伝導性試験の結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

本発明において、表現「アルキル基」は、直鎖、分岐、または環式アルキル基（すなわち、炭素および水素原子からなる）、好ましくは直鎖アルキル基を意味する。

【0033】

20

本発明において、表現「アルコキシ基」は、直鎖、分岐、または環式アルコキシ基、好ましくは直鎖アルコキシ基を意味する。

【0034】

本発明において、表現「ジアルキルエーテル基」は、2つのアルキル基が互いから独立して直鎖、分岐、および環式アルキル基から選ばれ、好ましくは2つの直鎖アルキル基であるジアルキルエーテル基を意味する。

【0035】

任意にフルオロまたはペルフルオロのアルキル基Rは、好ましくは1つから5つの炭素原子を含有する。

【0036】

30

本発明の1つの態様に従って、任意にフルオロまたはペルフルオロのアルキル基Rは直鎖アルキル基であり、特に、

* 1つから5つの炭素原子を含有し、好ましくは1つから3つの炭素原子を含有する直鎖アルキル基、例えば $-CH_3$ または $-C_2H_5$ 、

* 1つから8つの炭素原子を含有し、好ましくは1つから4つの炭素原子を含有する直鎖ペルフルオロアルキル基、例えば $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、または $-C_4F_9$ 、および

* 式 $-CH_2-C_uF_{2u+1}$ の直鎖フルオロアルキル基（式中、 $1 \leq u \leq 5$ 、好ましくは $u=1$ または2）、例えば $-CH_2CF_3$ 、

から選ばれる。

40

【0037】

電子求引性基 X^1 はニトリル基（ $-CN$ ）、 $-CF_3$ 基、またはニトロ基（ $-NO_2$ ）であり得る。

【0038】

1つから10個の炭素原子を含有し少なくとも1つの電子求引性基 X^1 を持つ任意にフルオロまたはペルフルオロのアルキル基Rの例としては、1つまたは2つの炭素原子を含有し少なくとも1つのニトリルまたはニトロ基を持つ直鎖アルキル基、例えば $-CH_2CN$ 、 $-CH_2NO_2$ 、 $-CH(CN)_2$ 、または $-C(CN)_3$ が挙げられ得る。

【0039】

任意にフルオロまたはペルフルオロのアルコキシ基Rは、好ましくは1つから6つの炭

50

素原子を含有する。

【0040】

電子求引性基 X^2 はニトリル基、 $-CF_3$ 基、またはニトロ基であり得る。

【0041】

1つから10個の炭素原子を含有し少なくとも1つの電子求引性基 X^2 を持つ任意にフルオロまたはペルフルオロのアルコキシ基 R の例としては、2つから4つの炭素原子を含有し、好ましくは2つの炭素原子を含有し、少なくとも1つの電子求引性基 X^2 を持つ直鎖アルコキシ基、例えば $-OC_2H_4CN$ または $-OC_2H_4NO_2$ が挙げられ得る。

【0042】

本発明の1つの態様に従って、1つから10個の炭素原子を含有する任意にフルオロまたはペルフルオロのアルコキシ基 R は、

＊ 1つから5つの炭素原子を含有し、好ましくは1つから3つの炭素原子を含有する直鎖アルコキシ基、例えば $-OCH_3$ または $-OC_2H_5$ 、

＊ 1つから8つの炭素原子を含有し、好ましくは1つから4つの炭素原子を含有する直鎖ペルフルオロアルコキシ基、

＊ 式 $-O-CH_2-C_{w'}F_{2w'+1}$ の直鎖フルオロアルコキシ基（式中、 $1 \leq w' \leq 5$ 、好ましくは $w' = 1$ または 2 ）、例えば $-OCH_2CF_3$ 、および

＊ 式 $-O-CH(C_tF_{2t+1})(C_{t'}F_{2t'+1})$ の分岐フルオロアルコキシ基（式中、 $1 \leq t \leq 3$ 、好ましくは $t = 1$ または 2 、 $1 \leq t' \leq 3$ 、好ましくは $t' = 1$ または 2 ）、例えば $-OCH(CF_3)_2$ 、

から選ばれる基である。

【0043】

電子求引性基 X^2 によって任意に置換されるフェノキシ基 R は式 $-OC_6H_5$ または式 $-OC_6H_4X^2$ に対応し得、式中、 X^2 は本発明において定義される通りであり、前記フェニル基はパラ、オルト、またはメタ位において、好ましくはパラまたはオルト位において基 X^2 によって置換される。

【0044】

任意にフルオロまたはペルフルオロのジアルキルエーテル基 R は、特にアルキル基が直鎖または分岐であるときには、好ましくは1つから5つの炭素原子を含有する。

【0045】

本発明の1つの態様に従って、1つから10個の炭素原子を含有する任意にフルオロまたはペルフルオロのジアルキルエーテル基 R は直鎖ジアルキルエーテル基であり、特に、

＊ 式 $-C_vH_{2v}OC_wH_{2w+1}$ の直鎖ジアルキルエーテル基（式中、 $1 \leq v \leq 5$ 、好ましくは $2 \leq v \leq 4$ 、 $1 \leq w \leq 4$ 、好ましくは $w = 1$ または 2 ）、および

＊ 式 $-C_uF_{2u}OC_vF_{2v'+1}$ の直鎖ペルフルオロジアルキルエーテル基（式中、 $1 \leq u' \leq 5$ 、好ましくは $2 \leq u' \leq 4$ 、 $1 \leq v' \leq 4$ 、好ましくは $v' = 1$ または 2 ）、例えば $-CF_2CF_2OCF_2CF_3$ 、

から選ばれる。

【0046】

置換フェニル基 R の例としては、ニトロ基、ニトリル基、フッ素原子、またはメタンスルホニル基（ $-SO_2CH_3$ ）によって置換されたフェニル基が挙げられ得、前記フェニル基はパラおよび／またはオルトおよび／またはメタ位において置換される。

【0047】

本発明の好ましい態様に従って、1つから5つの炭素原子を含有する任意にフルオロまたはペルフルオロの基 R^1 （またはそれぞれ基 R^2 ）は、直鎖アルキル基、特にメチル基またはエチル基である。

【0048】

電子求引性基 X^3 は、ニトリル基、ニトロ基、またはチオシアネート基、より一般的には、正の、好ましくは0.3よりも高いパラまたはメタのハメットのシグマ値を有する置換基であり得る。

10

20

30

40

50

【0049】

1つから5つの炭素原子を含有し電子求引性基 X^3 を持つアルキル基 R^1 （またはそれぞれ基 R^2 ）は、好ましくは式 $-(CH_2)_rCN$ または $-(CH_2)_rNO_2$ の基であり、式中、 $r=1$ または2である。

【0050】

1つから5つの炭素原子を含有する任意にフルオロまたはペルフルオロのジアルキルエーテル基 R^1 （またはそれぞれ基 R^2 ）は、好ましくは $-(CH_2)_2OCH_3$ 基である。

【0051】

電子求引性基 X^4 はニトリル基またはニトロ基であり得る。

10

【0052】

本発明の1つの有利な態様において、アミノ基 $-NR^1R^2$ は好ましくは次の基から選ばれる： $-N(CH_3)C_2H_5$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-N(C_2H_5)_2$ 、 $-N[(CH_2)_2CN]_2$ 、 $-N(CH_2CN)_2$ 、 $-N[(CH_2)_2CN][CH_2CN]$ 、 $-N[(CH_2)_2OCH_3]_2$ 、 $-N[(CH_2)_2OCH_3][CH_2CN]$ 、 $-N[(CH_2)_2OCH_3][(CH_2)_2CN]$ 、 $-N(CH_3)CN$ 、 $-N(C_2H_5)CN$ 、 $-N(CN)_2$ 、 $-N[(CH_2)_2NO_2]_2$ 、 $-N(CH_2NO_2)_2$ 、 $-N[(CH_2)_2NO_2][CH_2NO_2]$ 、 $-N[(CH_2)_2OCH_3][CH_2NO_2]$ 、 $-N[(CH_2)_2OCH_3][(CH_2)_2NO_2]$ 、 $-N(CH_3)NO_2$ 、 $-N(C_2H_5)NO_2$ 、および $-N(NO_2)_2$ 。

20

【0053】

3つから6つの原子を含有する飽和ヘテロ環 $-NR^3$ としては、アジリジン、アゼチジン、ピロリジン、またはピペリジンが挙げられ得る。

【0054】

4つから6つの原子を含有する不飽和ヘテロ環 $-NR^3$ としては、ピロリドン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、スクシンイミド、またはマレイミドが挙げられ得る。

【0055】

式 $NH-CO-R^4$ または $-N(CH_3)-CO-R^4$ のアミド基は環式または直鎖であり得る。

30

【0056】

本発明の好ましい態様に従って、基 R はペルフルオロアルキル基、例えば $-CF_3$ である。

【0057】

基 R^{10} は好ましくは直鎖ペルフルオロアルキル基、例えば $-CF_3$ または $-C_2F_5$ である。

【0058】

基 R^{11} は好ましくは任意にペルフルオロの直鎖アルキル基、例えば $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CF_3$ 、または $-C_2F_5$ である。

【0059】

40

基 R^{12} は、好ましくは、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CF_3$ 、もしくは $-C_2F_5$ などの任意にペルフルオロの直鎖アルキル基、または $-CF_2OCF_3$ 、 $-CF_2OC_2F_5$ 、 $-C_2F_4OC_2F_5$ 、もしくは $-C_2F_4OCF_3$ などの直鎖ペルフルオロジアルキルエーテル基、または $-OCH_3$ もしくは $-OC_2H_5$ などの直鎖アルコキシ基である。

【0060】

置換フェニル基 R' または R'' の例として、次の基の1つ以上によって一、二、または三置換されたフェニル基が挙げられ得る：フッ素原子、ニトリル基、ニトロ基、ニトロソ基、または先に定義された式 $-C(=O)R^{10}$ のカルボニル基、先に定義された式 $-COOR^{13}$ のカルボン酸エステル基、先に定義された式 $-CONHR^{14}$ のアミド基、先に定義された式 $-CONR^{14}R^{15}$ のアミド基、または式 $-SO_2X^5$ の基（式中、 X

50

⁵ はフッ素原子、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SCN}$ 、または $-\text{CH}_3$ である）。フェニル基 R' または R'' は、オルトおよび／またはメタおよび／またはパラ位において、好ましくはパラ位において置換され得る。

【0061】

置換フェノキシ基 R' または R'' の例として、次の基の1つ以上によって一、二、または三置換されたフェノキシ基が挙げられ得る：フッ素原子、ニトリル基、ニトロ基、ニトロソ基、先に定義された式 $-\text{SO}_2\text{X}^5$ の基、または先に定義された式 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ のカルボニル基。フェノキシ基 R' または R'' は、オルトおよび／またはメタおよび／またはパラ位において、好ましくはパラ位において置換され得る。

【0062】

10

5つから6つの炭素原子と任意にヘテロ原子OまたはNの1つ以上とを含む芳香族環を形成する基 $-\text{C}-\text{R}'\text{R}''$ （前記芳香族環は1つ以上のニトリル基によって任意に置換される）は、次の基の1つであり得る。

【0063】

【化5】



20

【0064】

これらのカルバニオンが SO_2 基に取り付けられているときには、非常に酸性の化合物が得られ、その共役塩基は、1) アニオンの芳香族性によって、および2) ニトリル基への共役の延長によって二重に安定化される。それゆえに、形成される酸は非常に酸性であり、難なく塩に変換可能である。

【0065】

少なくとも2つの負電荷を持つスルホンイミドアニオンに由来するアニオン（すなわち $a=2$ または 3 ）はスルホンイミドアニオン $-\text{SO}_2-\text{N}^--\text{SO}_2-\text{Y}$ であり、式中、 Y は1つまたは2つの負電荷を持つ化学基である。

【0066】

30

少なくとも2つの負電荷を持つスルホンイミドアニオンに由来するアニオン（すなわち $a=2$ または 3 ）は、次式を有するアニオンから選ばれ得る： $-\text{SO}_2-\text{N}^--\text{SO}_2-\text{N}^--\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{SO}_2-\text{N}^--\text{SO}_2-\text{N}^--(\text{CF}_2)_n-$ （ $2 \leq n \leq 4$ ）、 $-\text{SO}_2-\text{N}^--\text{SO}_2-\text{Ar}-\text{SO}_3^-$ （ Ar は、2つ、3つ、または4つのフッ素原子、好ましくは4つのフッ素原子によって任意に置換されるフェニル基である）、 $-\text{SO}_2-\text{N}^--\text{SO}_2-\text{Ar}-\text{SO}_2-\text{N}^--\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{SO}_2-\text{N}^--\text{SO}_2-\text{N}^--\text{SO}_2-\text{C}-\text{R}'\text{R}''$ （ R' および R'' は本発明において定義される通りである）。

【0067】

少なくとも2つの負電荷を持つかかるアニオンでは、 CEI は、イオン性モノマーの濃度を増大させることなしに、同時にそのモル質量をやや増大させながら、2または3の係数だけ大きくなり得る。

40

【0068】

本発明の特に好ましい態様に従って、アニオン A^{a-} はスルホネートまたはスルホンイミド（すなわち $a=1$ を有する）、より好ましくはスルホンイミドである。

【0069】

具体的には、 A^{a-} がスルホンイミドであるモノマーは、酸化に対するその安定性およびそのイオン伝導性が改善されたアイオノマーに至る。

【0070】

芳香族基 E は、芳香族環の1つ以上の上に存在するか、またはいくつかの芳香族環同士

50

を互いに取り付けることを可能にする非芳香族要素（「官能基」要素とも言われる）を含み得る。それらの非芳香族要素は、アルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、共役ジエニル、アルコール、エーテル、カルボン酸、ケトン、エステル、アミド、アミン、ニトロ基などであり得る。

【0071】

例えば、ベンゾフェノン基は、2つの芳香族環（すなわち2つのフェニル基）と1つの非芳香族要素（すなわちケトン基）とを含む C_{13} 芳香族基E（すなわち13個の炭素原子を含む）であり、ベンジル基は、1つの芳香族環（すなわちフェニル基）と1つの非芳香族要素（すなわちメチレン基）とを含む C_7 芳香族基E（すなわち7つの炭素原子を含む）である。

10

【0072】

本発明において、芳香族基Eは1つ以上の窒素、硫黄、もしくは酸素原子などのヘテロ原子を含み得るか、または専ら炭素および水素原子からなり得る。

【0073】

本発明において、用語「芳香族環」は $[4r' + 2]$ の非局在化電子を含有する環式構造を意味し、 $r' = 1$ である。

【0074】

好ましくは、芳香族基Eは、フェニル基、チエニル基、ピリジル基、フリル基、またはピラゾリル基、好ましくはフェニル基である少なくとも1つの芳香族環を含む。

【0075】

芳香族基Eの芳香族環は、互いから独立してフェニル基、チエニル基、ピリジル基、フリル基、およびピラゾリル基から選ばれ得る。

20

【0076】

Eは好ましくは1つまたは2つの芳香族環を含む。

【0077】

芳香族基Eの芳香族環（単数または複数）は好ましくはフェニル基である。

【0078】

Eが2つの芳香族環を含むときには、それは、アズレニル基、ベンゾフェノン基、ジフェニル基、ジフェニルスルフィド基、ジフェニルスルホン基、またはナフチル基、好ましくはベンゾフェノン基、ジフェニルスルフィド基、またはジフェニルスルホン基であり得る。

30

【0079】

Eが3つの芳香族環を含むときには、それはアントラセニルまたはフェナントレニル基であり得る。

【0080】

好ましくは、Eはほとんど立体障害を生じない芳香族基であり、すなわち、それはトリフェニルメチル基（トリチル基）などの芳香族環によって三置換されたいずれかの炭素を含まない。

【0081】

フッ素原子 T^1 および T^2 は、好ましくは芳香族基Eの少なくとも1つの芳香族環上、より好ましくは1つの芳香族環または2つの異なる芳香族環上のみにある。

40

【0082】

換言すると、フッ素原子 T^1 および T^2 は、芳香族基Eの少なくとも1つの芳香族環上の、より好ましくは1つの芳香族環または2つの異なる芳香族環のみの上の置換基である。

【0083】

特に、Eがいくつかの芳香族環を含むときに、基 T^1 および T^2 は基Eの同じ芳香族環上または異なる芳香族環上どちらかに（すなわち置換基として）あり得る。

【0084】

それゆえに、フッ素原子 T^1 および T^2 が芳香族基Eの芳香族環（単数または複数）の

50

置換基であるときには、本発明のプロセスは、アルキレンオキシドポリマー鎖が（アルキレンオキシドポリマー P^1 の末端基、またはアルキレンオキシドポリマー鎖の末端ヘテロ原子によって）基 E の芳香族環（単数または複数）に直接的に取り付けられたアイオノマーに至る。

【0085】

この直接的な結合は、得られるアイオノマーの伝導性を改善することと、非常に良好な収率を得ることを可能にする。

【0086】

本発明の好ましい態様において、官能基 $-Z^2-(CF_2)_n$ 、 $-Z^1-(CF_2)_n$ 、 $-A^{a-}$ 、 $(a/m)M^{m+}$ は基 E の芳香族環の置換基である。

10

【0087】

本発明の特に好ましい態様において、3つの官能基 $-Z^2-(CF_2)_n$ 、 $-Z^1-(CF_2)_n$ 、 $-A^{a-}$ 、 $(a/m)M^{m+}$ 、 T^1 、および T^2 の少なくとも2つは基 E の同じ芳香族環上に（すなわち置換基として）ある。

【0088】

本発明の好ましい態様において、E はフェニル基、ベンゾフェノン基、ジフェニルスルフィド基、およびジフェニルスルホン基から選ばれる。

【0089】

式 (I) のイオン性ジフルオロモノマーにおいて、遷移金属 M は、元素の周期表の周期4または5からの遷移金属、特に鉄、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、および銀から選ばれる遷移金属であり得る。

20

【0090】

鉄は三価または二価であり得（ $m=3$ または 2 ）、銅、亜鉛、コバルト、およびニッケルは二価であり（ $m=2$ ）、銀は一価である（ $m=1$ ）。

【0091】

貧金属はアルミニウムであり得る。アルミニウムは三価である（ $m=3$ ）。

【0092】

M は、好ましくはアルカリ金属カチオン、例えば Li^+ 、 Na^+ 、もしくは K^+ （ $m=1$ ）、またはアルカリ土類金属カチオン、例えば Mg^{2+} もしくは Ca^{2+} 、より好ましくはアルカリ金属カチオン、例えば Li^+ もしくは Na^+ である。

30

【0093】

アンモニウムカチオンとして、M は式 $+NR^{16}R^{16'}R^{16''}R^{16'''}$ または $+NHR^{16}R^{16'}R^{16''}$ の化合物であり得、式中、 R^{16} 、 $R^{16'}$ 、 $R^{16''}$ 、および $R^{16'''}$ は同一のまたは異なるアルキル基であり、1つから4つの炭素原子を含有する。

【0094】

アンモニウムカチオン $+NHR^{16}R^{16'}R^{16''}$ を持つアイオノマーは有利にはイオン液体を含浸させられ得る。

【0095】

スルホニウムカチオンとして、M は式 $+SR^{16}R^{16'}R^{16''}$ または $+SHR^{16}R^{16'}$ の化合物であり得、式中、 R^{16} 、 $R^{16'}$ 、および $R^{16''}$ は先に定義された通りである。

40

【0096】

ホスホニウムカチオンとして、M は式 $+PR^{16}R^{16'}R^{16''}R^{16'''}$ または $+PHR^{16}R^{16'}R^{16''}$ の化合物であり得、式中、 R^{16} 、 $R^{16'}$ 、 $R^{16''}$ 、および $R^{16'''}$ は先に定義された通りである。

【0097】

本発明の1つの態様に従って、 $n' \neq 0$ である。

【0098】

本発明のイオン性ジフルオロモノマー (I) は、 Z^1 が酸素原子であり、 Z^2 が硫黄原

50

子または単結合であるようにあり得る。

【0099】

本発明の特に好ましい態様に従って、次の条件の1つ以上が本発明のイオン性ジフルオロモノマー（I）に当てはまる：

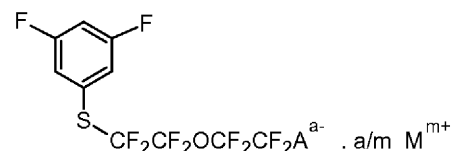
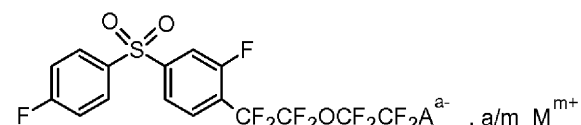
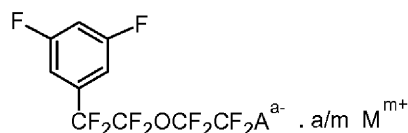
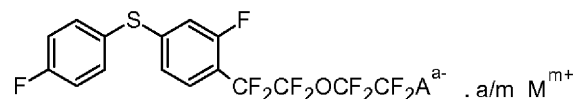
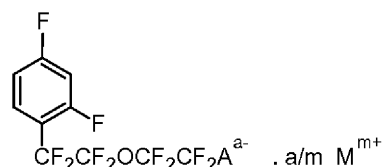
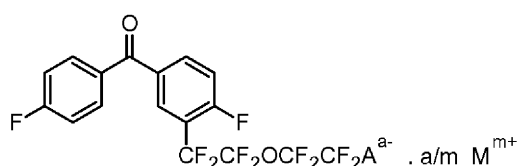
- * $n = n' = 2$ 、
- * Z^1 は酸素原子であり、
- * Z^2 は硫黄原子または単結合である。

【0100】

かかるイオン性ジフルオロモノマー（I）の例としては、次式に対応するモノマーが挙げられ得、

【0101】

【化6】



【0102】

式中、M、A、a、およびmは本発明において定義される通りである。

【0103】

重縮合ステップa₁)は、イオン性官能基間の距離を改変すること、それゆえに所望のアイオノマーの粘性および／またはモル質量をコントロールすることを可能にする。例えば、イオン性官能基間の空間を増大させることは、前記アイオノマーのイオン伝導性を改善することを可能にする。結果的に、それぞれのイオン性官能基が好適に溶媒和されるようなある程度の溶媒和性鎖の（すなわち、アルキレンオキシドポリマー鎖Pの）長さが好ましい。

【0104】

単位UPのアルキレンオキシドポリマー鎖Pは、酸素原子（—O—）、硫黄原子（—S—）、第2級アミン（—NH—）、または第3級アミン（—NR¹⁷—、R¹⁷ = —CH₃または—C₂H₅）などの、好ましくは酸素原子または第2級アミンなどの末端ヘテロ原子を含み得る。

【0105】

結果として、アルキレンオキシドポリマーP¹は、ヒドロキシル（—OH）、チオール（—SH）、第1級アミン（—NH₂）、または第2級アミン（—NHR¹⁷、R¹⁷ = —CH₃もしくは—C₂H₅）などの、好ましくはヒドロキシルまたは第1級アミンなど

10

20

30

40

50

の末端基を含み得る。

【0106】

ステップa) に用いられるアルキレンオキシドポリマー P^1 は、次式を有するポリマーから選ばれ得る：

* $H-[O-(CH_2)_x]_y-OH$ (式中、 $2 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 50$ 、好ましくは $2 \leq y \leq 40$ 、より好ましくは $8 \leq y \leq 34$)、

* $H-[O-CH_2-CHR^{18}]_y-OH$ (式中、 R^{18} は1つから8つの炭素原子を含有するアルキル基、好ましくはメチル基、または1つから8つの炭素原子を含有するアルコキシ基、好ましくはメトキシ基であり、 $1 \leq y \leq 50$ 、好ましくは $2 \leq y \leq 40$ 、より好ましくは $8 \leq y \leq 34$)、

* $H-[O-(CH_2)_{x_i}-O-(CH_2-CHR^{19})_{x_{ii}}]_y-OH$ (式中、 $1 \leq x_i \leq 4$ 、好ましくは $x_i = 1$ 、 $1 \leq x_{ii} \leq 2$ 、好ましくは $x_{ii} = 1$ 、 R^{19} は、水素原子、または1つから8つの炭素原子を含有するアルキル基、好ましくは水素原子またはメチル基であり、 $1 \leq y \leq 50$ 、好ましくは $2 \leq y \leq 40$ 、より好ましくは $8 \leq y \leq 34$)、

* $NH_2-CHR^{20}-CH_2-[O-CH_2-CHR^{20}]_y-NH_2$ (式中、 R^{20} は1つから8つの炭素原子を含有するアルキル基、好ましくはメチル基であり、 $1 \leq y \leq 50$ 、好ましくは $2 \leq y \leq 40$ 、より好ましくは $8 \leq y \leq 34$ 。これらのオリゴマーは、 R^{20} が CH_3 であるときには y の広範囲において名称ジェファーマイン（登録商標）で販売されている）、および

* $NH_2-CHR^{21}-CH_2-O-[CH_2-CH_2-O]_y-CH_2-CHR^{21}-NH_2$ (式中、 R^{21} は1つから8つの炭素原子を含有するアルキル基、好ましくはメチル基であり、 $1 \leq y \leq 50$ 、好ましくは $2 \leq y \leq 40$ 、より好ましくは $8 \leq y \leq 34$)。

【0107】

P^1 として、次式に対応するトリブロックコポリマーの使用もまたされ得る：

$NH_2-CHR^{22}-CH_2-[(O-CH_2-CHR^{22})_{x''}-(O-CH_2-CH_2)_{x'''}-(O-CH_2-CHR^{22})_{x_{iiii}}]_y-NH_2$

式中、 R^{22} は1つから8つの炭素原子を含有するアルキル基、好ましくはメチル基であり、 $1 \leq x'' \leq 50$ 、好ましくは $5 \leq x'' \leq 24$ 、 $1 \leq x''' \leq 50$ 、好ましくは $8 \leq x''' \leq 34$ 、 $1 \leq x_{iiii} \leq 50$ 、好ましくは $5 \leq x_{iiii} \leq 24$ 、 $1 \leq y \leq 50$ 、好ましくは $2 \leq y \leq 40$ 、より好ましくは $8 \leq y \leq 34$ 。

【0108】

ステップa₁) に用いられるアルキレンオキシドポリマー P^1 は、好ましくは、本発明において定義される次式の1つに対応するポリマーである： $H-[O-(CH_2)_x]_y-OH$ 、 $H-[O-CH_2-CHR^{18}]_y-OH$ 、または $H-[O-(CH_2)_{x_i}-O-(CH_2-CHR^{19})_{x_{ii}}]_y-OH$ 。

【0109】

それから、この具体的な態様において、式 (I I) に対応する単位 UP のアルキレンオキシドポリマー鎖 P は、次式のいずれか1つに対応し得る：

* $-[O-(CH_2)_x]_y-O-$ (式中、 $2 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 50$ 、好ましくは $2 \leq y \leq 40$ 、より好ましくは $8 \leq y \leq 34$)、

* $-[O-CH_2-CHR^{18}]_y-O-$ (式中、 R^{18} は1つから8つの炭素原子を含有するアルキル基、好ましくはメチル基、または1つから8つの炭素原子を含有するアルコキシ基、好ましくはメトキシ基であり、 $1 \leq y \leq 50$ 、好ましくは $2 \leq y \leq 40$ 、より好ましくは $8 \leq y \leq 34$)、

* $-[O-(CH_2)_{x_i}-O-(CH_2-CHR^{19})_{x_{ii}}]_y-O-$ (式中、 $1 \leq x_i \leq 4$ 、好ましくは $x_i = 1$ 、 $1 \leq x_{ii} \leq 2$ 、好ましくは $x_{ii} = 1$ 、 R^{19} は水素原子、または1つから8つの炭素原子を含有するアルキル基、好ましくは水素原子またはメチル基であり、 $1 \leq y \leq 50$ 、好ましくは $2 \leq y \leq 40$ 、より好ましくは $8 \leq y$

≤ 3 4) 、

* $-\text{NH}-\text{CHR}^{20}-\text{CH}_2-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}^{20}]_y-\text{NH}-$ (式中、 R^{20} は1つから8つの炭素原子を含有するアルキル基、好ましくはメチル基であり、 $1 \leq y \leq 50$ 、好ましくは $2 \leq y \leq 40$ 、より好ましくは $8 \leq y \leq 34$)、または

* $-\text{NH}-\text{CHR}^{21}-\text{CH}_2-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_y-\text{CH}_2-\text{CHR}^{21}-\text{NH}_2$ (式中、 R^{21} は1つから8つの炭素原子を含有するアルキル基、好ましくはメチル基であり、 $1 \leq y \leq 50$ 、好ましくは $2 \leq y \leq 40$ 、より好ましくは $8 \leq y \leq 34$)。

【0110】

次式に対応するアルキレンオキシドポリマー鎖Pもまた挙げられ得る：

10

$-\text{NH}-\text{CHR}^{22}-\text{CH}_2-[(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}^{22})_{x''}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}^{22})_{x'''}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}^{22})_{x'''}]_y-\text{NH}-$

式中、 R^{22} は1つから8つの炭素原子を含有するアルキル基、好ましくはメチル基であり、 $1 \leq x'' \leq 50$ 、好ましくは $5 \leq x'' \leq 24$ 、 $1 \leq x''' \leq 50$ 、好ましくは $8 \leq x''' \leq 34$ 、 $1 \leq x''i \leq 50$ 、好ましくは $5 \leq x''i \leq 24$ 、 $1 \leq y \leq 50$ 、好ましくは $2 \leq y \leq 40$ 、より好ましくは $8 \leq y \leq 34$ 。

【0111】

アルキレンオキシドポリマー鎖Pは、好ましくは、上で定義されている式の1つに対応する鎖である： $-\text{O}-[\text{CH}_2]_x-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}^{18}-\text{O}-$ 、または $-\text{O}-[\text{CH}_2]_{xi}-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CHR}^{19}]_{xi}-\text{O}-$ 。

20

【0112】

本発明の1つの態様において、ステップa₁)は、塩基性媒体中におけるアルキレンオキシドポリマーとのイオン性ジフルオロモノマー(I)の重縮合を含む。このケースにおいては、下で定義される式(I I I-a)または(I I I-a')のアイオノマーが得られる。

【0113】

ステップa₁)は、塩基性媒体中におけるいくつかの(例えば2つまたは3つの)異なるアルキレンオキシドポリマーとのイオン性ジフルオロモノマー(I)の重縮合を含み得る。

【0114】

30

例えば、イオン性ジフルオロモノマー(I)はP¹、P^{1'}、および任意にP^{1''}と反応し得、P^{1'}およびP^{1''}はP¹と同じ定義を有し、P¹、P^{1'}、P^{1''}は異なる。

【0115】

このケースにおいては、繰り返し単位UP、UP'、および任意にUP''を含む統計アイオノマーが得られ(例えば、下で定義される式(I I I-b₁)のアイオノマー)、P'およびP''はPと同じ定義を有し、P、P'、P''は異なる。単位UP、UP'、およびUP''は形成されるアイオノマー中に統計的に分布する。

【0116】

ステップa₁)は、塩基性媒体中におけるアルキレンオキシドポリマーP¹とのいくつかの異なるイオン性ジフルオロモノマー(本発明において定義される通り)の重縮合を含み得る。

40

【0117】

例えば、ポリマーP¹はイオン性ジフルオロモノマー(I)、イオン性ジフルオロモノマー(I')、および任意にイオン性ジフルオロモノマー(I'')と反応し得、式(I')および(I'')は式(I)のものと同じ定義を有し、3つのモノマーは異なる。

【0118】

このケースにおいては、繰り返し単位UP_I、UP'_I、および任意にUP''_Iを含む統計アイオノマーが得られ(例えば、下で定義される式(I I I-b₂)のアイオノマー)、(I')および(I'')は(I)のものと同じ定義を有し、3つのモノマーは異なる。単位UP_I、UP'_I、およびUP''_Iは形成されるアイオノマー中に統計的に分布す

50

る。

【0119】

ステップ a_1) には、ステップ a_1) のイオン性ジフルオロモノマーとは異なる他のイオン性ジフルオロモノマーまたはステップ a_1) のアルキレンオキシドポリマー P^1 とは異なる他のアルキレンオキシドポリマーどちらかを含む、いくつかの他のステップが後続し得る。これらのステップは下で詳述される。

【0120】

プロセスは、ステップ a_1) の後に、 P^1 とは異なるいくつかのアルキレンオキシドポリマーによる (例えば、先に定義された P^1 ' および任意に P^1 " による)、ステップ a_i) において用いられるイオン性ジフルオロモノマー (I) の重縮合とは異なるいくつかの他のステップ a_i) をもまた含み得る。

10

【0121】

例えば、イオン性ジフルオロモノマー (I) は、ステップ a_1) に従ってアルキレンオキシドポリマー P^1 と、それからステップ a_2) に従って先に定義された P^1 ' と、それから任意にステップ a_3) に従って先に定義された P^1 " と重縮合し得る。

【0122】

このケースにおいては、繰り返し単位 $(UP)_p$ 、 $(UP')_p$ 、および $(UP'')_p$ のブロックが別個のステップ a_1)、 a_2)、および a_3) に従って別個に形成され、それから、前記ブロックが最終ステップ a_i) (すなわち本ケースにおいては a_3) の爾後のステップ a') において重縮合して、ブロックアイオノマー (例えば、下で定義される式 $(III-c_1)$ のアイオノマー) を形成する。

20

【0123】

プロセスは、ステップ a_1) の後に、ステップ a_1) に用いられるものとは異なる本発明において定義されるいくつかのイオン性ジフルオロモノマーによる (例えば、先に定義された式 (I') のモノマーおよび任意に式 (I'') のモノマーによる)、ステップ a_1) において用いられるアルキレンオキシドポリマー P^1 の重縮合とは異なるいくつかの他のステップ A_i) をもまた含み得る。

【0124】

例えば、アルキレンオキシドポリマー P^1 は、ステップ a_1) においてイオン性ジフルオロモノマー (I) と、それからステップ A_2) においてイオン性ジフルオロモノマー (I') と、それから任意にステップ A_3) においてイオン性ジフルオロモノマー (I'') と重縮合し得る。

30

【0125】

このケースにおいては、繰り返し単位 $(UP_I)_p$ 、 $(UP'_I)_p$ 、および $(UP''_I)_p$ のブロックが別個のステップ a_1)、 A_2)、および A_3) において別個に形成され、それから、前記ブロックが最終ステップ A_i) (すなわち本ケースにおいては A_3) の爾後のステップ A') において重縮合して、ブロックアイオノマー (例えば、下で定義される式 $(III-c_2)$ のアイオノマー) を形成する。

【0126】

プロセスは、ステップ a_1) の後に、先に定義されたアルキレンオキシドポリマー P^1 ' との、ステップ a_1) に由来するアイオノマーの重縮合のステップ α) をもまた含み得る。それから、下で定義される式 $(III-d_1)$ のアイオノマーが得られる。

40

【0127】

プロセスは、ステップ a) の後に、先に定義されたイオン性ジフルオロモノマー (I') との、ステップ a_1) に由来するアイオノマーの重縮合のステップ α') をもまた含み得る。それから、下で定義される式 $(III-d_2)$ のアイオノマーが得られる。

【0128】

それゆえに、得られる本発明のアイオノマー (統計、交互、またはブロック) は、2つまたは3つの異なるアルキレンオキシドポリマー鎖、例えば式 $[-O-CH_2-CH_2-]_y-O-$ のエチレンオキシドポリマー鎖および/またはトリメチレンオキシド鎖 $[-O-$

50

$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2]_y - \text{O}$ および／またはプロピレンオキシド鎖 $[\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CHCH}_3]_y - \text{O}$ を含み得る。

【0129】

本発明のプロセスの第1の変形に従って、プロセスは、ステップ a_1) の後に、またはそれが存在する場合には任意にステップ a_i)、 a')、 A_i)、 A')、 α)、もしくは α') のいずれか1つの後に、アイオノマーを、前記アイオノマーと重縮合する能力がある少なくとも2つの官能基 F^1 と任意に少なくとも1つの後重合可能官能基 F^2 とを含む化合物Gとの接触下に置く少なくとも1つのステップb) をもまた含み得る。

【0130】

結果的に、ステップb) は、化合物Gとのアイオノマーの重縮合のステップである。これは、特に、下で定義される式 $(\text{I I I} - e)$ または $(\text{I I I} - e')$ のアイオノマーを与えることを可能にする。

10

【0131】

官能基 F^1 は、塩素原子などのハロゲン原子、イソシアネート官能基、またはカルボン酸官能基であり得る。

【0132】

例として、少なくとも2つの官能基 F^1 を含む化合物Gは、ジイソシアネート、トリイソシアネート、ジまたはトリハロ化合物、あるいはステップ a_1) の、またはそれが存在する場合には任意にステップ a_i)、 a')、 A_i)、 A')、 α)、もしくは α') のいずれか1つのアイオノマーのアルキレンオキシドポリマー鎖P、特に前記鎖の末端基と、重縮合に従って反応する能力がある2つ以上の官能基 F^1 を含むいずれかの他の化合物であり得る。

20

【0133】

ジイソシアネートは、アルキレンジイソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI)、トルエンジイソシアネート (TDI) (例えば2, 4-ジイソシアネート、トルエン2, 6-ジイソシアネート)、オリゴ(オキシアルキレン) α , ω -ジイソシアネート (例えば、PEG α , ω -ジイソシアネートまたは PTHF α , ω -ジイソシアネート) であり得る。

【0134】

特に、ジイソシアネートまたはトリイソシアネート型の化合物Gは、アルキレンオキシドポリマー鎖Pと重縮合してポリウレタン(末端基がアルコールであるとき)またはポリ尿素(末端基が第1級アミンであるとき)を与え得る。

30

【0135】

本発明において、用語「後重合可能官能基 F^2 」は、ステップ a_1) のまたはそれが存在する場合には任意にステップ a_i)、 a')、 A_i)、 A')、 α)、もしくは α') のいずれか1つのアイオノマーのアルキレンオキシドポリマー鎖P、特に前記鎖の末端基とは反応しないが、爾後の重合(例えばイオン重合、ラジカル重合、または重縮合)が実施されることを許し得る官能基を意味する。

【0136】

少なくとも2つの官能基 F^1 と1つの後重合可能官能基 F^2 とを含む化合物Gの例として、3-クロロ-2-クロロプロパー1-エン、または1, 4-ジブロモブター2-エンのZおよびE異性体(すなわちシスおよびトランス)が挙げられ得る。

40

【0137】

化合物Gとしての3-クロロ-2-クロロプロパー1-エンは、アリル位置のその-C1官能基(官能基 F^1)によって重縮合(ステップb))に従ってアルキレンオキシドポリマー鎖Pと反応し、これはアルケニル型の後重合可能官能基 F^2 をもまた含む。

【0138】

後重合可能官能基 F^2 は、化学的、熱的、または光化学的に重合可能、好ましくは光化学的に重合可能であり得る。

【0139】

50

後重合可能官能基 F^2 は、アルコキシシラン、アルケニル、アルキニル、ビニルエーテル、アクリレート、またはメタクリレート官能基であり得る。

【0140】

化合物 G が後重合可能官能基 F^2 を含むときには、本発明のプロセスは、ステップ b) の帰結として得られるアイオノマーの後重合（例えば、ラジカル重合、イオン重合、または加水分解重縮合）のステップ c) をもまた含み得る。

【0141】

後重合 c)（すなわち架橋）は、架橋型アイオノマー、すなわち 1 に近いカチオン輸率を達成するために好都合である三次元ネットワークを形成することを可能にし得る。

【0142】

架橋型アイオノマーにおいては、化学結合は、三次元ネットワークの形成に至るように空間の全方向に形成される。

【0143】

後重合ステップ c) はアイオノマーの比誘電率を増大させ、それゆえにアイオノマーのイオン対の解離を増大させ得る。

【0144】

特に、アルケニル官能基を持つアイオノマーがステップ b) の帰結として得られ得る。次に、得られたアイオノマーはステップ b') において炭酸ビニレンなどの不飽和環式カーボネートと反応し得る。最後に、b') の帰結として得られたアイオノマーは、アイオノマーのアルケニル官能基および炭酸ビニレンの間の共重合を許すために後重合（例えば、ラジカル、熱、または光化学開始）のステップ c) を受け得る。

【0145】

本発明のプロセスの第 2 の変形に従って、プロセスは、ステップ a_1) の後に、またはそれが存在する場合には任意にステップ a_i)、 a')、 A_i)、 A')、 α)、もしくは α') のいずれか 1 つの後に、アイオノマーを、前記アイオノマーと縮合する能力がある官能基 F^1 と任意に少なくとも 1 つの後重合可能官能基 F^2 とを含む化合物 H との接触下に置く少なくとも 1 つのステップ d) をもまた含み得る。

【0146】

官能基 F^1 および F^2 は先に定義された通りである。

【0147】

結果的に、ステップ d) は化合物 H とのアイオノマーの縮合のステップである。これは、特に、下で定義される式 (III-f) または (III-f') のアイオノマーを与えることを可能にする。

【0148】

例として、官能基 F^1 を含む化合物 H は、イソシアナートプロピルトリアルコキシシラン、あるいはステップ a_1) の、またはそれが存在する場合には任意にステップ a_i)、 a')、 A_i)、 A')、 α)、もしくは α') のいずれか 1 つのアイオノマーのアルキレンオキシドポリマー鎖、特に前記鎖の末端基と、重縮合に従って反応する能力がある 1 つの官能基 F^1 のみを含むいずれかの他の化合物であり得る。

【0149】

化合物 H がイソシアナートプロピルトリアルコキシシランであるときに、これはアルキレンオキシドポリマー鎖 P と縮合して、単一のウレタンまたは尿素結合を与え得る。

【0150】

化合物 H が後重合可能官能基 F^2 を含むときに、本発明のプロセスは、ステップ d) の帰結として得られるアイオノマーの後重合（例えば、ラジカル重合、イオン重合、または加水分解重縮合）のステップ e) をもまた含み得る。

【0151】

特に、化合物 H がイソシアナートプロピルトリアルコキシシランであるときに、縮合ステップ d) の帰結として得られるモノマーは、ポリシロキサンを形成するためのゾルゲル法による加水分解重縮合のステップ e) を受け得る。

10

20

30

40

50

【0152】

本発明のプロセスの第3の変形に従って、プロセスは、ステップ a_1)の後に、またはそれが存在する場合には任意にステップ a_i)、 a')、 A_i)、 A')、 α)、もしくは α')のいずれか1つの後に、アイオノマーを、ラジカルまたはイオン重合、好ましくはラジカル重合に従って前記アイオノマーと反応する能力がある化合物Jとの接触下に置く少なくとも1つのステップf)をもまた含み得る。

【0153】

化合物Jは、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルピリジン、アセナフチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アルキルアクリレート（例えばメチルアクリレート）、アルキルメタクリレート（例えばメチルメタクリレート）、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-アルキルアクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド、または炭酸ビニレンから選ばれ得る。具体的には、アルキレンオキシドポリマー鎖のヒドロキシル($-OH$)または第1級アミン($-NH_2$)末端基が重合を開始するために用いられ得、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリアセナフチレン、ポリアルキルアクリレート、ポリアルキルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、またはポリメタクリロニトリル系のジブロックまたはトリブロックポリマーへのアクセスを与える。

【0154】

ステップf)は、特に下で定義される式(I I I - g)のアイオノマーを与えることを可能にする。

【0155】

例として、ヒドロキシル末端基($-OH$)はNaHによる処理によってナトリウムアルコキシドに変換され得る。それから、それらのアルコキシド基はアクリロニトリル、メタクリロニトリル、またはアルキルアクリレートおよびメタクリレートのアニオン重合を開始し得る。

【0156】

アミン末端基は金属Naによる処理によってナトリウムアミドに変換され得る。それから、それらのアミド基はスチレンの重合を開始し得る。

【0157】

それぞれ末端塩素を持つジフェニルスルホン基または末端フッ素を持つベンゾフェノン基を末端とする、ポリエーテルスルホンまたはポリエーテルエーテルケトン型のポリマーを調製することもまた可能である。別個に、 $-OH$ または $-NH_2$ を末端とするアイオノマーはそれぞれナトリウムアルコキシドまたはアミドに変換され、それから、先に調製されたポリマーの末端塩素またはフッ素と反応してジブロックまたはトリブロックコポリマーを形成する。

【0158】

コントロールされた差次的な化学量論によって、2つの末端においてそれぞれ塩素またはフッ素を末端とするポリエーテルスルホンまたはポリエーテルエーテルケトン調製することもまた可能である。それから、ナトリウムジアルコキシドまたはジアミド形態でのアイオノマーとの重縮合は、交互の剛直な疎水性ポリエーテルスルホンおよび／またはポリエーテルエーテルケトンポリマーブロックと柔軟な親水性アイオノマーブロックとを有するポリマーに至る。第1のブロックは優秀な機械的強度を保証し、第2のものはイオン伝導特性を保証する。剛直なブロックのサイズを改変することによって、これらのジ、トリ、およびマルチブロックコポリマーは溶媒を追加することなしに用いられ得る。もたらされるポリマーは注目すべき機械的特性を有するであろうが、専らポリエーテルに基づくアイオノマーよりは伝導性ではないであろう。しかしながら、それらのブロックコポリマーはゲルの形成に高度に適しており、剛直な疎水性ブロックは優秀な機械的強度を保証し、液体溶媒（例えば炭酸エステル溶媒）による過度の膨潤を防ぐであろう。

【0159】

プロセスは、ステップ a_1)、 a_i)、 a')、 A_i)、 A')、 α)、 α')、 b)、 b')、 c)、 d)、 e)、またはf)のいずれか1つの後に、別の所望のカチオンM

によってアイオノマーのカチオンMを置き換えるためにカチオン交換のステップg)をもまた含み得る。

【0160】

本発明のアイオノマーは水溶性であり、結果的に、ステップa₁)、a_i)、a')、A_i)、A')、α)、α')、b)、b')、c)、d)、e)、f)、またはg)のいずれか1つの爾後に、ステップh)において限外濾過によって難く精製可能である。

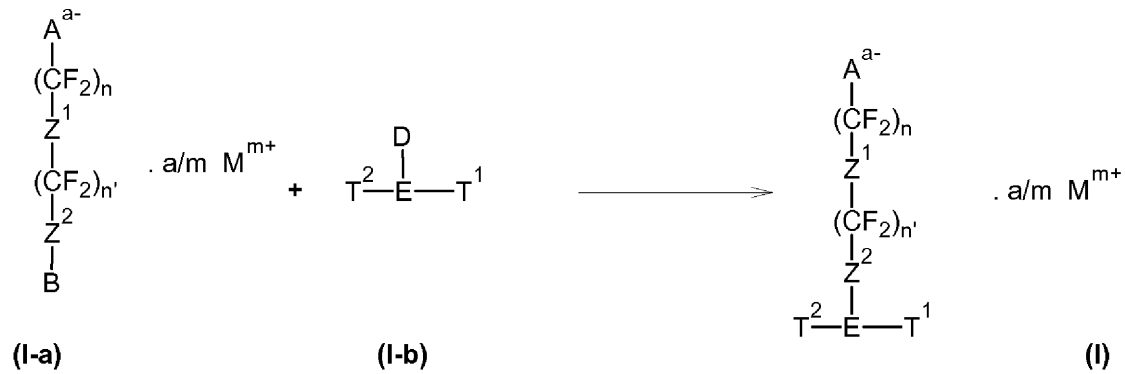
【0161】

本発明において定義されるイオン性ジフルオロモノマー(I)は、次の反応スキームに従って化合物(I-a)を化合物(I-b)と反応させる少なくとも1つのステップi)

、

【0162】

【化7】



10

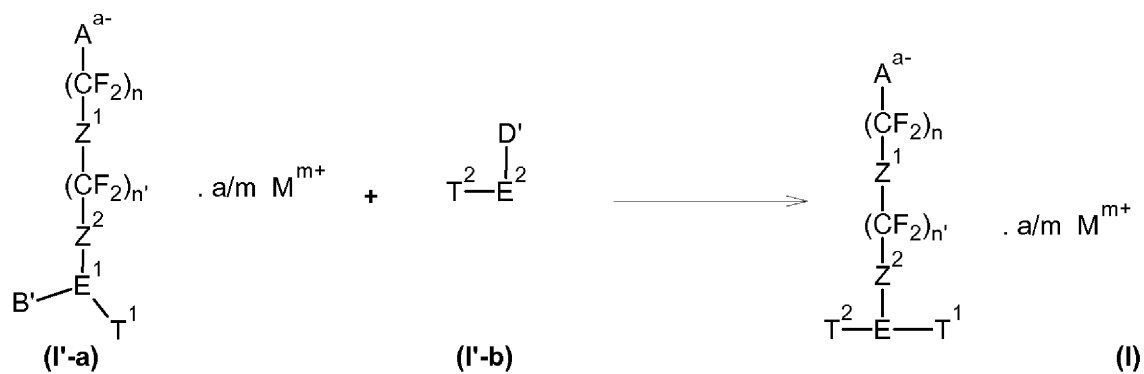
20

【0163】

または、次の反応スキームに従って化合物(I'-a)を化合物(I'-b)と反応させる少なくとも1つのステップi')、

【0164】

【化8】



30

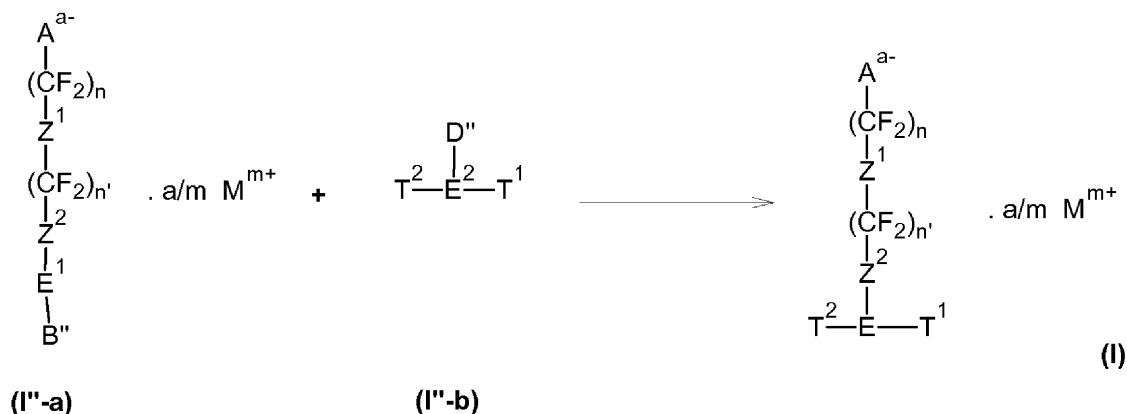
40

【0165】

または、次の反応スキームに従って化合物(I''-a)を化合物(I''-b)と反応させる少なくとも1つのステップi'')、

【0166】

【化 9】



10

【0167】

を含むプロセスに従って調製され得、

Z^1 、 Z^2 、 n 、 n' 、 T^1 、 T^2 、 E 、 A 、 a 、 m 、および M は本発明において定義される通りであり、

基 B および D 、基 B' および D' 、ならびに基 B'' および D'' は互いに反応できるように適切に選ばれ、 E^1 および E^2 は芳香族基 E を形成できるように適切に選ばれる。

【0168】

20

ステップ i)は E が芳香族環を含むときに一般的に用いられるが、ステップ i')またはステップ i'')は E が2つまたは3つの芳香族環を含むときに好ましい。加えて、 T^1 および T^2 が同じ芳香族環上にはない場合にはステップ i')が用いられ、 T^1 および T^2 が同じ芳香族環上にある場合にはステップ i'')が用いられる。

【0169】

Z^2 が酸素原子であるときに、ステップ i)は好ましくは求核置換反応である。

【0170】

特に、ステップ i)は、式(I-b)の化合物(式中、 D はヨウ素、臭素、または塩素原子である)と、式(I-a)の化合物(式中、 B は水素原子である)と、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、および水素化リチウムから選ばれる少なくとも1つの試薬(塩基)との存在下において実施される。

30

【0171】

Z^2 が硫黄原子であるときに、ステップ i)は好ましくは求核置換反応である。

【0172】

特に、ステップ i)は、(I-b)の化合物(式中、 D はヨウ素、臭素、または塩素原子である)と、式(I-a)の化合物(式中、 B は水素原子である)と、水素化ナトリウムまたは水素化リチウムなどの少なくとも1つの試薬(塩基)との存在下において実施される。

【0173】

Z^2 が基 $S=O$ または基 $S(=O)_2$ であるときには、ステップ i)は、好ましくは、 Z^2 が硫黄原子であるイオン性ジフルオロモノマーへのアクセスを獲得するための第1のサブステップ(前記サブステップは先に定義された通りである)と酸化の第2のサブステップとを含む。

40

【0174】

特に、ステップ i)は、第1のサブステップに従って式(I-b)の化合物(式中、 D はヨウ素、臭素、または塩素原子である)と、式(I-a)の化合物(式中、 B は水素原子である)と、水素化ナトリウム、水素化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、または炭酸リチウムなどの少なくとも1つの試薬(塩基)との存在下において、第2のサブステップに従ってメタクロロ過安息香酸(mCPBA)などの少なくとも1つの有機ペルオキシドの存在下において実施される。

50

【0175】

$Z^2 = O$ 、 S 、 $S = O$ 、または $S(=O)_2$ について上で記載されている反応は、 $n' = 0$ （結果的に、 Z^2 は単結合である）および $Z^1 = O$ 、 S 、 $S = O$ 、または $S(=O)_2$ のときにもまた適用可能である。

【0176】

Z^2 が $C=O$ 基であるときに、ステップ i) は好ましくはフリーデル・クラフツ反応である。

【0177】

特に、ステップ i) は、式 (I-a) の化合物（式中、 B は塩素原子である）と、式 (I-b) の化合物（式中、 D は基 E の芳香族環上に直接的に位置する水素原子であり、前記芳香族環は水素に対してオルトの位置にフッ素原子 (T^1 もしくは T^2) またはメトキシ基 ($-OMe$) を有する）と、 $AlCl_3$ 型の試薬との存在下において実施される。

10

【0178】

Z^2 が単結合であり $n' \neq 0$ のとき、または Z^1 が単結合であり $n' = 0$ （結果的に、 Z^2 は単結合である）のときに、ステップ i) は好ましくはウルマン型のカップリング反応である。

【0179】

特に、ステップ i) は、式 (I-a) の化合物（式中、 B はヨウ素原子などのハロゲン原子である）と、式 (I-b) の化合物（式中、 D は臭素またはヨウ素原子などのハロゲン原子である）と、銅 (0) との存在下において、ジメチルスルホキシド (DMSO) またはジメチルアセトアミド (DMAc) などの溶媒中で実施される。

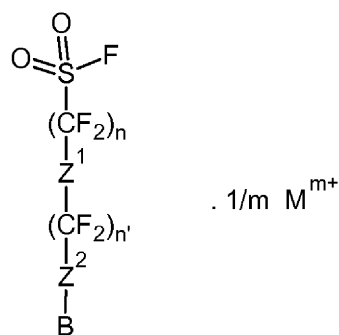
20

【0180】

プロセスは、ステップ i) の前に、下の式 (I-c) に対応する化合物からの式 (I-a) の化合物の調製のステップ i_0) をもまた含み得、

【0181】

【化10】



30

(I-c)

【0182】

式中、 Z^1 、 n 、 m 、および M は本発明において定義される通りであり、 Z^2 は単結合であり $n' \neq 0$ 、または Z^1 は単結合であり $n' = 0$ 、基 B はヨウ素原子などのハロゲン原子である。

40

【0183】

ステップ i_0) の第1の変形に従って、化合物 (I-c) はテトラヒドロフランなどの有機溶媒中で金属 M の水酸化物との接触下に置かれ、 M は本発明において定義される通りである。結果的に、スルホニルフルオリドの（すなわち、化合物 (I-c) の）加水分解は式 (I-a) の化合物に直接的に至り、式中、 A^{a-} は本発明において定義されるスルホネートアニオンである。

【0184】

ステップ i_0) の第2の変形に従って、化合物 (I-c) は、塩基性媒体中において、

50

特にトリエチルアミンの存在下において、アセトニトリルなどの有機溶媒中において式 $\text{R SO}_2\text{NH}_2$ のスルホンアミドとの接触下に置かれ、Rは本発明において定義される通りである。それから、得られた化合物は水系媒体中において金属Mの水酸化物との接触下に置かれ、Mは本発明において定義される通りである。結果的に、式 $\text{R SO}_2\text{NH}_2$ のスルホンアミドによるスルホニルフルオリドの（すなわち化合物（I-c）の）求核置換反応、それからスルホンイミドの形成は、直接的に式（I-a）の化合物に至り、式中、 $\text{A}^{\text{a}-}$ は本発明において定義されるスルホンイミドアニオンである。

【0185】

ステップ i_0 ）の第3の変形に従って、化合物（I-c）はアセトニトリルなどの有機溶媒中において式 $\text{M}'^+ (\text{CHR}'\text{R}'')$ の塩との接触下に置かれ、 M'^+ は Na^+ 、 K^+ 、または Li^+ などの一価カチオンであり、 R' および R'' は本発明において定義される通りである。それから、得られた化合物は水系媒体中において金属Mの水酸化物との接触下に置かれ、Mは本発明において定義される通りである。結果的に、式 $\text{M}'^+ (\text{CHR}'\text{R}'')$ の塩によるスルホニルフルオリドの（すなわち化合物（I-c）の）求核置換反応、それからカルバニオンの形成は、直接的に式（I-a）の化合物に至り、式中、 $\text{A}^{\text{a}-}$ は本発明において定義されるカルバニオンである。

10

【0186】

ステップ i' ）〔またはそれぞれステップ i'' ）〕は、式（I'-a）の〔またはそれぞれ式（I''-a）の〕化合物（式中、 B' 〔またはそれぞれ B'' 〕はチオール基、アルコール基、カルボン酸基、アミド基、およびアミン基から選ばれる）による、特に塩基性媒体中における式（I'-b）の〔またはそれぞれ式（I''-b）の〕化合物（式中、 D' 〔またはそれぞれ D'' 〕はフッ素、塩素、またはヨウ素原子などのハロゲン原子である）の求核置換反応によって実施され得る。

20

【0187】

B' および D' または B'' および D'' の定義は逆であり得る。すなわち、ステップ i' ）〔またはそれぞれステップ i'' ）〕は、式（I'-b）の〔またはそれぞれ式（I''-b）の〕化合物（式中、 D' 〔またはそれぞれ D'' 〕はチオール基、アルコール基、カルボン酸基、アミド基、およびアミン基から選ばれる）による、特に塩基性媒体中における式（I'-a）の〔またはそれぞれ式（I''-a）の〕化合物（式中、 B' 〔またはそれぞれ B'' 〕はフッ素、塩素、またはヨウ素原子などのハロゲン原子である）の求核置換反応によって実施され得る。

30

【0188】

これらの態様に従って、得られる芳香族基Eは、芳香族基 E^1 および E^2 が連結されることを許す少なくとも1つの官能基要素を含む。

【0189】

E^1 （またはそれぞれ E^2 ）は5つから15個の炭素原子、好ましくは5つから10個の炭素原子を含む芳香族基であり、 E^1 （またはそれぞれ E^2 ）は少なくとも1つの芳香族環を含み、2つよりも多くの芳香族環を含まないということが理解される。

【0190】

芳香族基 E^1 （またはそれぞれ E^2 ）は、芳香族環の1つ以上の上に存在するか、またはいくつかの芳香族環が互いに連結されることを許す非芳香族要素（「官能基」要素とも言われる）を含み得る。それらの非芳香族要素はアルキル、アルケニル、アルキニル、ハロアルキル、共役ジエニル、アルコール、エーテル、カルボン酸、ケトン、エステル、アミド、アミン、ニトロ基などであり得る。

40

【0191】

芳香族基 E^1 （またはそれぞれ E^2 ）は1つ以上の窒素、硫黄、もしくは酸素原子などのヘテロ原子を含み得るか、または専ら炭素および水素原子からなり得る。

【0192】

用語「芳香族環」は本発明において定義される通りである。

【0193】

50

好ましい態様に従って、 E^1 および E^2 はフェニル基である。

【0194】

基 B' または D' (あるいは、それぞれ B'' または D'') がチオール基であるときには、プロセスは、ステップ i') またはステップ i'') の後に、チオール基からスルホキシドまたはスルホンへの酸化のステップを含み得る。

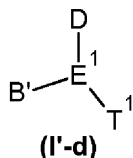
【0195】

プロセスは、ステップ i') の前に、先に定義された化合物 ($I-a$) を次式を有する化合物 ($I'-d$) と反応させることによって化合物 ($I'-a$) を調製するステップ $i_{0'}$) をもまた含み得、

【0196】

【化11】

10



【0197】

式中、 B' 、 D 、 E^1 、および T^1 は本発明において定義される通りである。

【0198】

ステップ $i_{0'}$) は、特に Z^2 または Z^1 の性質および化合物 ($I-a$) の n' の値に従って基 B を基 D と反応させることを可能にする、本発明において上で挙げられた反応のいずれかに従って実施され得る。

20

【0199】

化合物 ($I-a$) は、本発明において定義される化合物 ($I-c$) から本発明に記載される変形の1つに従って得られ得る。用いられる変形は、特に所望のアニオン A^{a-} の性質に応じて選ばれるであろう。

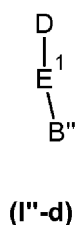
【0200】

プロセスは、ステップ i'') の前に、先に定義された化合物 ($I-a$) を次式を有する化合物 ($I''-d$) と反応させることによって化合物 ($I''-a$) を調製するステップ $i_{0''}$) をもまた含み得、

30

【0201】

【化12】



【0202】

式中、 B'' 、 D 、および E^1 は本発明において定義される通りである。

40

【0203】

ステップ $i_{0''}$) は、特に Z^2 または Z^1 の性質および化合物 ($I-a$) の n' の値に従って基 B を基 D と反応させることを可能にする、本発明において上で挙げられた反応のいずれかに従って実施され得る。

【0204】

化合物 ($I-a$) は、本発明に記載される変形の1つに従って、本発明において定義される化合物 ($I-c$) から得られ得る。用いられる変形は、特に所望のアニオン A^{a-} の性質に応じて選ばれるであろう。

【0205】

50

それゆえに、イオン性ジフルオロモノマー（I）を調製するためのプロセスは単純で経済的である。特に、基 T^1 および T^2 としての2つのフッ素原子の存在は有利である。なぜなら、それはイオン性ジフルオロモノマー（I）を急速かつ定量的に得ることを可能にするからである。具体的には、第1に、得られるイオン性ジフルオロモノマーは難なく精製可能であり、第2に、プロセスは、ヒドロキシル、アミン、カルボン酸、エステル、またはチオールなどの基が本発明のフッ素原子 T^1 および T^2 の代わりに用いられる場合に必要となるであろう全ての保護および脱保護ステップを回避する。

【0206】

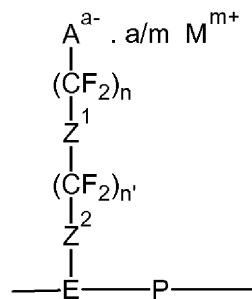
その上、イオン性ジフルオロモノマー（I）は、出発材料がカルボン酸またはエステル基によって二官能化されたイオン性モノマーである場合に得られるであろうエステルおよびアミド結合よりも、特に加水分解に関しては安定であるエーテル結合を形成することによって、アルキレンオキシドオリゴマーまたはポリマーと反応するという利点を有する。このより良好な安定性は、前記イオン性ジフルオロモノマー（I）の分解なしに水による洗浄を許す。

【0207】

本発明の第2の対象はアイオノマーであり、それが、下の式（II）に対応する少なくとも繰り返し単位UPを含むことを特徴とし、

【0208】

【化13】



(II)

【0209】

式中、A、n、n'、 Z^1 、 Z^2 、E、m、a、およびMは本発明の第1の対象において定義されている通りであり、Pはアルキレンオキシドポリマー鎖である。

【0210】

Pは本発明の第1の対象において定義されている通りである。

【0211】

アイオノマーは、p個の単位UP、好ましくは少なくとも2つの単位UPを含み得、特に $2 \leq p \leq 100$ 、好ましくは $2 \leq p \leq 50$ である。

【0212】

アイオノマーは、本発明の第1の対象に従うプロセスによって得られ得る。

【0213】

上で説明されているように、本発明のプロセスは、上で定義されている繰り返し単位UP、換言すると、イオン性基 $E - Z^2 - (CF_2)_n - Z^1 - (CF_2)_n - A^{a-} \cdot (a/m) M^{m+}$ / アルキレンオキシドポリマー鎖 / イオン性基 $E - Z^2 - (CF_2)_n - Z^1 - (CF_2)_n - A^{a-} \cdot (a/m) M^{m+}$ / アルキレンオキシドポリマー鎖の交互などを含有するアイオノマーを形成することを可能にする重縮合である。かかる交互は、得られるポリマーの解離と、結果的にイオン伝導性とを減少させる隣接するイオン性基の存在を回避することを可能にする。重縮合は、イオン性基の位置が精確に知られたアイオノマーを得ることをもまた可能にする。

【0214】

本発明の特に好ましい態様において、アイオノマーのアルキレンオキシドポリマー鎖P

は、（アルキレンオキシドポリマー P¹ の末端基またはアルキレンオキシドポリマー鎖の末端ヘテロ原子によって）基 E の芳香族環（単数または複数）に直接的に結合される。このアイオノマーは、フッ素原子 T¹ および T² が芳香族基 E の芳香族環（単数または複数）の置換基であるときに、本発明のプロセスによって得られる。

【0215】

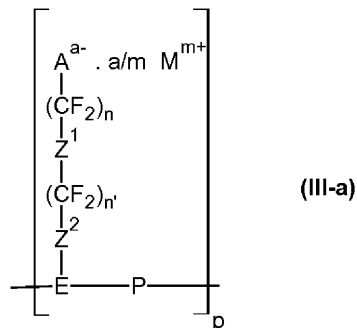
具体的な態様において、アイオノマーは繰り返し単位 U P のみを含む。

【0216】

それゆえに、それは下の式（III-a）に対応し、

【0217】

【化14】



10

20

【0218】

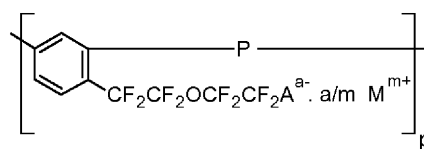
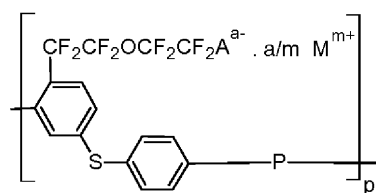
式中、A、n、n'、Z¹、Z²、E、m、a、M、P、および p は本発明の第1の対象において定義されている通りである。

【0219】

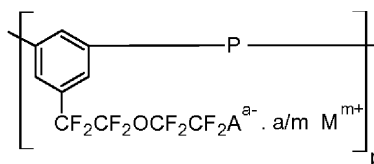
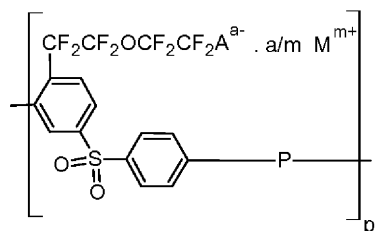
本発明の好ましい態様に従って、本発明のアイオノマーは下の式（III-a'）のいずれか1つに対応し、

【0220】

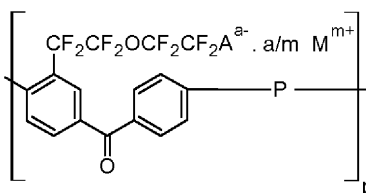
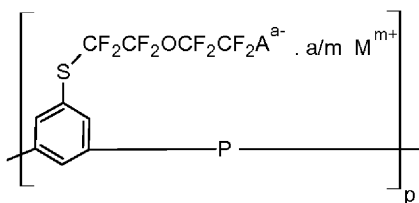
【化15】



30



40



【0221】

50

式中、A、m、a、M、P、およびpは本発明の第1の対象において定義されている通りである。

【0222】

別の態様において、アイオノマーは、アルキレンオキシドポリマー鎖Pのものと同じ定義を有するアルキレンオキシドポリマー鎖P'をもまた含み、P'はPとは異なる。

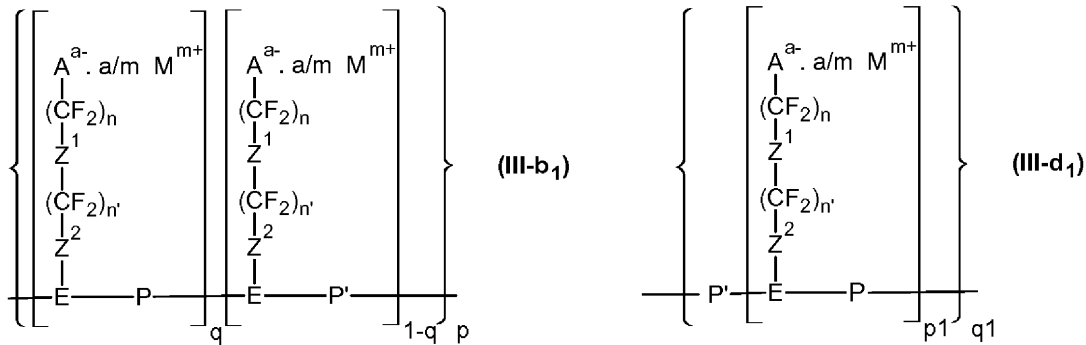
【0223】

このケースにおいては、アイオノマーは下の式(III-b₁)、(III-c₁)、または(III-d₁)に対応し得、

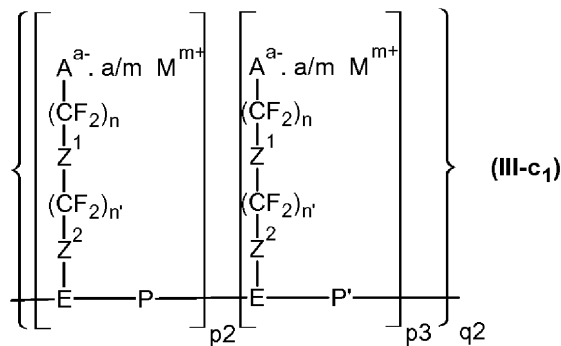
【0224】

【化16】

10



20



30

【0225】

式中、A、n、n'、Z¹、Z²、E、m、a、M、P、P'、およびpは本発明の第1の対象において定義されている通りであり、q、q₁、q₂、p₁、p₂、およびp₃はpと同じ定義を有する。

【0226】

別の態様において、アイオノマーは、イオン性ジフルオロモノマー(I)のものと同じ定義を有するイオン性ジフルオロモノマー(I')をもまた含み、モノマーは異なる。

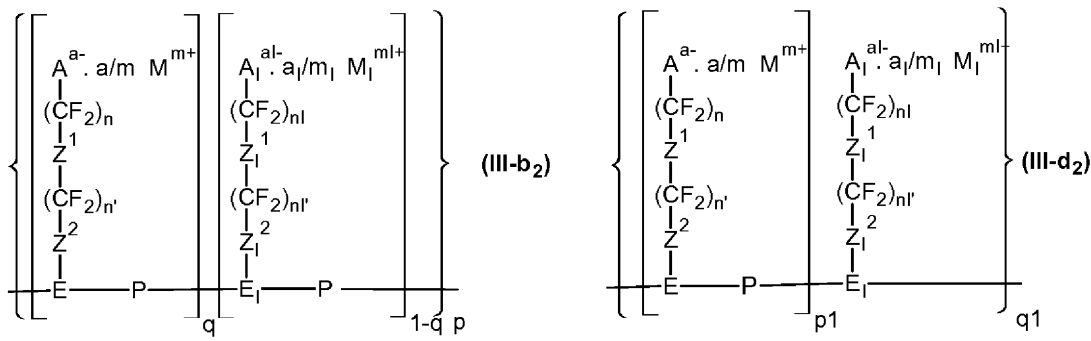
【0227】

このケースにおいては、アイオノマーは下の式(III-b₂)、(III-c₂)、または(III-d₂)に対応し得、

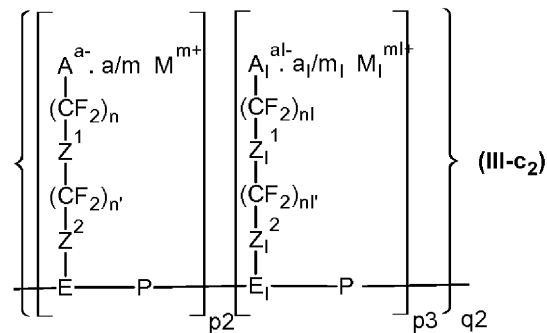
【0228】

40

【化 1 7】



10



20

【0 2 2 9】

式中、 A 、 n 、 n' 、 Z^1 、 Z^2 、 E 、 m 、 a 、 M 、 P 、および p は本発明の第 1 の対象において定義されている通りであり、 q 、 q_1 、 q_2 、 p_1 、 p_2 、および p_3 は p と同じ定義を有し、 A_I 、 n_I 、 n_I' 、 Z_I^1 、 Z_I^2 、 E_I 、 m_I 、 a_I 、および M_I はそれぞれ A 、 n 、 n' 、 Z^1 、 Z^2 、 E 、 m 、 a 、および M と同じ定義を有し、 A_I は A とは異なり、および／または n_I は n とは異なり、および／または n_I' は n' とは異なり、および／または Z_I^1 は Z^1 とは異なり、および／または Z_I^2 は Z^2 とは異なり、および／または E_I は E とは異なり、および／または M_I は M とは異なるということが理解される。

30

【0 2 3 0】

具体的な態様において、イオン性部分はアニオンのみが異なる（すなわち、 $A_I^{a_I-}$ が A^{a-} と異なるのみ）。例えば、 A^{a-} はスルホネートアニオン、 $A_I^{a_I-}$ はスルホンイミドアニオンであり得る。

【0 2 3 1】

アルキレンオキシドポリマー鎖 P は、その末端基の利用によって、本発明の第 3 の対象において定義されている化合物 G と重縮合し得る（*c f.* 本発明のプロセスの第 1 の変形）。

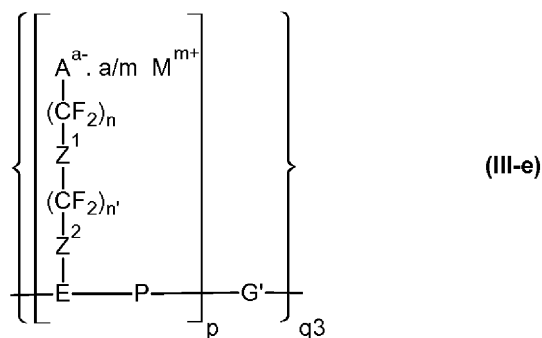
【0 2 3 2】

このケースにおいては、本発明のアイオノマーは下の式（III-e）に対応し得、

【0 2 3 3】

40

【化 1 8】



10

【0 2 3 4】

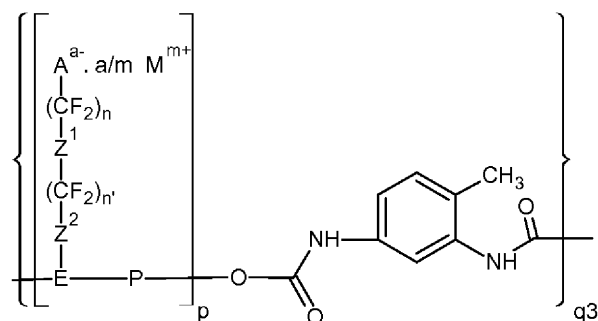
式中、A、n、n'、Z¹、Z²、E、m、a、M、P、およびpは本発明の第1の対象において定義されている通りであり、q₃はpと同じ定義を有し、G'はPの末端基との化合物Gの重縮合からもたらされる。

【0 2 3 5】

例えば、化合物GがジイソシアネートPh(NCO)₂Me（トルエンジイソシアネート）であるときには、得られるアイオノマーは下の式（III-e'）に対応し得、

【0 2 3 6】

【化 1 9】



20

30

【0 2 3 7】

式中、A、n、n'、Z¹、Z²、E、m、a、M、P、およびpは本発明の第1の対象において定義されている通りであり、q₃はpと同じ定義を有する。

【0 2 3 8】

この例において、トルエンジイソシアネートはそのアルコール末端基によってアルキレンオキシドポリマー鎖Pと重縮合して、ウレタン架橋を形成する。

【0 2 3 9】

化合物Gが本発明の第3の対象において定義されている後重合可能官能基F²を含むときには、架橋型アイオノマーが得られ得、すなわち三次元ネットワークの形成に至るように化学結合が空間の全方向に形成される。

40

【0 2 4 0】

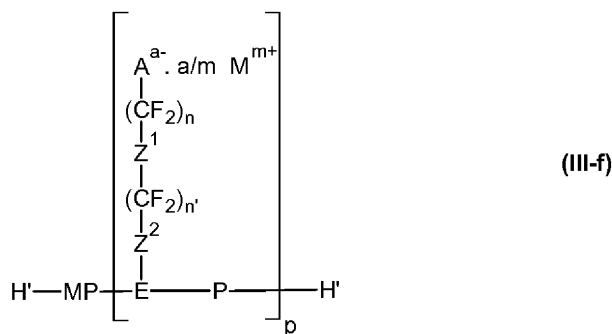
別の態様において、アルキレンオキシドポリマー鎖Pは、その末端基の利用によって、本発明の第3の対象において定義される化合物Hと縮合し得る（cf. 本発明のプロセスの第2の変形）。

【0 2 4 1】

このケースにおいては、得られるアイオノマーは鎖の末端において化合物Hによって官能化され、アイオノマーは下の式（III-f）に対応し、

【0 2 4 2】

【化 2 0】



10

【0 2 4 3】

式中、A、n、n'、Z¹、Z²、E、m、a、M、P、およびpは本発明の第1の対象において定義されている通りであり、MPはポリマー鎖Pのモノマーに対応し、H'はポリマー鎖Pの末端基との化合物Hの重縮合からもたらされる。

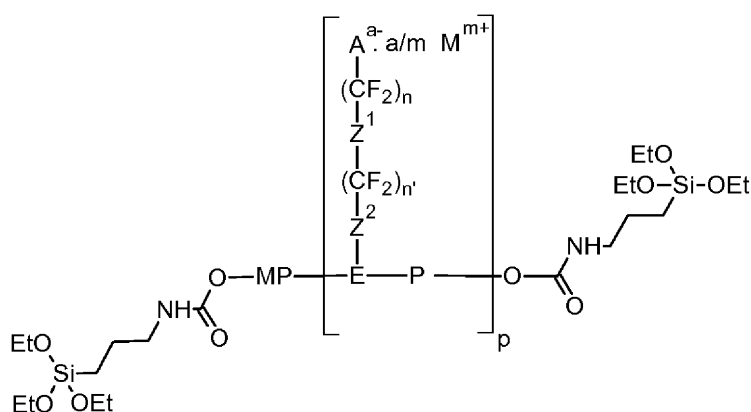
【0 2 4 4】

例えば、化合物Hが式(EtO)₃Si(CH₂)₃(NCO)のイソシアネートプロピルトリエトキシシランであるときに、得られるアイオノマーは下の式(III-f')に対応し得、

【0 2 4 5】

20

【化 2 1】



30

【0 2 4 6】

式中、A、n、n'、Z¹、Z²、E、m、a、M、P、およびpは本発明の第1の対象において定義されている通りであり、MPはポリマー鎖Pのモノマーに対応する。

【0 2 4 7】

この例において、イソシアネートは、そのアルコール末端基の利用によってアイオノマーと縮合して、ウレタン架橋を形成する。得られるアイオノマーは鎖の末端において化合物Hによって官能化され、繰り返し単位UP(p個の単位)を含む。

40

【0 2 4 8】

別の態様において、アルキレンオキシドポリマー鎖Pの末端基、特にアルコール(OH)または第1級アミン(NH₂)基は、特にポリスチレン、ポリ-α-メチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリアセナフチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリロニトリル、またはポリメタクリロニトリルに基づくジブロックまたはトリブロックポリマーへのアクセスを獲得するために、重合を開始するために用いられ得る(cf. 本発明のプロセスの第3の変形)。

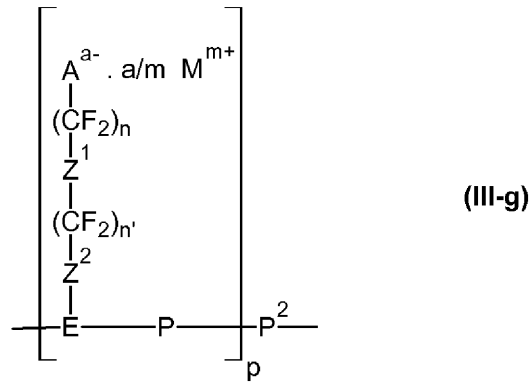
【0 2 4 9】

このケースにおいては、アイオノマーは下の式(III-g)に対応し得、

【0 2 5 0】

50

【化 2 2】



10

【0 2 5 1】

式中、A、n、n'、Z¹、Z²、E、m、a、M、P、およびpは本発明の第1の対象において定義されている通りであり、P²は、ポリスチレン、ポリ-α-メチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリアセナフチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリロニトリル、およびポリメタクリロニトリルから選ばれるポリマーである。

【0 2 5 2】

本発明のアイオノマーは非プロトン性媒体中における優れた解離能を有する。

【0 2 5 3】

好ましくは、これらは、室温において $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ よりも高いかまたはそれに等しい、好ましくは室温において $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ よりも高いかまたはそれに等しい単極性イオン伝導性を有する。

20

【0 2 5 4】

本発明のアイオノマーは、約-20℃未満かまたはそれに等しい、好ましくは約-40℃未満かまたはそれに等しいガラス転移温度T_gを有し得る。

【0 2 5 5】

本発明のアイオノマーのイオン性官能基は、非プロトン性媒体中における解離を最適化しながら、同時に、室温における伝導性を最適化するためにポリアルキレンオキシド系ポリマーマトリックスの結晶化を遮断するように選ばれる。

30

【0 2 5 6】

本発明のアイオノマーは、好ましくはおよそ 1000 g/mol から 300000 g/mol 、より好ましくはおよそ 20000 g/mol から 300000 g/mol の範囲の平均モル質量M_w（質量平均モル質量）を有する。

【0 2 5 7】

具体的な態様において、アイオノマーは、約0.9よりも高いかまたはそれに等しい、好ましくは1に等しいカチオン輸率を有する。

【0 2 5 8】

本発明のアイオノマーにおいては、それが電気化学デバイスに用いられるときには、カチオンM^{m+}のみが電流を輸送する。

40

【0 2 5 9】

アイオノマーは、アニオンA^{a-}の非移動性が原因で1に近いイオン輸率に達し得、三次元ネットワーク中への、またはその長さが大まかには重なり合い閾値を超える一次元ポリマーの長鎖上への前記アニオンのグラフトの利用によって得られる。

【0 2 6 0】

本発明のアイオノマーは、三次元カチオン伝導を有する溶媒和性ポリマーを得るための後重合可能官能基をもまた含み得る（架橋型アイオノマー）。かかる架橋型アイオノマーはおよそ1から5 MPaの範囲、好ましくはおよそ3から5 MPaの範囲の貯蔵弾性率を有し得る。

【0 2 6 1】

50

本発明の第3の対象は電解質組成物であり、それが、本発明の第2の対象に従う、又は本発明の第1の対象に従うプロセスに従って得られる少なくとも1つのアイオノマーを含むことを特徴とする。

【0262】

電解質組成物は専ら本発明のアイオノマーからなり得る。

【0263】

電解質組成物は、特に炭酸エステル（例えば、様々な比率の炭酸プロピレン、炭酸エチレン、および炭酸ジメチルの混合物）、N-メチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラアルキルスルファミド、第4級アンモニウム系のイオン液体、ならびに90および2000の間の質量を有するポリエチレングリコールジメチルエーテルから選ばれる1つ以上の有機溶媒をもまた含み得る。

10

【0264】

有機溶媒（単数または複数）は、1）それらの高い比誘電率が原因の解離効果と2）カチオンMの移動性を促進する可塑化効果とを発揮する。

【0265】

有機溶媒の量は、好ましくは質量による70%未満、好ましくは質量による25%および50%の間である。それから、ゲル化ポリマー電解質が得られる。このケースにおいては、アイオノマーはイオン性官能基の高含量を含まなければならない、すなわちポリエーテルスパーサーは400 g/molを超えないであろう。好ましくは、ブロックコポリマー型のアイオノマーが、良好な機械的特性を保証するために用いられるであろう。

20

【0266】

電解質組成物は、無機フィラー、液体電解質に従来用いられるリチウム塩などのアルカリ金属塩（例えばLiTFSI、LiClO₄、またはLiPF₆）、セルロース系有機フィラーなどの有機フィラー、錯化剤、難燃剤、およびその混合物から選ばれる1つ以上の添加剤をもまた含み得る。

【0267】

錯化剤は本発明において定義されるカチオンMに特異的であり、イオン対の解離を促進し、カチオンMの移動性を増大させ得る。カチオンMの性質に依存するこの錯化剤はクラウンエーテルまたはシクロムであり得、固体または液体であり得る。

【0268】

リチウムアイオノマーのケースにおいては、テトラメチルテトラアザシクロテトラデカン（固体）または非常に高温で沸騰する液体スパルテインが用いられ得る。

30

【0269】

無機フィラーはシリカであり得る。

【0270】

セルロース系有機フィラーはセルロースファイバー、セルロースナノファイバー、およびセルロースマイクロフィブリルから選ばれ得、前記ファイバー、ナノファイバー、またはマイクロフィブリルはスルホネート-SO₃⁻または硫酸エステル-O-SO₃⁻などの基によって任意に官能化される。

【0271】

本発明の1つの態様に従って、電解質組成物はいずれかの溶媒を含まず、好ましくはアルカリ金属塩（単数または複数）の質量によるおよそ10%よりも多くを含まない（例えばリチウム塩）。それゆえに、塩の小さい質量濃度を含む「溶媒不含の」電解質組成物が得られる。この電解質組成物は、改善された伝導性を有するという利点を有する。確かにカチオン輸率は減少するであろうが、アイオノマーの存在は塩濃度勾配の生成を抑制するであろう。

40

【0272】

電解質組成物はポリ（オキシエチレン）などの1つ以上の非イオン性ポリマーをもまた含み得る。

【0273】

50

この態様は、電解質組成物がバインダーとして作用するコンポジット電極を製造するために特に有利である。

【0274】

電解質組成物において、アイオノマーは、その飽和重縮合物形態、その不飽和重縮合物形態、または飽和重縮合物を含むブロックコポリマーの形態で用いられ得る。

【0275】

特に電解質組成物がセルロース系有機フィラーを含むときには、電解質組成物はホットプレス、押し出し、または基材のコーティングによって形成されて、フィルム形態の電解質を与え得る。

【0276】

本発明に従う電解質組成物がフィルムの形態またはゲル化ポリマー電解質の形態で調製されるときには、それは電気化学デバイスのための電解質フィルムまたはゲル化ポリマー電解質として直接的に使用可能である。

【0277】

フィルムを形成することが望まれるときには、電解質フィルムの調製は、揮発性溶媒中の本発明のアイオノマーならびに任意に1つ以上の有機溶媒および／または1つ以上の添加剤の溶液の調製と、得られた溶液の脱気と、それから前記溶液が基材上に注加されるステップと、溶媒の蒸発による真空下におけるフィルムの乾燥とを含み得る。

【0278】

揮発性溶媒としては、例えば水、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、またはジクロロメタンが挙げられ得る。好ましくは、その表面がポリテトラフルオロエチレンなどの不活性な非粘着材料の層によってコーティングされた基材が用いられる。キャストされたフィルムの表面は、基材の表面に結合したガラスリングによって画定され得る。

【0279】

アイオノマーが後架橋可能な二重結合（官能基 F^2 ）を含むときには、有利には、水溶性である熱開始剤またはラジカル光開始剤をアイオノマーの水溶液に追加し、フィルムをキャストし、それを乾燥し、それから熱（熱開始）またはUV照射（光開始剤）どちらかによってそれを架橋することが可能である。

【0280】

水系の製造プロセスは電池製造者によって高度に選好される。

【0281】

架橋型または非架橋型アイオノマーがセルロース型の有機フィラーによって強化されることが意図されるときには、それらのフィラーを、アイオノマー水溶液（例えば、限外濾過後に得られる）中に、任意に水溶性である熱開始剤またはラジカル光開始剤の存在下において分散し、フィルムをキャストし、それを乾燥し、それから任意にそれを架橋し得る。こうして、セルロース型の有機フィラーによって強化されたフィルムが得られ、これは電池などの電気化学デバイスに直接的に使用可能である。

【0282】

本発明の電解質組成物をバインダーとして用いるコンポジット電極を製造することが望まれるときには、活物質（例えば正電極にはLFP、負電極にはグラファイトまたはLTO）と少なくとも1つのアイオノマーおよび1つ以上の非イオン性ポリマーを含む電解質組成物とカーボンブラックまたはカーボンナノチューブなどの炭素とを含むインクが調製されるべきである。

【0283】

活物質は、有機レドックスポリマー（例えばポリ（フェノチアジン）もしくはPPT）などの有機活物質またはPPT/LFP混合物などの有機／無機混合活物質でもまたあり得る。

【0284】

重縮合物が不飽和であるときには、インクは、ひとたびそれが乾燥するとインクを架橋するための熱または光化学（UV）分解による開始剤をもまた含む。それゆえに、アイオ

10

20

30

40

50

ノマーをインクの調製前に別個に架橋すること、またはインクを直接的に架橋することが可能であり、それゆえにコンポジット電極内の活物質／電解質組成物／炭素界面を改善することを可能にする。

【0285】

本発明の第4の対象は、電池（例えばリチウム、リチウムイオン、リチウム－硫黄、リチウム－空気、ナトリウム、ナトリウムイオン、マグネシウム、カルシウム、またはアルミニウム電池）、スーパーキャパシタ、エレクトロクロミックガラス、またはソーラーセルなどの電気化学デバイスのための、特に電解質フィルムまたはゲル化ポリマー電解質の形態の電解質の製造のための、本発明の第2の対象に従う、または本発明の第1の対象に従うプロセスに従って得られるアイオノマーの使用である。

10

【0286】

本発明の第5の対象は、イオン液体としての、本発明の第2の対象に従う、または本発明の第1の対象に従うプロセスに従って得られるアイオノマーの使用である。

【0287】

この使用において、アイオノマーのモル質量はおよそ20000 g/mol未満かまたはそれに等しく、好ましくはおよそ2000 g/mol未満かまたはそれに等しい。

【0288】

第4級アンモニウムに基づく従来のイオン液体とは違って、本発明のイオン液体は電気化学的反応に直接的に関与し、リチウム塩（リチウム電池）またはナトリウム、マグネシウム、もしくはカルシウム塩（Na、Mg、もしくはCa電池）の追加を要求しない。

20

【0289】

従来のイオン液体は精製することが非常に困難である。なぜならそれらは非晶質であり、低温において液体であり、蒸留も昇華もされ得ないからであり、これは電池グレードのイオン液体を非常に高価にする。モル質量>1000 g/molを有する本発明のイオン液体を選ぶことによって、それらは水中で限外濾過によって難なく精製され得る。

【0290】

イオン液体としての本発明のアイオノマーは、POE型ポリマー系の緻密膜またはCelgard（登録商標）もしくはPVdF型のマクロ多孔質膜との混合物として用いられ得る。それから、イオン液体として用いられるアイオノマーはマクロ多孔質膜の細孔を充填する。アイオノマーが架橋されていない場合には、それは約0.7のカチオン輸率を有するであろう。ひとたびマクロ多孔質膜の細孔がアイオノマーによって充填されると、これは架橋されて、1に等しいカチオン輸率を有するイオン液体ポリマーを形成し得る。

30

【0291】

イオン液体としての本発明のアイオノマーは、コンポジット電極を作るためのPOE300000などの高モル質量の中性ポリマーとの混合物としてもまた用いられ得る。

【0292】

本発明の第6の対象は、コンポジット電極を作るための、すなわちコンポジット電極の構成要素としての、特にコンポジット電極の伝導性バインダーとしての本発明の第2の対象に従う、または本発明の第1の対象に従うプロセスに従って得られるアイオノマーの使用である。

40

【0293】

電極バインダーとしてのアイオノマーの使用は電極にイオン伝導を与え、それから、コンポジット電極は、伝導剤（例えばカーボンブラック）によって保証される電子伝導、アイオノマーおよび活物質によって保証されるイオン伝導を有する。重なり合い閾値よりもずっと長い（非架橋型アイオノマー）または無限（架橋型アイオノマー）である鎖長のアイオノマーを用いることは、アイオノマーが充電／放電サイクルの間に泳動せず、それゆえにコンポジット電極の塩枯渴を防ぐであろうということを保証する。

【0294】

それゆえに、本発明のアイオノマーは、高分子溶媒、単極性カチオン伝導体、セパレータ、およびイオン性電極バインダーとしての4重の機能を有する。

50

【0295】

本発明に従うアイオノマーは、膜センサーの選択膜または参照膜の構成要素としてもまた用いられ得る。

【0296】

本発明の第7の対象は、電解質組成物によって分離された少なくとも1つの負電極および少なくとも1つの正電極を含む電気化学デバイスであり、電解質組成物が本発明の第3の対象に従うことを特徴とする。

【0297】

具体的な態様において、正電極（またはそれぞれ負電極）はコンポジット電極であり、これは、本発明の第5の対象に従う電解質組成物を特に伝導性バインダーとして含む。

10

【0298】

かかる電気化学デバイスは、電池、スーパーキャパシタ、エレクトロクロミックガラス、またはソーラーセル、好ましくはリチウム、リチウムポリマー、リチウムイオン、リチウム硫黄、リチウム空気、ナトリウム、マグネシウム、またはカルシウム電池であり得る。

【実施例】

【0299】

別様に指示されない限り、例の全ての出発材料は製造者から受け入れのまゝ用いた。

【0300】

調製された材料（例えば、モノマーおよび／またはアイオノマー）は、
— プロトンおよび／またはフッ素核磁気共鳴（NMR）、
— 電気化学的インピーダンス分光法によるイオン伝導性の測定、
— 示差走査熱量測定（DSC）、
— 熱機械分析（「動的機械分析」またはDMAとしてもまた公知）、
— 低周波数インピーダンス分光法によるカチオン輸率の測定、
— およそ690nmにおいて、ワイアットDawn-EOS多角度光散乱検出器付きのウォーターズ515HPLCを用いる、サイズ排除クロマトグラフィーによるモル質量の測定（「多角度レーザー光散乱付きサイズ排除クロマトグラフィー」またはSEC-MALLSとしてもまた公知）、

20

によってキャラクタリゼーションした。

30

【0301】

フッ素および水素核磁気共鳴分析は、ブルカー社によってブランド名Advance-I I-HDで販売されている機械を用いて、次のパラメータで実施した：プロトンNMR（ ^1H -NMR）では周波数400.15MHz、フッ素NMR（ ^{19}F -NMR）では376.52MHz。

【0302】

イオン伝導性測定はヒューレット・パッカード社によって販売され周波数範囲5Hz～13MHzにおいて機能するHP-4192Aインピーダンスメーターを用いてとられ、正弦波信号振幅は±10mVにセットした。測定は恒温オーブン内で20℃から90℃の範囲の温度においてとった。測定は、1時間の温度安定化後に、特に温度下降の間に10℃毎にとった。試料をアルゴン下のグローブボックス内においてSwagelok（登録商標）セル内に置いた。それぞれの測定は、決定されたイオン伝導性の再現性を保証するために2回とった。

40

【0303】

示差走査熱量測定分析は、メトラー・トレド社によって商標DSC-1-STARシステムで販売されている機械によって実施した。これらは、得られたアイオノマーのガラス転移温度を得ることを可能にする。

【0304】

熱機械分析（すなわち、貯蔵弾性率の測定）は、TAインストルメンツ社（ウォーターズ）によって商標DMA-Q800で販売されている機械を用いて実施した。

50

【0305】

サイズ排除クロマトグラフィーは、ジメチルホルムアミド中の0.1 M硝酸ナトリウムを溶出溶媒として用い、C₁₈アジレント2 x PL gel-Mixed-Dカラムによって実施した。溶媒の溶出速度はおよそ1 ml/minであった。

【0306】

カチオン輸率は、低周波数の電気化学的インピーダンス分光法を用いているSorensen et al. [Electrochimica Acta, 1982, 27, 12, 1671-1675]によって記載された方法によって決定した。この散乱インピーダンスは、等価電気回路に包含されるワールブルグインピーダンスによって表され得る。カチオン輸率は、「コーヒーバッグ」型のリチウム／電解質／リチウムフレキシブル対称セルにおいて約70℃で測定した。

10

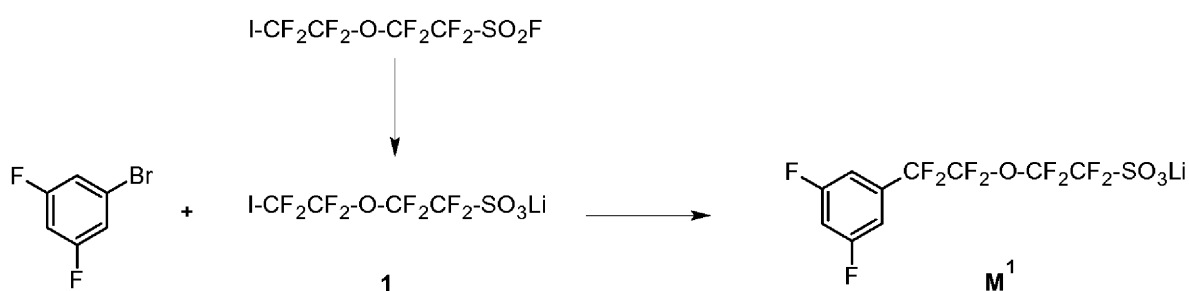
【0307】

例1：イオン性ジフルオロモノマーM¹の調製

イオン性ジフルオロモノマーM¹を得るための合成スキームは次の通りである：

【0308】

【化23】



20

【0309】

1. 1) 第1ステップ：化合物1（5-ヨードオクタフルオロー3-オキサペンタンスルホン酸リチウム）の合成

化合物1を、LiOH（水酸化リチウム）の存在下における有機溶媒中の5-ヨードオクタフルオロー3-ペンタンスルホニルフルオリドの加水分解によって得た。

30

【0310】

具体的には、5-ヨードオクタフルオロー3-ペンタンスルホニルフルオリドの10.22 g（0.024 mol）をテトラヒドロフラン（THF）の48 ml中に溶解した。次に、水酸化リチウムの2.22 g（0.053 mol）をTHF溶液中に導入し、もたらされた反応媒体を、不活性雰囲気下の室温での12時間の激しい攪拌下に維持した。

【0311】

反応媒体中の出発材料の消失（すなわち、加水分解の終わりにおける）を、「SO₂F」単位のフッ素に対応する52 ppmのピークの消失の利用によって、フッ素NMR（¹⁹F-NMR）分析によってモニターおよびコントロールした。

【0312】

過剰な水酸化リチウムを除去するために反応媒体を濾過し、THFを蒸発除去した。得られた残渣をアセトニトリル中に溶解し、それから、約0.2 μmの濾過閾値を有するフィルターによって濾過した。アセトニトリルの蒸発、それから減圧下におけるおよそ80℃での24時間の乾燥後に、化合物1を約85%の収率で白色粉末の形態で得た。これは空気の非存在下において不活性雰囲気下で保管した。

40

【0313】

化合物1をフッ素NMRによってキャラクタリゼーションした：

¹⁹F NMR: δ (ppm, acetone-d₆) = -118.6 (s, CF₂SO₃Li); -86.52 (m, CF₂); -82.95 (t, CF₂); -69.06 (s, ICF₂).

【0314】

50

類似のプロセスを用いて、5-ヨードオクタフルオロ-3-オキサペンタンスルホン酸ナトリウム（98%収率、化合物2）および5-ヨードオクタフルオロ-3-オキサペンタンスルホン酸カリウム（98%収率、化合物3）を調製した。

【0315】

化合物3をフッ素NMRによってキャラクタリゼーションした：

^{19}F NMR: δ (ppm, acetone- d_6) = -118.6 (s, $\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}$); -86.52 (m, CF_2O); -82.94 (t, CF_2O); -69.10 (s, ICF_2).

【0316】

1. 2) 第2ステップ：化合物 M^1 （3, 5-（ジフルオロフェニル）オクタフルオロ-3-オキサペンタンスルホン酸カリウム）の合成

10

蒸留したジメチルスルホキシド（DMSO）の10ml中に銅（0）の8.25g（0.130mol）および1-ブロモ-3, 5-ジフルオロベンゼンの7.5ml（0.065mol）を含む溶液を調製した。もたらされた反応媒体を約115~120℃において1時間30分間撹拌したままに保った。

【0317】

DMSOの17ml中に化合物3（ K^+ 形態）の15.0g（0.032mol）を含む溶液を別個に調製し、それから反応媒体に追加した。もたらされた反応媒体を約125℃において3時間撹拌し、それから室温まで冷却し、過剰な銅を除去するためにセライト（登録商標）545によって濾過し、飽和塩化ナトリウム水溶液（ブライン）の200ml中に注加した。化合物を酢酸エチルの200mlによって3回抽出した。次に、有機相を組み合わせ、水の400mlによって1回洗浄し、 Na_2SO_4 によって乾燥し、濾過し、溶媒を蒸発除去した。得られた残渣（黄色がかった固体）を、洗浄溶媒が透明になるまでヘキサン、それからトルエンおよびジクロロメタンによって洗浄した。モノマー M^1 を白色固体の形態で約75%の収率で得た。

20

【0318】

モノマー M^1 をフッ素およびプロトンNMRによってキャラクタリゼーションした：

^1H NMR: δ (ppm, acetone- d_6) = 7.34 (t-t, 1 H_{Ar}); 7.50 (d-d, 2 H_{Ar}).

^{19}F NMR: δ (ppm, acetone- d_6) = -119.11 (s, $\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}$); -114.34 (t, CF_2Ar); -108.70 (t, 2 F_{Ar}); -88.38 (m, CF_2O); -83.48 (m, CF_2O).

【0319】

30

類似のプロセスを用いて、モノマーの3, 5-（ジフルオロフェニル）オクタフルオロ-3-オキサペンタンスルホン酸リチウム（モノマー M^1 ）およびモノマーの3, 5-（ジフルオロフェニル）オクタフルオロ-3-オキサペンタンスルホン酸ナトリウム（モノマー M^1 ）を76%および78%というそれぞれの収率で調製した。

【0320】

例2：イオン性ジフルオロモノマー M^2 の調製

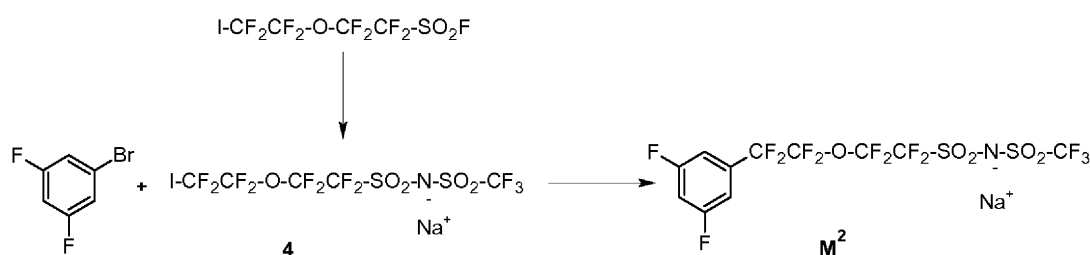
【0321】

イオン性ジフルオロモノマー M^2 を得るための合成スキームは次の通りである。

【0322】

【化24】

40



【0323】

2. 1) 第1ステップ：化合物4（ナトリウム5-ヨードオクタフルオロ-3-オキサペ

50

ンタントリフルオロメタンスルホンイミド)の合成

トリフルオロメタンスルホンアミドの25.82mmolおよびトリエチルアミンの49.30mmolを、二ツ口丸底フラスコ内の水素化カルシウムによって新たに蒸留したアセトニトリル(ACN)の20ml中に溶解し、もたらされた混合物を攪拌した。それから、5-ヨードオクタフルオロ-3-オキサペンタンスルホンフルオリドの23.47mmolを追加し、もたらされた混合物を約40℃において36から40時間加熱した。

【0324】

反応媒体中の出発材料の消失(すなわち、加水分解の終わりにおける)を、「 SO_2F 」単位のフッ素に対応する52ppmのピークの消失の利用によって、フッ素NMR(^{19}F -NMR)分析によってモニターおよびコントロールした。

10

【0325】

溶媒を減圧下において約40℃で蒸発除去した。それから、得られた残渣をジクロロメタン中に溶解し、蒸留水の1000mlによって洗浄し、硫酸マグネシウムによって乾燥した。溶媒を減圧下において約40℃で蒸発除去した。それから、約5%のNaOHのモル過剰を有するように、得られた残渣を水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液中に溶解した。15分間の攪拌後に、水を凍結乾燥によって除去した。NaOHはアンモニウムとナトリウムとの間の交換を許した。粘性油を得、それからアセトニトリル中に溶解し、硫酸マグネシウムによって乾燥し、濾過し、溶媒を減圧下において約40℃で蒸発除去した。得られた残渣をアニソールから再結晶化して化合物4を与えた。

20

【0326】

2.2)第2ステップ:モノマー M^2 (ナトリウム3,5-(ジフルオロフェニル)オクタフルオロ-3-オキサペンタントリフルオロメタンスルホンイミド)の合成

銅(0)の4当量(2.265g、35.64mmol)および1-ブロモ-2,5-ジフルオロベンゼンの2当量(3.44g、17.82mmol)を、冷却器および温度計を備えた丸底フラスコ内の蒸留していないDMSOの10ml中に溶解した。もたらされた反応媒体を不活性雰囲気下において115からおよそ120℃の範囲の温度で1時間30分間攪拌した。それから、温度を約70℃まで下げた。

【0327】

DMSOの7ml中に化合物4の1当量(5g、8.91mmol)を含む溶液を別個に調製し、反応媒体に追加した。もたらされた混合物の温度を約127℃に合わせた。反応の終わりに、もたらされた混合物をセライト(登録商標)545によって濾過して過剰な銅を除去し、それから飽和塩化ナトリウム水溶液の200ml中に注加した。化合物を酢酸エチルの200mlによって3回抽出した。それから、有機相を組み合わせ、 Na_2SO_4 によって乾燥し、濾過し、溶媒を蒸発除去した。洗浄溶媒が透明になるまで、得られた残渣をヘキサン、それからトルエンおよびジクロロメタンによって洗浄した。モノマー M^2 を約70%の収率で得た。

30

【0328】

モノマー M^2 をフッ素および炭素NMRによってキャラクタリゼーションした:

^{13}C NMR: δ (ppm, acetone- d_6) = 120.7 (q, J = 321.5 Hz, C9); 112.8 (tt, J = 294.6 Hz, J = 34.6 Hz, C6); 117.6 (tt, J = 287.5 Hz, J = 31.3 Hz, C8); 117.9 (tt, J = 287.5 Hz, J = 37.1 Hz, C7); 163.9 (dd, J = 12.6 Hz, J = 250.5 Hz, C2); 132.5 (septet, J = 9.8 Hz, C4); 111.4 (dt, J = 27.7 Hz, J = 7.4 Hz, C3); 108.4 (t, J = 24.7 Hz, C1); 113.7 (tt, J = 255.4 Hz, J = 33.1 Hz, C5).

40

^{19}F NMR: δ (ppm, acetone- d_6) = -79.87 (s, 3F, F_9); -82.16 (s, 2F, F_6); -88.15 (s, 2F, F_7); -108.53 (s, 2F, F_2); 114.66 (s, 2F, F_5); -117.27 (s, 2F, F_8).

【0329】

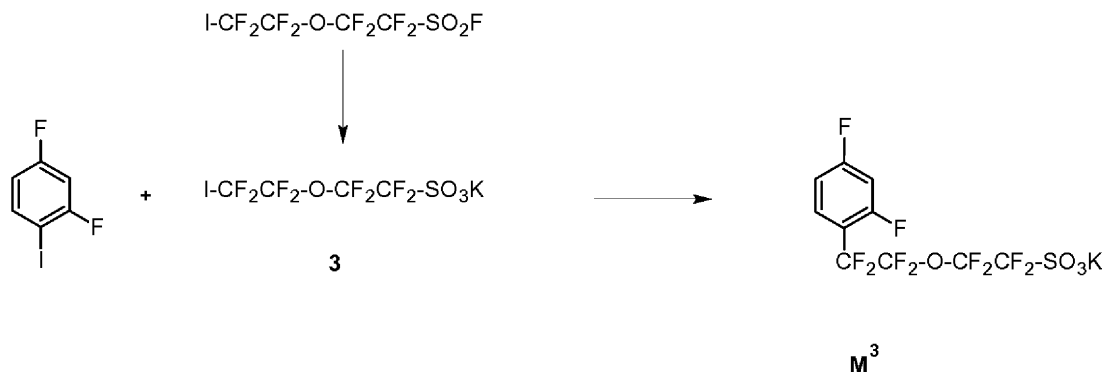
例3:イオン性ジフルオロモノマー M^3 の調製

イオン性ジフルオロモノマー M^3 を得るための合成スキームは次の通りである:

【0330】

50

【化 2 5】



10

【0 3 3 1】

3. 1) 第1ステップ：化合物3（5-ヨードオクタフルオロ-3-オキサペンタンスルホン酸カリウム）の合成

例1. 1)に記載されているプロセスに従って、KOHの存在下における有機溶媒中の5-ヨードオクタフルオロ-3-ペンタンスルホニルフルオリドの加水分解によって、化合物3を得た。

【0 3 3 2】

3. 2) 第2ステップ：化合物M³（（2,4-ジフルオロフェニル）オクタフルオロ-3-オキサペンタンスルホン酸カリウム）の合成

DMSOの5ml中の2,4-ジフルオロ-1-ヨードベンゼンの1.0g（4.08mmol）、銅ブロンズの2.23g（CAS番号：158113-12-3、銅の質量による90%とスズの質量による10%を含む銅-スズ合金、12.2mmol）、およびピピリジンの0.064g（0.41mmol）を、攪拌しながら、窒素雰囲気下において、冷却器を備えた50ml三ツ口丸底フラスコ中に置いた。もたらされた溶液を約80℃まで加熱し、それから、化合物3の0.94g（2.04mmol）を追加した。反応媒体の温度を約130℃まで増大させ、5時間維持した。反応媒体を冷却し、脱イオン水中に注加した。それから、澄明な濾液を与えるように、溶液をセライト（登録商標）545によって濾過した。溶媒を蒸発除去し、それから、得られた残渣をSoxhletアセンブリを用いて酢酸エチルによって48時間抽出した。有機相を2M塩酸（HCl）水溶液によって3回、重炭酸ナトリウム溶液、脱イオン水によって3回洗浄した。もたらされた有機相を硫酸ナトリウムによって乾燥し、溶媒を真空下において蒸発除去した。得られた残渣を真空下において24時間乾燥し、それから、P₂O₅を含有するデシケータ内に置いた。イオン性モノマーM³を約70%の収率で得た。

30

【0 3 3 3】

モノマーM³をフッ素およびプロトンNMRによってキャラクタリゼーションした：

¹H NMR: δ (ppm, DMSO-d₆) = 7.8 (d-d, 1 H_{Ar}); 7.55 (d-d, 1 H_{Ar}); 7.3 (d-d, 1 H_{Ar}).

¹⁹F NMR: δ (ppm, DMSO-d₆) = -118 (s, CF₂SO₃K); -111.5 (m, CF₂Ar); -108.4 (m, 1 F_{Ar}); -102.6 (m, 1 F_{Ar}); -87.5 (m, CF₂O); -82.3 (m, CF₂O).

40

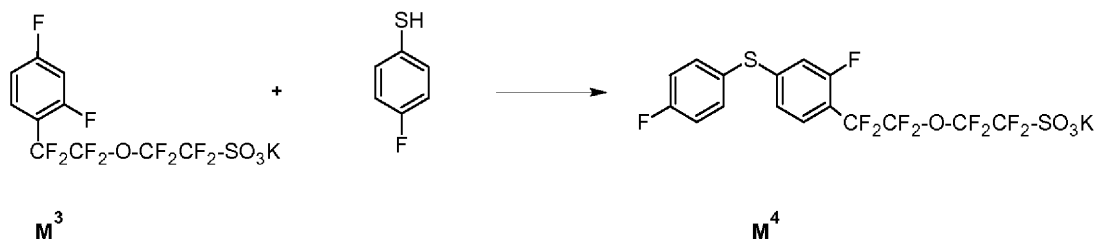
【0 3 3 4】

例4：イオン性ジフルオロモノマーM⁴の調製

イオン性ジフルオロモノマーM⁴を得るための合成スキームは次の通りである：

【0 3 3 5】

【化 2 6】



【0 3 3 6】

10

4. 1) 第 1 ステップ：モノマー M^3 の合成

モノマー M^3 を、例 3 に記載されているプロセスに従って得た。

【0 3 3 7】

4. 2) 第 2 ステップ：化合物 M^4 (3- {1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2- [1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2 (カリウムオキシスルホニル) エトキシ] エチル} -4, 4'-ジフルオロジフェニルスルフィド) の合成

DMSO の 8 ml 中のフルオロチオフェノールの 0.64 g (4.9 mmol)、モノマー M^3 の 2 g (4.46 mmol)、および Cs_2CO_3 の 2.18 g (6.69 mmol) を、窒素雰囲気下において、攪拌しながら、冷却器を備えた 50 ml 三ツ口丸底フラスコ中に置いた。もたらされた溶液を約 65 °C まで 16 時間加熱し、それから、もたらされた反応媒体を水によって希釈し、酢酸エチルによって抽出した。有機相を水によって洗浄し、それから硫酸マグネシウムによって乾燥した。溶媒を真空下において蒸発除去して、残渣を与えた。前記残渣を、 C_{18} 型シリカカラムおよびメタノール／水溶離液 (55/45 v/v) を用いるクロマトグラフィーによって精製した。イオン性モノマー M^4 を約 65 % の収率で得た。

20

【0 3 3 8】

モノマー M^4 をフッ素およびプロトン NMR によってキャラクタリゼーションした：

^1H NMR: δ (ppm, DMSO- d_6) = 7.8 (d-d, 1 H_{Ar}); 7.7- 7.5 (m, 4 H_{Ar}); 7.3 (d-d, 2 H_{Ar}).

^{19}F NMR: δ (ppm, DMSO- d_6) = -118 (s, $\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}$); -112 (m, CF_2Ar); -113.4 (m, 1 F_{Ar}); -111.2 (m, 1 F_{Ar}); -87.5 (m, CF_2O); -82.3 (m, CF_2O).

30

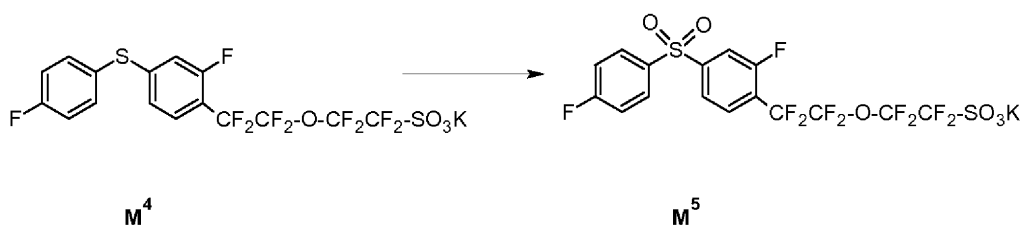
【0 3 3 9】

例 5：本発明の第 1 の対象に従うイオン性ジフルオロモノマー M^5 の調製

イオン性ジフルオロモノマー M^5 を得るための合成スキームは次の通りである：

【0 3 4 0】

【化 2 7】



40

【0 3 4 1】

5. 1) 第 1 ステップ：モノマー M^4 の合成

モノマー M^4 を、例 4 に記載されているプロセスに従って得た。

【0 3 4 2】

5. 2) 第 2 ステップ：化合物 M^5 (4- {1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2- [1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2 (カリウムオキシスルホニル) エトキシ] エチル} -3, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン) の合成

50

モノマーM⁴の2g(3.59mmol)を丸底フラスコ内のメタノールの78ml中に置いた。水の4ml中にオキシソンの4.42g(過硫酸水素カリウム、7.18mmol)を含む溶液を、もたらされた溶液に追加した。もたらされた反応媒体を室温において5時間攪拌した。それから、反応媒体を1MのHCl水溶液中に注加し、酢酸エチルによって抽出した。有機相を組み合わせ、1MのHCl水溶液および飽和NaCl溶液によって洗浄し、それから硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を真空下において蒸発除去して、残渣を与えた。前記残渣を、C₁₈型シリカカラムおよびメタノール/水溶離液(55/45v/v)を用いるクロマトグラフィーによって精製した。イオン性モノマーM⁵を約60%の収率で得た。

【0343】

10

モノマーM⁵をフッ素およびプロトンNMRによってキャラクタリゼーションした：

¹H NMR: δ (ppm, DMSO-d₆) = 8.2 (m, 3 H_{Ar}); 7.95 (s and d, 2 H_{Ar}); 7.5 (d-d, 2 H_{Ar}).

¹⁹F NMR: δ (ppm, DMSO-d₆) = -118 (s, CF₂SO₃K); -111.3 (m, CF₂Ar); -108.7 (m, 1 F_{Ar}); -103.4 (m, 1 F_{Ar}); -86.9 (m, CF₂O); -82.2 (m, CF₂O).

【0344】

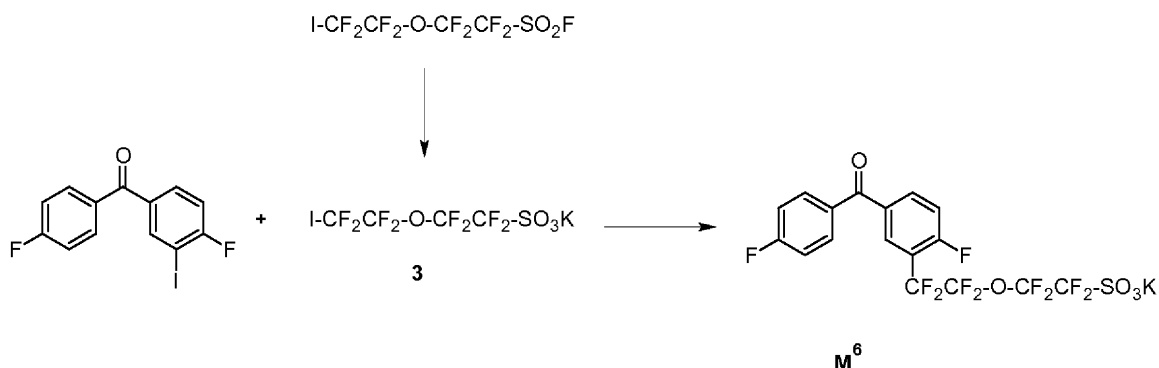
例6：イオン性ジフルオロモノマーM⁶の調製

イオン性ジフルオロモノマーM⁶を得るための合成スキームは次の通りである：

【0345】

【化28】

20



30

【0346】

6. 1) 第1ステップ：化合物3(5-ヨードオクタフルオロ-3-オキサペンタンスルホン酸カリウム)の合成

化合物3を、例1. 1)に記載されているプロセスに従ってKOHの存在下において有機溶媒中で5-ヨードオクタフルオロ-3-ペンタンスルホンニルフルオリドの加水分解によって得た。

【0347】

6. 2) 第2ステップ：化合物M⁶(3-{1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-[1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2(カリウムオキシスルホニル)エトキシ]エチル}-4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン)の合成

40

4, 4'-ジフルオロ-3-ヨードベンゾフェノンの6.5g(18.89mmol)、銅ブロンズの13.24g(72.65mmol)、およびピピリジンの0.45g(2.9mmol)を、窒素雰囲気において、攪拌しながら、冷却器を備えた250ml三口丸底フラスコ内のDMSOの30ml中に置いた。もたらされた溶液を約80℃まで加熱し、それから化合物3の6.7g(14.53mmol)を追加した。同時に、反応媒体の温度を約130℃まで増大させ、6時間維持した。反応媒体を冷却し、脱イオン水中に注加した。それから、澄明な濾液を与えるように溶液をセライト(登録商標)545によって濾過した。溶媒を蒸発除去し、それから、得られた残渣をSoxhletアセンブリを用いて酢酸エチルによって48時間抽出した。溶媒を真空下において蒸発除去し、

50

イオン性モノマー M^6 を約 70% の収率で得た。

【0348】

モノマー M^6 をフッ素およびプロトン NMR によってキャラクタリゼーションした：

^1H NMR: δ (ppm, DMSO-d_6) = 8.1 (m, 1 H_{Ar}); 7.92 (d-d, 1 H_{Ar}); 7.7 (2 d, 2 H_{Ar}); 7.34 (d-d, 1 H_{Ar}); 7.4 (2 d, 2 H_{Ar}).

^{19}F NMR: δ (ppm, DMSO-d_6) = -118 (s, $\text{CF}_2\text{SO}_3\text{K}$); -112.4 (m, CF_2Ar); -107.2 (m, 1 F_{Ar}); -103.2 (m, 1 F_{Ar}); -87.5 (m, CF_2O); -82.3 (m, CF_2O).

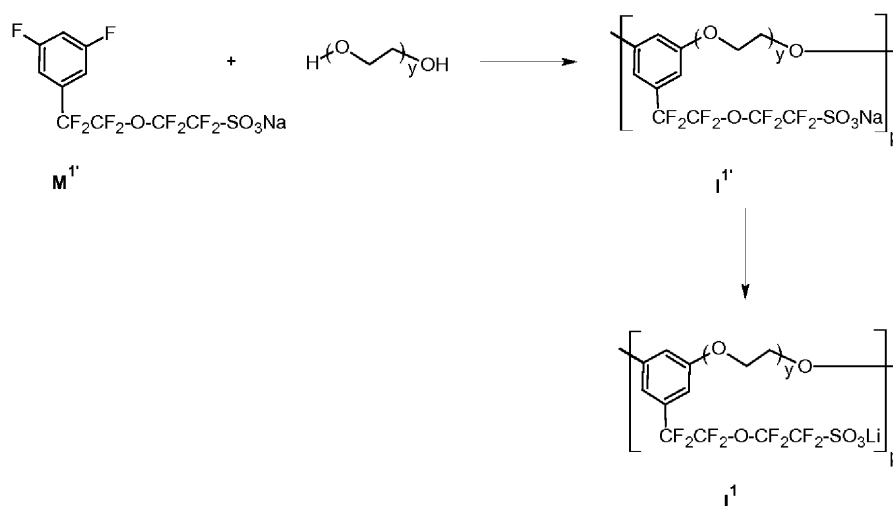
【0349】

例 7：本発明の第 2 の対象に従うカチオン伝導性アイオノマー I^1 および $I^{1'}$ の調製
アイオノマー I^1 および $I^{1'}$ を得るための合成スキームは次の通りである：

10

【0350】

【化 29】



20

【0351】

NaH の 0.268 g (10.65 mmol、2.3 当量) をアルゴン雰囲気下において三ツ口丸底フラスコ中に置いた。ジグリムの 10 ml 中のモル質量 1000 g/mol のポリエチレングリコール (PEG 1000、 $y = 22.7$) の 4.62 g (4.62 mmol、1 当量) の溶液を別のフラスコに調製した。それから、ジグリムの 2 から 3 ml を、 NaH を含有するフラスコに追加し、もたらされた溶液を、PEG 1000 を含有する溶液にゆっくり追加した。もたらされた反応媒体をアルゴン雰囲気下において約 65℃ で 3 時間 30 分間加熱した。

30

【0352】

別のフラスコに、ジグリムの 5 ml 中に例 1 において調製されたモノマー $M^{1'}$ の 3, 5- (ジフルオロフェニル) オクタフルオロ-3-オキサペンタンスルホン酸ナトリウムの 2 g (4.62 mmol、1 当量) を含有する溶液を調製し、溶液を反応媒体にゆっくり追加した。もたらされた反応媒体を約 140℃ において 24 時間加熱した。それから、これを室温まで冷却し、ペンタンから沈殿させて、アイオノマー $I^{1'}$ を含有する固体を与えた。固体を濾別し、それからアセトニトリル中に溶解した。無機塩を除去するために、得られた溶液を濾過した。アイオノマーを粘性液体の形態で得るために、濾液を *rotavapor* によって蒸発させた。この液体を真空中において 100℃ で 48 時間乾燥した。

40

【0353】

リチウムカチオンによるナトリウムカチオンの交換を限外濾過によって実施した。アイオノマー $I^{1'}$ を 1 M の LiCl 水溶液中に溶解し、それから、およそ 1000 g/mol のカットオフ閾値を有する *Sodipro* 社による市販の参照 *Ult race l* (登録商標) 3 kDa としてミリポア社によって販売されている膜 (セルロース限外濾過膜) によって、圧力下において濾過した。形成された NaCl もまた水に可溶性であったが、膜

50

を通過した。溶液が粘性になったときに、より良好にカチオン間の交換を促進するためにリチウムイオンによって媒体を飽和させるように、いくつかの1 MのLiCl水溶液を追加した。形成されたNaClの最大限の量を除去するための水による洗浄を数回実施した。この工程を少なくとも24時間実施し、それから、もたらされた溶液を凍結乾燥した。得られた残渣をアセトニトリル中に溶解し、過剰なLiClおよび残りのNaClを除去するために、フィルターペーパー、それから約0.2 μmのマイクロフィルターによって濾過した。溶媒を減圧下において蒸発除去し(10⁻² bar)、得られたアイオノマーI¹を真空下において約60℃で24時間乾燥した(約71%の乾燥後の収率)。

【0354】

アイオノマーI¹をフッ素、炭素、およびプロトンNMRによってキャラクタリゼーションした：

¹H NMR: δ (ppm, acetone-d₆) = 6.92 (s, 2H, H₃); 6.74 (s, 1H, H₁); 4.25 (t, 4H, H₉, J=3.9 Hz); 3.84 (t, 4H, H₁₀, J=3.9 Hz); 3.62 (s, 90H, H₁₁, -O-(CH₂CH₂-O)-).

¹³C NMR: δ (ppm, acetone-d₆) = 162.1 (s, 2C, C₂); 132.5 (t, 1C, C₄, J = 24.9 Hz); 107.3 (t, 2C, C₃, J = 5.9 Hz); 107.1 (s, 1C, C₁); 113.9 (m, 1C, C₆); 119.4 (m, 1C, C₈); 122.1 (m, 1C, C₇); 116.7 (m, 1C, C₅); 73.0 (s, 2C, C₉); 71.8 (s, 45C, C₁₁, (CH₂CH₂-O)_n-); 69.9 (s, 2C, C₁₀).

¹⁹F NMR: δ (ppm, acetone-d₆) = -83.37 (s, 2F, F₆); -88.08 (s, 2F, F₇); -113.88 (s, 2F, F₅); -118.80 (s, 2F, F₈).

【0355】

アイオノマーI¹の数平均モル質量M_nはおよそ21000 g/molであり、その質量平均モル質量M_wはおよそ36700 g/molであった。

【0356】

アイオノマーI¹は約15という値pおよび約22.7という値yを有した。

【0357】

例8：本発明の第2の対象に従うカチオン伝導性アイオノマーI^{2'}、I²、I^{3'}、およびI³の調製

アイオノマーI^{2'}、I²、I^{3'}、およびI³を得るための合成スキームは次の通りである：

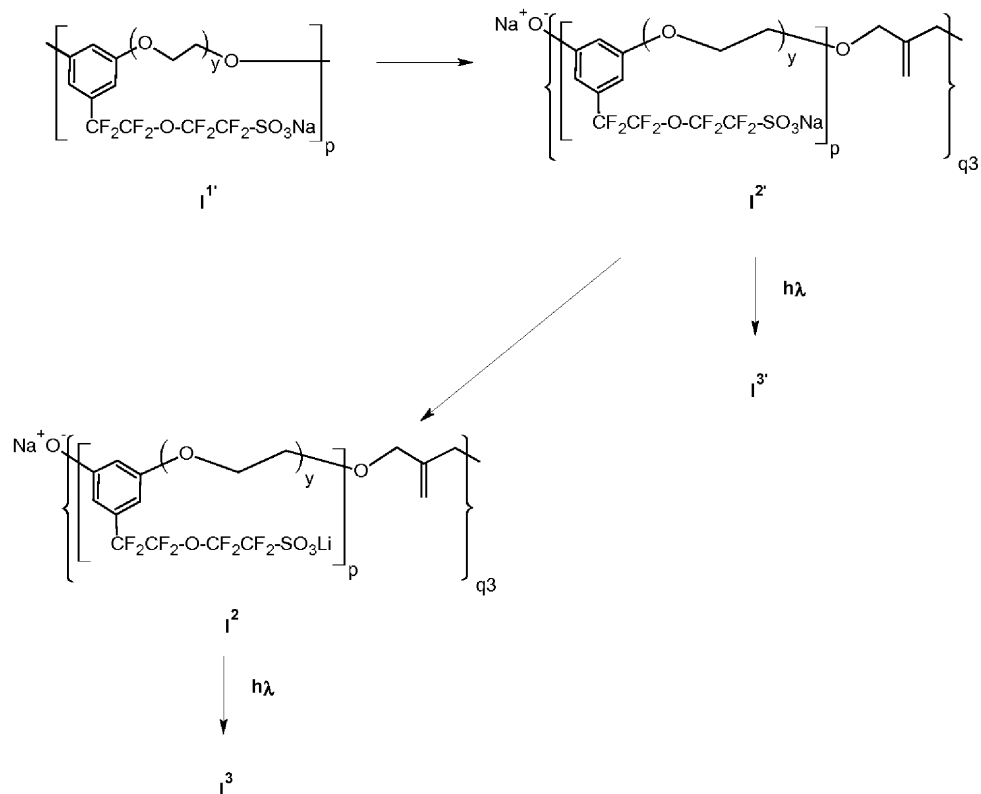
【0358】

10

20

30

【化 3 0】



10

20

【0359】

NaHの0.315g(12.5mmol、2.7当量)をアルゴン雰囲気下において三ツ口丸底フラスコ中に置いた。ジグリムの6ml中のモル質量1000g/molのポリエチレングリコール(PEG1000、n=22.7)の5.32g(5.32mmol、1.15当量)の溶液を、別のフラスコに調製した。それから、ジグリムの2から3mlを、NaHを含有するフラスコに追加し、もたらされた溶液を、PEG1000を含有する溶液にゆっくり追加した。もたらされた反応媒体をアルゴン雰囲気下において約65℃で3時間30分間加熱した。

30

【0360】

ジグリムの3ml中に例1で調製されたモノマーM¹の3,5-(ジフルオロフェニル)オクタフルオロ-3-オキサペンタンスルホン酸ナトリウムの2g(4.62mmol、1当量)を含有する溶液を、別のフラスコに調製し、溶液を反応媒体にゆっくり追加した。もたらされた反応媒体を約140℃において24時間加熱した。それから、これを約60℃まで冷却し、粉碎したNaOHの7.18mmolを追加した。もたらされた反応媒体を約2時間攪拌した。

【0361】

次に、3-クロロ-2-クロロプロパ-1-エンの0.7mmolを追加し、もたらされた反応媒体を約12時間攪拌した。固体を濾別し、それからアセトニトリル中に溶解した。無機塩を除去するために、得られた溶液を濾過した。アイオノマーを粘性液体の形態で得るために、濾液をrotavaporによって蒸発させた。この液体を真空下において100℃で48時間乾燥した(約79%のアイオノマーI²の収率)。

40

【0362】

得られたアイオノマーI¹の数平均モル質量M_nは約7600g/molであり、その質量平均モル質量M_wは約13100g/molであった。

【0363】

アイオノマーI¹は約5.5という値pおよび約22.7という値yを有した。

【0364】

50

アイオノマー I²′ をフッ素、炭素、およびプロトン NMR によってキャラクタリゼーションした：

¹H NMR: δ (ppm, acetone-d₆) = 6.92 (s, 2H, H₃); 6.74 (s, 1H, H₁); 5.16 (s, 2H, H₁₄); 4.26 (s, 4H, H₉); 4.00 (s, 4H, H₁₂); 3.84 (s, 4H, H₁₀); 3.62 (s, 90H, H₁, -O-(CH₂CH₂-O)-).

¹³C NMR: δ (ppm, acetone-d₆) = 162.1 (s, 1C, C₂); 145.5 (s, 1C, C₁₃); 132.5 (t, 1C, C₄, J = 24.9 Hz); 107.3 (t, 2C, C₃, J = 5.9 Hz); 107.1 (s, 1C, C₁); 113.9 (m, 1C, C₆); 119.4 (m, 1C, C₈); 122.1 (m, 1C, C₇); 116.7 (m, 1C, C₅); 73.0 (s, 4C, C₉); 71.8 (s, 45C, C₁₁, (CH₂CH₂-O)_n-); 71.1 (s, 4C, C₁₂); 69.9 (s, 4C, C₁₀).

10

¹⁹F NMR: δ (ppm, acetone-d₆) = -83.28 (s, 2F, F₆); -87.95 (s, 2F, F₇); -113.58 (s, 2F, F₅); -118.68 (s, 2F, F₈).

【0365】

アイオノマー I² を（リチウム化形態で）、次の限外濾過プロトコールに従ってアイオノマー I²′ のカチオン交換によって得た：

アイオノマー I²′ を 1 M の L i C l 水溶液中に溶解し、それから、例 7 において定義されている約 1 0 0 0 g / m o l のカットオフ閾値を有するセルロース限外濾過膜によって、圧力下において濾過した。形成された N a C l もまた水に可溶性であったが、膜を通過した。溶液が粘性になったときに、より良好にカチオン間の交換を促進するために、リチウムイオンによって媒体を飽和させるようにいくつかの 1 M の L i C l 水溶液を追加した。形成された N a C l の最大限の量を除去するために水による洗浄を数回実施した。この工程は少なくとも 2 4 時間実施し、それから、もたらされた溶液を凍結乾燥した。得られた残渣をアセトニトリル中に溶解し、過剰な L i C l および残りの N a C l を除去するために、ペーパーフィルター、それから約 0. 2 μ m のマイクロフィルターによって濾過した。溶媒を減圧下において蒸発除去し（1 0⁻² b a r）、得られたアイオノマー I² を真空下において約 6 0 °C で 2 4 時間乾燥した（約 7 9 % のアイオノマー I² の収率）。

20

【0366】

アイオノマー I² の数平均モル質量 M_n は約 2 2 1 0 0 g / m o l であり、その質量平均モル質量 M_w は約 3 8 1 0 0 g / m o l であった。

【0367】

アイオノマー I² は約 2 2 という値 y、約 5. 5 という値 p、および約 3 という値 q₃ を有した。

30

【0368】

それから、アイオノマー I²′ および I² を次のプロトコールに従って架橋した：

アイオノマー I²′ または I² の 1 g を、I r g a c u r e（登録商標）2 9 5 9 の 0. 0 2 g を含有するアセトニトリルの 1 0 m l 中に溶解した。もたらされた溶液を光の非存在下において約 2 時間攪拌した。それから溶液を脱気し、ペトリ皿に注加した。溶媒を室温において蒸発除去した。それから、アイオノマーをそれぞれ 3 0 秒間続く 2 回の照射によって架橋した。U V ランプを用いる 2 回の照射の間には 1 分間のインターバルがあった。得られた架橋型アイオノマー I³′ または I³ を真空下において約 7 0 °C で少なくとも 7 2 時間乾燥し、グローブボックス内に保管した。

40

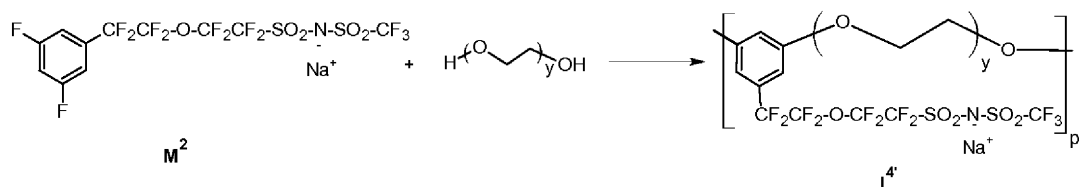
【0369】

例 9：本発明の第 2 の対象に従うカチオン伝導性アイオノマー I⁴′ の調製

アイオノマー I⁴′ を得るための合成スキームは次の通りである：

【0370】

【化 3 1】



【0 3 7 1】

NaHの0.075g(2.45mmol、2.3当量)をアルゴン雰囲気下において三ツ口丸底フラスコ中に置いた。ジグリムの4ml中のモル質量1000g/molのポリエチレングリコール(PEG1000、n=22.7)の1.285g(1.285mmol、1当量)の溶液を、別のフラスコに調製した。それから、ジグリムの3mlをNaHを含有するフラスコに追加し、もたらされた溶液をPEG1000を含有する溶液にゆっくり追加した。もたらされた反応媒体をアルゴン雰囲気下において約65℃で3時間30分間加熱した。

10

【0 3 7 2】

ジグリムの3ml中に例2において調製されたモノマーM²の0.725g(1.287mmol、1当量)を含有する溶液を別のフラスコに調製し、溶液を反応媒体にゆっくり追加した。もたらされた反応媒体を約140℃において24時間加熱した。それから、これを室温まで冷却し、ペンタンから沈殿させて、アイオノマーI^{4'}を含有する固体を与えた。固体を濾別し、それからアセトニトリル中に溶解した。無機塩を除去するために、得られた溶液を濾過した。アイオノマーI^{4'}を粘性液体の形態で得るために、濾液をrotavaporによって蒸発させた。この液体を真空下において100℃で48時間乾燥した(約62%のアイオノマーI^{4'}の収率)。

20

【0 3 7 3】

アイオノマーI^{4'}をフッ素およびプロトンNMRによってキャラクタリゼーションした：

¹H NMR: δ (ppm, acetone-d₆) = 6.83 (s, 2H, H₃); 6.79 (s, 1H, H₁); 4.21 (t, 4H, H₁₀,); 3.83 (t, 4H, H₁₁); 3.60 (s, 90H, H₁₂, -O-(CH₂CH₂-O)-).

¹⁹F NMR: δ (ppm, acetone-d₆) = -79.65 (s, 3F, F₉); -82.05 (s, 2F, F₆); -87.74 (s, 2F, F₇); -113.85 (s, 2F, F₅); -117.20 (s, 2F, F₈).

30

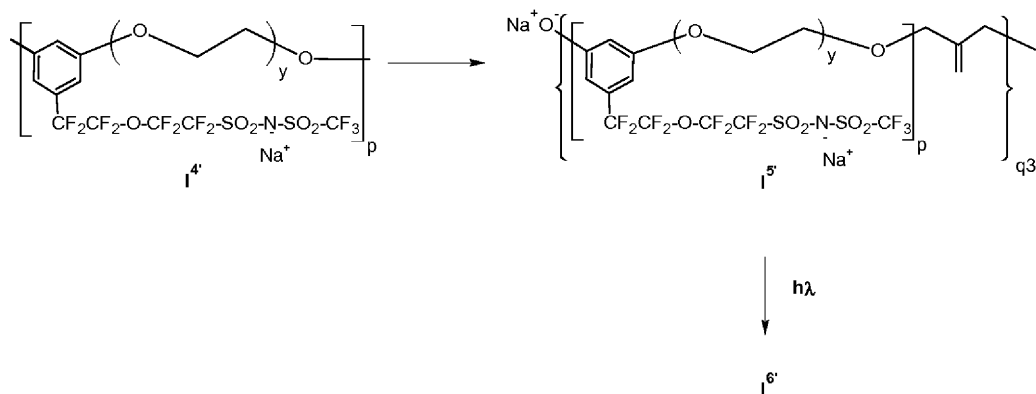
【0 3 7 4】

例10：本発明の第2の対象に従うカチオン伝導性アイオノマーI^{5'}およびI^{6'}の調製

アイオノマーI^{5'}およびI^{6'}を得るための合成スキームは次の通りである：

【0 3 7 5】

【化 3 2】



40

【0 3 7 6】

50

NaHの0.075 g (2.45 mmol、2.3当量)をアルゴン雰囲気下において三ツ口丸底フラスコ中に置いた。ジグリムの4 ml中のモル質量1000 g/molのポリエチレングリコール(PEG1000、n=22.7)の1.285 g (1.285 mmol、1当量)の溶液を、別のフラスコに調製した。それから、ジグリムの3 mlをNaHを含有するフラスコにゆっくり追加し、もたらされた溶液をPEG1000を含有する溶液にゆっくり追加した。もたらされた反応媒体をアルゴン雰囲気下において約65℃で3時間30分間加熱した。

【0377】

ジグリムの3 ml中に例2において調製されたモノマーM²の0.725 g (1.287 mmol、1当量)を含有する溶液を別のフラスコに調製し、溶液を反応媒体にゆっくり追加した。もたらされた反応媒体を約140℃において24時間加熱した。

10

【0378】

反応媒体を約60℃まで冷却し、粉碎したNaOHの1 mmolを追加した。もたらされた反応媒体を約2時間攪拌した。それから、3-クロロ-2-クロロプロパー1-エンの0.213 mmolを追加し、もたらされた反応媒体を約12時間攪拌した。固体を濾別し、それからアセトニトリル中に溶解した。無機塩を除去するために、得られた溶液を濾過した。アイオノマーを粘性液体の形態で得るために、濾液をrotavaporによって蒸発させた。この液体を真空下において100℃で48時間乾燥した(約88%のアイオノマーI^{5'}の収率)。

20

【0379】

アイオノマーI^{5'}をフッ素およびプロトンNMRによってキャラクタリゼーションした：

¹H NMR: δ (ppm, acetone-d₆) = 6.82 (s, 2H, H₃); 6.76 (s, 1H, H₁); 5.16 (s, 2H, H₁₅); 4.23 (s, 4H, H₁₀); 4.00 (s, 4H, H₁₃); 3.83 (s, 4H, H₁₁); 3.60 (s, 90H, H₁₂, -O-(CH₂CH₂-O)-).

¹⁹F NMR: δ (ppm, acetone-d₆) = -79.77 (s, 3F, F₉); -82.14 (s, 2F, F₆); -87.78 (s, 2F, F₇); -113.93 (s, 2F, F₅); -117.30 (s, 2F, F₈).

【0380】

それから、アイオノマーI^{5'}を例8のプロトコールに従って架橋した。

【0381】

例11：本発明の第3の対象に従う電解質組成物の調製

いくつかの電解質組成物を示差走査熱量測定によって分析した：

- 例8のアイオノマーI^{3'}からなる電解質組成物C^{3'}、
- 例8のアイオノマーI³からなる電解質組成物C³、および
- 例8のアイオノマーI^{3'}の質量による90%とスルホン酸ナトリウム基Na⁺-SO³⁻によって官能化されたセルロースナノファイバー(NCC)の質量による10%とからなる電解質組成物C^{3'}-A。

【0382】

NCCはカナダFPイノベーション社によって提供された。それらは広葉樹から得られる。

40

【0383】

電解質組成物C^{3'}-Aを次の様式で調製した：

NCCの4 gを容器内の蒸留水の100 ml中に分散した。もたらされた分散液を、特に商標IKA(登録商標)Ultra-Turraxによって販売されている機械によって13000 rpmのスピードを課すことによって、ディスパーザーを用いるホモジナイゼーションの5分間の4サイクルに付した。それから、もたらされた分散液を、直接的に分散液中に浸けたソニックス&マテリアルズInc.社によって商標VCX130で販売されている超音波プローブを用いる超音波処理に付した。超音波処理サイクルの持続時間は、その強度が9のうち6であるパルスで約15分間であった。分散液を含有する容器を冷浴中に置いて、前記分散液の加熱を防いだ。典型的には、均質な分散液を達成するため

50

に、用いたNCCでは約10回の超音波処理サイクルが必要であった。

【0384】

アイオノマーI^{2'}の0.9gを、Irgacure（登録商標）2959の0.02gを含有する水の10ml中に溶解した。先に調製した水中のNCCの分散液の2.5ml（すなわちNCCの0.1g）を、もたらされた溶液に追加した。もたらされた分散液を光の非存在下において約2時間攪拌した。それから分散液を脱気し、ペトリ皿に注加した。溶媒を室温において蒸発除去した。それから、アイオノマーをそれぞれ30秒間続く2回の照射によって架橋した。UVランプを用いる2回の照射の間には1分間のインターバルがあった。得られた電解質組成物C^{3'}-Aを真空下において約70℃で少なくとも72時間乾燥し、グローブボックス内に保管した。

10

【0385】

DSC分析は図1（温度に応じた熱流）に与えられており、融解ピークが観察されなかったので、組成物C³（×印の曲線）、C^{3'}（三角の曲線）、およびC^{3'}-A（丸の曲線）のアイオノマーが全く非晶質であるということを示した。その上、前記アイオノマーのガラス転移温度T_gは従来技術の電解質POE/LiTFSIによって得られるものと同じ桁であった（すなわち約-34から-40℃）。

【0386】

20および90℃の間のイオン伝導性試験が図2に報告されており、50℃において組成物C³（塗りつぶした菱形）および組成物C^{3'}（塗りつぶした四角）の伝導性は約 $1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であるということを示した。組成物C^{3'}-A（塗りつぶした三角）のものは少しだけより小さかったが、前記組成物C^{3'}-Aの機械的安定性は官能化セルロースナノファイバーNCCの存在により改善された。

20

【0387】

NCCは、デンドライト成長を縮減することをもまた可能にする。

【0388】

20および90℃の間のイオン伝導性の試験は、それぞれアイオノマーI^{1'}およびアイオノマーI^{4'}からなる電解質組成物C^{1'}およびC^{4'}についてもまた実施し、図3に報告している。

【0389】

これらは、50℃においてC^{4'}（塗りつぶした四角）の伝導性は $4 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、C^{1'}（塗りつぶした丸）のものは $1.8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であるということを示した。

30

【0390】

その上、架橋型アイオノマーI³、I^{3'}、I⁶（すなわち、I^{6'}のものに類似の式だが、ナトリウム形態の代わりにリチウム形態）、およびI^{6'}のイオン輸率は1であった。

【図 1】

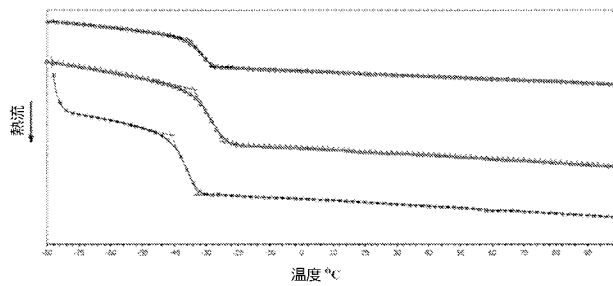


FIG.1

【図 2】

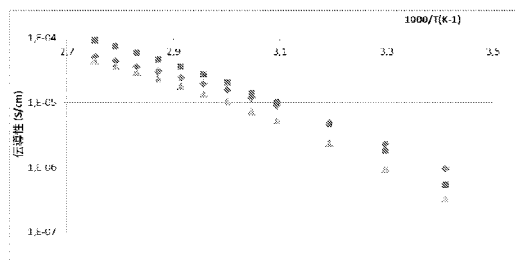


FIG.2

【図 3】

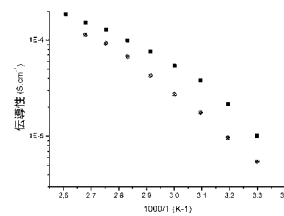


FIG.3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/051905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M10/052 C07C309/02 C07C311/00 C07C317/00 H01M10/0565
 C07C309/24 C07C311/48 C07C317/10 C07C317/14 C07C321/28
 C08L71/02

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)

H01M C07C C08L

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/022224 A1 (PENN STATE RES FOUND) 6 February 2014 (2014-02-06) paragraph [0058] - paragraph [0064]; claim 1	1-22
A	----- KUI XU ET AL: "Highly Conductive Aromatic Ionomers with Perfluorosulfonic Acid Side Chains for Elevated Temperature Fuel Cells", MACROMOLECULES, vol. 44, no. 12, 28 June 2011 (2011-06-28) , pages 4605-4609, XP055137602, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma201188e Schéma 1 ----- -/--	1-22

☒ 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

5 October 2016

Date of mailing of the international search report

17/10/2016

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

Steinreiber, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/051905

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/163692 A1 (MOORE DAVID ROGER [US] ET AL) 25 June 2009 (2009-06-25) Schéma 3; table I	1-7,9-22 8
A	----- US 2008/114183 A1 (MOORE DAVID ROGER [US] ET AL) 15 May 2008 (2008-05-15) table 1	1-22
A	----- JIANG RUICHUN ET AL: "Perfluorocyclobutane and poly(vinylidene fluoride) blend membranes for fuel cells", ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 110, 2 August 2013 (2013-08-02), pages 306-315, XP028767662, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2013.07.074 figure 1	1-22
A	----- WO 00/77057 A2 (DU PONT [US]; YANG ZHEN YU [US]) 21 December 2000 (2000-12-21) example 3	1-22
X	----- ANDREW E FEIRING ET AL: "Novel Aromatic Polymers with Pendant Lithium Perfluoroalkylsulfonate or Sulfonimide Groups", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 33, no. 25, 1 January 2000 (2000-01-01), pages 9262-9271, XP009098090, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA000893F Schéma 2	9-11,13, 15-22
A	----- MCLOUGHLIN V C R ET AL: "A ROUTE TO FLUOROALKYL-SUBSTITUTED AROMATIC COMPOUNDS INVOLVING FLUOROALKYLCOPPER INTERMEDIATES", TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 25, no. 24, 1 January 1969 (1969-01-01), pages 5921-5940, XP001205218, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/S0040-4020(01)83100-8 page 5923 -----	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/051905

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014022224 A1	06-02-2014	US 2015218313 A1 WO 2014022224 A1	06-08-2015 06-02-2014
US 2009163692 A1	25-06-2009	NONE	
US 2008114183 A1	15-05-2008	TW 200829545 A US 2008114183 A1 WO 2008060735 A1	16-07-2008 15-05-2008 22-05-2008
WO 0077057 A2	21-12-2000	AT 294777 T AU 5619800 A CA 2373257 A1 CN 1355787 A DE 60019925 D1 DE 60019925 T2 EP 1189880 A2 JP 2003502458 A MX PA01012994 A WO 0077057 A2	15-05-2005 02-01-2001 21-12-2000 26-06-2002 09-06-2005 16-02-2006 27-03-2002 21-01-2003 02-09-2002 21-12-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051905

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M10/052 C07C309/02 C07C311/00 C07C317/00 H01M10/0565 C07C309/24 C07C311/48 C07C317/10 C07C317/14 C07C321/28 C08L71/02 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) H01M C07C C08L 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, 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
A	WO 2014/022224 A1 (PENN STATE RES FOUND) 6 février 2014 (2014-02-06) alinéa [0058] - alinéa [0064]; revendication 1 -----	1-22
A	KUI XU ET AL: "Highly Conductive Aromatic Ionomers with Perfluorosulfonic Acid Side Chains for Elevated Temperature Fuel Cells", MACROMOLECULES, vol. 44, no. 12, 28 juin 2011 (2011-06-28) , pages 4605-4609, XP055137602, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma201188e Schéma 1 ----- -/-	1-22
☒ 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 citées: "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 "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 5 octobre 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/10/2016
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 Steinreiber, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051905

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2009/163692 A1 (MOORE DAVID ROGER [US] ET AL) 25 juin 2009 (2009-06-25)	1-7,9-22
A	Schéma 3; tableau I	8
A	----- US 2008/114183 A1 (MOORE DAVID ROGER [US] ET AL) 15 mai 2008 (2008-05-15)	1-22
A	----- JIANG RUICHUN ET AL: "Perfluorocyclobutane and poly(vinylidene fluoride) blend membranes for fuel cells", ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 110, 2 août 2013 (2013-08-02), pages 306-315, XP028767662, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2013.07.074 figure 1	1-22
A	----- WO 00/77057 A2 (DU PONT [US]; YANG ZHEN YU [US]) 21 décembre 2000 (2000-12-21)	1-22
X	----- ANDREW E FEIRING ET AL: "Novel Aromatic Polymers with Pendant Lithium Perfluoroalkylsulfonate or Sulfonimide Groups", MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 33, no. 25, 1 janvier 2000 (2000-01-01), pages 9262-9271, XP009098090, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/MA000893F Schéma 2	9-11,13, 15-22
A	----- MCLOUGHLIN V C R ET AL: "A ROUTE TO FLUOROALKYL-SUBSTITUTED AROMATIC COMPOUNDS INVOLVING FLUOROALKYLCOPPER INTERMEDIATES", TETRAHEDRON, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 25, no. 24, 1 janvier 1969 (1969-01-01), pages 5921-5940, XP001205218, ISSN: 0040-4020, DOI: 10.1016/S0040-4020(01)83100-8 page 5923	1-22

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051905

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014022224 A1	06-02-2014	US 2015218313 A1 WO 2014022224 A1	06-08-2015 06-02-2014
US 2009163692 A1	25-06-2009	AUCUN	
US 2008114183 A1	15-05-2008	TW 200829545 A US 2008114183 A1 WO 2008060735 A1	16-07-2008 15-05-2008 22-05-2008
WO 0077057 A2	21-12-2000	AT 294777 T AU 5619800 A CA 2373257 A1 CN 1355787 A DE 60019925 D1 DE 60019925 T2 EP 1189880 A2 JP 2003502458 A MX PA01012994 A WO 0077057 A2	15-05-2005 02-01-2001 21-12-2000 26-06-2002 09-06-2005 16-02-2006 27-03-2002 21-01-2003 02-09-2002 21-12-2000

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(72)発明者 イオジョー, クリスティーナ

フランス国, 3 8 2 1 0 ヴォレ, 5 5 ルート デ リヴォワール

(72)発明者 ティアム, アマドウ

フランス国, 3 8 1 0 0 グルノーブル, 2 3 リュ デ ラグランジュ

(72)発明者 ダニロフ, オレシア

ウクライナ, 4 3 1 6 8 モルンダル, 6 7 ベー クロクスラツ パルガタ (ラオーツァライネン内)

(72)発明者 メルシエ, レジス

フランス国, 6 9 5 4 0 イリニー, 1 7 アヴェニュー ヨハネス ガザン

(72)発明者 サンチェス, ジョニーイブ

フランス国, 3 8 3 3 0 サンーティスミエ, シュマン デ シャルトリューズ, レ シャブー 7 8 1

Fターム(参考) 4J005 AA21

5E078 AA15 AB01 DA11 DA12

5G301 CD01

5H029 AJ02 AJ05 AJ06 AJ11 AJ12 AJ14 AM02 AM06 AM07 DJ09

EJ11 HJ02

5H050 AA02 AA07 AA12 AA14 AA15 AA19 BA15 BA16 BA17 BA18

BA20 DA13 EA11 EA29 HA02