

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 640 801

②① N° d'enregistrement national :

89 16482

⑤① Int Cl⁹ : H 01 B 1/12; C 08 L 71/02; C 08 K 3/00, 5/19;
H 01 M 10/26, 10/40; H 01 G 9/02; G 02 F 1/153.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 13 décembre 1989.

③① Priorité : JP, 16 décembre 1988, n° 317843/1988.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOP « Brevets » n° 25 du 22 juin 1990.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : NIPPON OIL CO. LTD. — JP.

⑦② Inventeur(s) : Nobuyuki Kuroda ; Hiroshi Kobayashi ; Ka-
zuo Matsuura.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Plasseraud.

⑤④ Polyélectrolyte solide et procédé pour sa préparation.

⑤⑦ L'invention concerne des polyélectrolytes solides formés
par incorporation d'un polyéthylèneglycol de bas poids molécu-
laire, d'un polyéthylène oxyde de haut poids moléculaire et
d'un sel de métal alcalin ou d'ammonium dans un composé
ester cinnamique spécifique, suivie d'une polymérisation et
d'une réticulation. Le polyélectrolyte solide a une conductivité
ionique élevée, une forte résistance mécanique en pellicule et
une bonne adhésion aux électrodes.

FR 2 640 801 - A1

D

POLYELECTROLYTE SOLIDE ET PROCEDE POUR SA PREPARATION

La présente invention concerne un polyélectrolyte solide et
5 un procédé pour sa préparation.

De façon générale, l'invention concerne des polymères à conductivité ionique, en d'autres termes des polyélectrolytes solides, et un procédé pour leur préparation.

Ces dernières années, on a mis au point des polyélectrolytes organiques solides qui, par rapport aux électrolytes solides minéraux, présentent pour avantages de (1) être formables et de pouvoir être facilement façonnés en pellicules minces de grande surface et (2) être souples et, par conséquent, présenter une excellente adhésion aux électrodes.

Des mélanges de polyéthylène oxyde et de sels de métaux alcalins ont été proposés comme polyélectrolytes solides par M.B. Armand et coll. ["Fast Ion Transport in Solids", 131 (1979)]. Cependant, les électrolytes solides ont une conductivité électrique aussi faible que 10^{-6} S/cm ou moins à la température ordinaire. De plus, ils présentent une faible résistance mécanique lorsqu'on les façonne en une pellicule mince et leur adhésion aux électrodes n'est pas satisfaisante. On a donc souhaité améliorer ces propriétés.

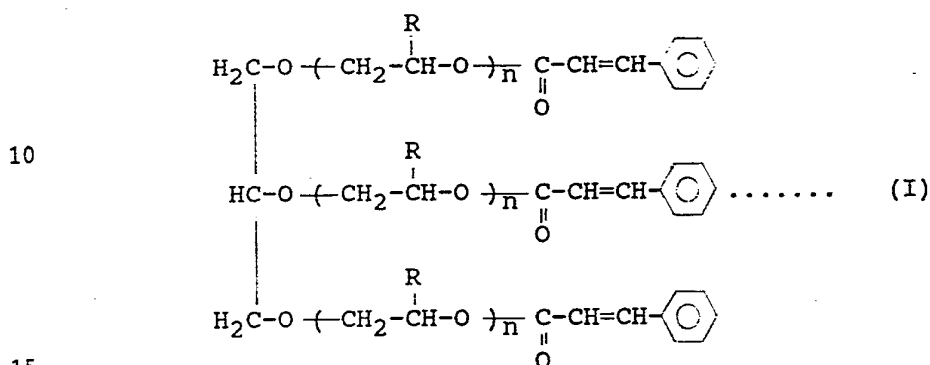
Pour améliorer la résistance mécanique des pellicules, on a proposé entre autres de provoquer une réticulation par réaction avec un polyéthylèneglycol trifonctionnel et un dérivé de diisocyanate (publication préliminaire de brevet japonais n° 48716/1987) ou par la réaction de polymérisation du diacrylate de polyéthylèneglycol (publication préliminaire de brevet japonais n° 285954/1987). Cependant, on désire d'autres améliorations en ce qui concerne l'équilibre entre la résistance mécanique de la pellicule, la conductivité ionique, l'adhésion avec les électrodes, etc.

L'invention a pour objet un polyélectrolyte solide ayant une conductivité ionique d'au moins 10^{-5} S/cm à la température ordinaire, une résistance mécanique élevée en pellicule, même pour une épaisseur de 100 μ m ou moins, et une bonne adhésion aux

électrodes.

Selon un de ses aspects, l'invention fournit un polyélectrolyte solide comprenant :

- (i) des molécules réticulées d'une substance durcie par irradiation d'un composé ester cinnamique représenté par la formule (I) suivante :



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle ayant 1 à 5 atomes de carbone et n est un entier de 3 à 40 ; et

- (ii) (a) un polyéthylèneglycol de bas poids moléculaire méthyl-éthérifié à ses deux extrémités ;

- (b) un polyéthylène oxyde de haut poids moléculaire ;
et

- (c) un sel de métal alcalin ou d'ammonium,
lesdits polyéthylèneglycol (a), polyéthylène oxyde (b) et sel (c) étant contenus dans lesdites molécules réticulées de ladite substance durcie par irradiation.

La présente invention va maintenant être décrite de façon détaillée.

Les molécules réticulées, formant le polyélectrolyte solide de l'invention, sont obtenues par réticulation du composé ester cinnamique représenté par la formule (I).

Dans le composé ester cinnamique représenté par la formule (I), la longueur de chaque chaîne d'oxyalcoylène détermine l'ouverture des mailles du réseau réticulé de la substance obtenue. Des longueurs trop importantes ou trop faibles permettent mal d'obtenir les effets avantageux de l'invention. On préfère que

chaque chaîne oxyalcoylène contienne 3 à 40 motifs d'oxyalcoylène et mieux 5 à 30 motifs d'oxyalcoylène. En ce qui concerne la nature de ces motifs d'oxyalcoylène, on peut mentionner comme exemples préférés les motifs d'oxyéthylène, les motifs d'oxypropylène et des
5 mélanges de motifs d'oxyéthylène et d'oxypropylène.

Le polyéthylèneglycol de bas poids moléculaire, utile comme composant (a) dans l'invention, a été méthyl-éthérifié à ses deux extrémités. Pour assurer une conductivité ionique accrue, le poids moléculaire peut, de préférence, être dans la gamme de 100 à 3 000,
10 la gamme de 200 à 2 000 étant plus préférable.

Le polyéthylène oxyde, utilisé comme composant (b) dans l'invention, peut de préférence avoir un poids moléculaire aussi élevé que possible afin d'améliorer les propriétés filmogènes du polyelectrolyte solide. Le poids moléculaire désiré est de 100 000
15 ou plus, par exemple de 100 000 à 3 000 000, et on préfère particulièrement qu'il soit de 200 000 à 2 000 000.

Comme exemples du sel de métal alcalin utilisé comme composé (c) dans l'invention, on peut citer des perchlorates de métaux alcalins, tels que le perchlorate de lithium, le perchlorate de sodium et le perchlorate de potassium, des tétrafluoroborates de
20 métaux alcalins, tels que le tétrafluoroborate de lithium, le tétrafluoroborate de sodium et le tétrafluoroborate de potassium, des hexafluorophosphates de métaux alcalins, tels que l'hexafluorophosphate de lithium et l'hexafluorophosphate de potassium, des trifluoroacétates de métaux alcalins, tels que le trifluoroacétate de lithium, et des trifluorométhanesulfonates de métaux alcalins, tels que le trifluorométhanesulfonate de lithium, etc.

Des exemples des sels d'ammonium, que l'on peut également
30 utiliser comme composant (c), comprennent des sels d'ammonium quaternaire de type perchlorate, tels que le perchlorate de tétra-isopropylammonium et le perchlorate de tétra-n-butylammonium, des tétrafluoroborates et hexafluorophosphates d'ammonium quaternaire, tels que le tétrafluoroborate de tétra-n-butylammonium et
35 l'hexafluorophosphate de tétra-n-butylammonium et des

trifluorométhanesulfonates d'ammonium quaternaire, tels que le trifluorométhanesulfonate de tétra-n-butylammonium.

On peut par exemple, pour obtenir le polyélectrolyte solide selon l'invention, soumettre l'ester cinnamique représenté par la
5 formule (I) à un durcissement par irradiation en présence de (a) le polyéthylèneglycol de bas poids moléculaire, (b) le polyéthylène oxyde de haut poids moléculaire et (c) le sel de métal alcalin ou d'ammonium, pour former des molécules réticulées.

Le rapport pondéral du polyéthylèneglycol de bas poids
10 moléculaire (a) au polyéthylène oxyde de haut poids moléculaire (b) peut de préférence être dans la gamme de 1/0,1 à 1/10.

Pour assurer un bon équilibre entre les propriétés filmogènes et la conductivité ionique, on peut utiliser le composé de formule (I) en une proportion de 10 à 200 parties en poids, plus
15 préférablement de 20 à 100 parties en poids pour 100 parties en poids de la somme du polyéthylèneglycol de bas poids moléculaire (a) et du polyéthylène oxyde de haut poids moléculaire (b).

Pour assurer une conductivité ionique élevée, on peut utiliser le sel de métal alcalin ou d'ammonium (c) en une proportion
20 de 1 à 30 parties en poids, plus préférablement de 3 à 20 parties en poids pour 100 parties en poids de la somme du polyéthylèneglycol de bas poids moléculaire (a), du polyéthylène oxyde de haut poids moléculaire (b) et du composé représenté par la formule (I).

Selon l'invention, il est également préféré d'ajouter
25 par exemple un copolymère de monométhacrylate de méthoxypolyéthylèneglycol et de méthacrylate de méthyle et/ou un copolymère de monométhacrylate de méthoxypolyéthylèneglycol et d'acrylonitrile.

Il n'y a pas de limitation particulière au mode de pro-
30 duction du polyélectrolyte solide selon l'invention. Par exemple, la production peut être effectuée de la façon suivante, dont les détails sont décrits ultérieurement dans les exemples.

On dissout dans un solvant, tel que l'acétonitrile, l'acétone, l'éthanol ou le tétrahydrofuranne, pour préparer une
35 solution homogène, les quantités requises du composé ester cinnamique représenté par la formule (I) du polyéthylèneglycol de

bas poids moléculaire (a), du polyéthylène oxyde de haut poids moléculaire (b), du sel de métal alcalin ou d'ammonium (c) et d'un sensibilisateur. On coule ensuite la solution sur un substrat et, après avoir essentiellement éliminé le solvant, on l'expose à des rayons ultraviolets pour durcir la pellicule formée.

Des exemples illustratifs du sensibilisateur utilisé dans la production ci-dessus comprennent le p-nitrodiphényle, la p-nitroaniline, la 2,4-dinitroaniline, le picramide, la 2-chloro-4-nitroaniline, la 2,6-dinitro-4-nitroaniline, la benzophénone, la benzalacétone, le benzile, la p,p'-diméthylaminobenzophénone, la p,p'-tétraméthyldiaminobenzophénone (cétone de Michler), la 1,2-benzoanthraquinone, la 1,9-benzanthrone, la 3-méthyl-1,3-diaza-1,9-benzanthrone, le 2-nitrofluorène, le 2,5-dinitrofluorène, le 5-nitroacénaphène, etc.

Les polyélectrolytes solides selon l'invention ont une conductivité ionique élevée, une grande résistance mécanique en pellicule et une bonne adhésion aux électrodes. On peut donc les utiliser de façon très générale comme matières ioniques, par exemple pour la solidification totale de batteries au lithium et de batteries en plastique et de condensateurs à haute capacité et comme électrolytes pour les affichages électrochromes.

De plus, les polyélectrolytes solides de l'invention peuvent être chacun facilement façonnés en pellicules par exposition aux rayons ultraviolets. Donc, ce procédé est extrêmement avantageux par rapport aux procédés classiques.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

Exemple de synthèse 1 :

Dans un ballon de 300 ml à trois cols, on introduit 30 g (3×10^{-2} mole) d'un polyéthylèneglycol trifonctionnel ayant un poids moléculaire d'environ 1 000 ("PEOTRIOL 1000", marque de fabrique ; produit de Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. ; désigné ci-après par l'abréviation "3PEG"), 200 ml de toluène anhydre et 20 ml de pyridine. Sous agitation à la température ordinaire, on ajoute goutte à goutte en 30 minutes une solution de 25 g ($1,5 \times$

10



3,5-3,8 ppm : a

6.48 ppm : C

7,71 ppm : d

7.25-7.45 ppm : e

du spectre IR :

$$1715\text{ cm}^{-1} \quad : \text{-O-C-}$$

25 1 635 cm^{-1} : CH=CH-

$$1\ 000-1\ 200\ \text{cm}^{-1} : -\text{C}-\text{O}-\text{C}-$$

$n = 7$

Exemple de synthèse 2 :

On synthétise un autre ester cinnamique ($n = 21$) de la même façon que dans l'exemple de synthèse 1, si ce n'est que l'on utilise un 3PEG ayant un poids moléculaire d'environ 3 000 ("PEOTRIOL 3000", marque de fabrique, produit de Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.).

Exemple 1 :

On dissout, dans 30 ml d'acétonitrile, 3 g du composé ester
35 cinnamique obtenu dans l'exemple de synthèse 1, 3 g de polyéthylène

oxyde (poids moléculaire : environ 500 000) et 6 g d'éther diméthylque du polyéthylèneglycol (poids moléculaire : environ 400), puis on ajoute 782 mg de LiClO_4 , 55 mg de benzophénone et 11 mg de cétone de Michler. On agite énergiquement pour former une solution homogène. On coule cette composition liquide sur une boîte de Pétri revêtue de Téflon (nom commercial), puis on expose pendant 2 minutes à des rayons ultraviolets émis par une lampe à vapeur de mercure haute pression, pour obtenir une pellicule durcie. L'analyse IR indique la disparition du pic à $1\,635\text{ cm}^{-1}$ et que par conséquent le durcissement est total. Après séchage de la pellicule durcie à 80°C pendant 48 heures sous pression réduite, on mesure sa conductivité ionique σ selon la méthode de l'impédance complexe. La mesure indique $\sigma = 5,3 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$ (25°C). La pellicule présente une bonne adhésion aux électrodes.

Exemple 2 :

On dissout, dans 30 ml d'acétonitrile, 2 g du composé ester cinnamique obtenu dans l'exemple de synthèse 1, 1 g de polyéthylène oxyde (poids moléculaire : environ 500 000), 5 g d'éther diméthylque du polyéthylèneglycol (poids moléculaire : environ 400) et 2 g d'un copolymère 1/2 de monométhacrylate de méthoxypolyéthylèneglycol (poids moléculaire : environ 570) et de méthacrylate de méthyle, puis on ajoute 870 mg de LiClO_4 , 55 mg de benzophénone et 11 mg de cétone de Michler. On agite énergiquement pour former une solution homogène. On reprend ensuite le mode opératoire de l'exemple 1 pour obtenir une pellicule durcie. La mesure de sa conductivité ionique indique $\sigma = 1,3 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ (25°C). La pellicule est souple et présente une bonne adhésion aux électrodes.

Exemple 3

On dissout, dans 30 ml d'acétonitrile, 2 g du composé ester cinnamique obtenu dans l'exemple de synthèse 2, 2 g de polyéthylène oxyde (poids moléculaire : environ 500 000), 5 g d'éther diméthylque du polyéthylèneglycol (poids moléculaire : environ 400) et 2 g d'un copolymère 1/2 de monométhacrylate de méthoxypolyéthylèneglycol (poids moléculaire : environ 570) et de méthacrylate de méthyle, puis on ajoute 950 mg de LiClO_4 , 80 mg de benzophénone

et 16 mg de cétone de Michler. On agite énergiquement pour obtenir une solution homogène. On reprend ensuite le mode opératoire de l'exemple 1 pour obtenir une pellicule durcie. La mesure de sa conductivité ionique indique $\sigma = 1,4 \times 10^{-4}$ S/cm (25°C). La pellicule est souple et a une bonne adhésion aux électrodes.

Exemple comparatif 1 :

On prépare une pellicule d'électrolyte solide de la même façon que dans l'exemple 1, mais sans utiliser l'éther diméthylique du polyéthylèneglycol (poids moléculaire : environ 400). Sa conductivité ionique a une valeur très faible de $5,8 \times 10^{-7}$ S/cm (25°C).

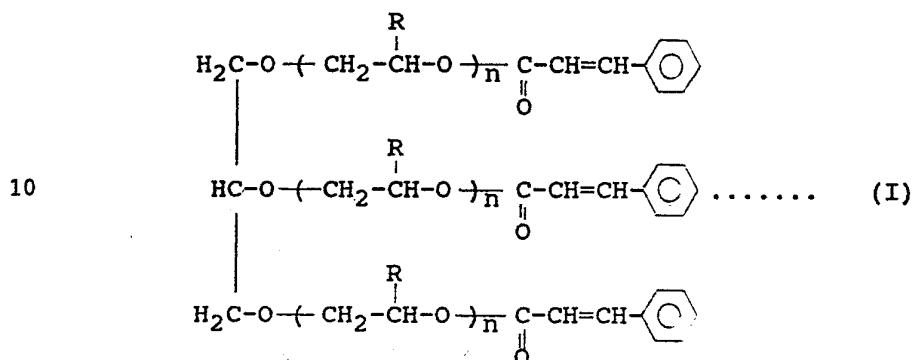
Exemple comparatif 2 :

On prépare une pellicule d'électrolyte solide de la même façon que dans l'exemple 1, mais sans utiliser le polyéthylène oxyde (poids moléculaire : environ 500 000). Sa conductivité ionique est de $6,3 \times 10^{-5}$ S/cm (25°C) et est donc élevée. Cependant, la résistance mécanique de la pellicule est faible et elle n'a donc pas d'utilité pratique.

REVENDICATIONS

1. Polyélectrolyte solide caractérisé en ce qu'il comprend :

(i) des molécules réticulées d'une substance durcie par irradiation d'un composé ester cinnamique représenté par la formule (I) suivante :



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle ayant 1 à 5 atomes de carbone et n est un entier de 3 à 40 ; et

(ii) (a) un polyéthylèneglycol de bas poids moléculaire méthyl-éthérifié à ses deux extrémités ;

(b) un polyéthylène oxyde de haut poids moléculaire ;

et

(c) un sel de métal alcalin ou d'ammonium,

lesdits polyéthylèneglycol (a), polyéthylène oxyde (b) et sel (c) étant contenus dans lesdites molécules réticulées de ladite substance durcie par irradiation.

2. Polyélectrolyte solide selon la revendication 1, dans lequel chaque fragment ester du composé ester cinnamique représenté par la formule (I) contient 5 à 30 motifs d'oxyalcoylène (n = 5-30).

3. Polyélectrolyte solide selon la revendication 2, dans lequel les motifs d'oxyalcoylène sont des motifs d'oxyéthylène ou des motifs d'oxypropylène ou un mélange de motifs d'oxyéthylène et d'oxypropylène.

4. Polyélectrolyte solide selon la revendication 1, dans lequel le poids moléculaire du polyéthylèneglycol (a) est dans la gamme de 100 à 3 000.

5. Polyélectrolyte solide selon la revendication 4, dans

lequel le poids moléculaire du polyéthylèneglycol (a) est dans la gamme de 200 à 2 000.

6. Polyélectrolyte solide selon la revendication 1, dans lequel le poids moléculaire du polyéthylène oxyde (b) est d'au moins 100 000.

7. Polyélectrolyte solide selon la revendication 6, dans lequel le poids moléculaire du polyéthylène oxyde (b) est dans la gamme de 100 000 à 3 000 000.

8. Polyélectrolyte solide selon la revendication 7, dans lequel le poids moléculaire du polyéthylène oxyde (b) est dans la gamme de 200 000 à 2 000 000.

9. Polyélectrolyte solide selon la revendication 1, dans lequel le sel de métal alcalin (c) est choisi dans le groupe constitué par des perchlorates de métaux alcalins, tels que le perchlorate de lithium, le perchlorate de sodium et le perchlorate de potassium, des tétrafluoroborates de métaux alcalins, tels que le tétrafluoroborate de lithium, le tétrafluoroborate de sodium et le tétrafluoroborate de potassium, des hexafluorophosphates de métaux alcalins, tels que le 1'hexafluorophosphate de lithium et 1'hexafluorophosphate de potassium, des trifluoroacétates de métaux alcalins, tels que le trifluoroacétate de lithium, et des trifluorométhanesulfonates de métaux alcalins, tels que le trifluorométhanesulfonate de lithium.

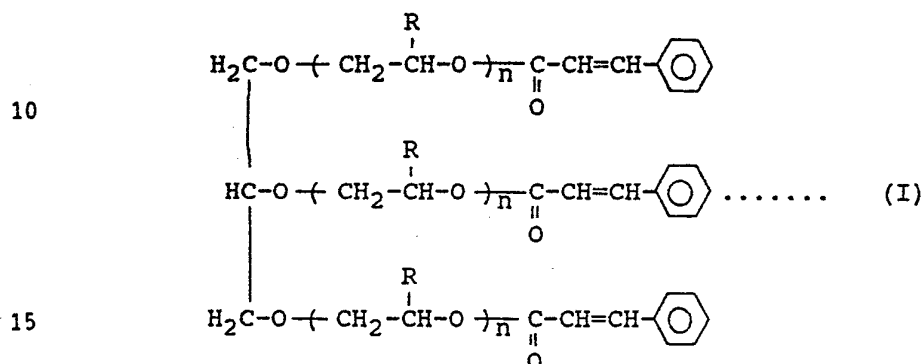
10. Polyélectrolyte solide selon la revendication 1, dans lequel le sel d'ammonium (c) est choisi dans le groupe constitué par les sels d'ammonium quaternaire de type perchlorate, tels que le perchlorate de tétra-isopropylammonium et le perchlorate de tétra-n-butylammonium, des tétrafluoroborates et hexafluorophosphates d'ammonium quaternaire, tels que le tétrafluoroborate de tétra-n-butylammonium et 1'hexafluorophosphate de tétra-n-butylammonium et des trifluorométhanesulfonates d'ammonium quaternaire, tels que le trifluorométhanesulfonate de tétra-n-butylammonium.

11. Polyélectrolyte solide selon la revendication 1, qui comprend de plus un copolymère de monométhacrylate de méthoxypoly-

éthylèneglycol et de méthacrylate de méthyle ou un copolymère de monométhacrylate de méthoxypolyéthylèneglycol et d'acrylonitrile.

12. Procédé pour la préparation d'un polyélectrolyte solide, caractérisé en ce qu'il consiste à :

- 5 (i) faire réagir un polyéthylèneglycol trifonctionnel avec le chlorure de cinnamoyl pour obtenir un composé représenté par la formule (I) suivante :



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle ayant 1 à 5 atomes de carbone et n représente un entier valant de 3 à 40 ; et

- 20 (ii) soumettre le composé à une réaction de réticulation en présence de :

- (a) un polyéthylèneglycol de bas poids moléculaire méthyl-éthérifié à ses deux extrémités ;
 (b) un polyéthylène oxyde de haut poids moléculaire ;

25 et

- (c) un sel de métal alcalin ou d'ammonium.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel la réaction de réticulation est catalysée par exposition à un rayonnement.

- 30 14. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le rapport pondéral du polyéthylèneglycol (a) au polyéthylène oxyde (b) est dans la gamme de 1/0,1 à 1/10.

- 15 15. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le composé de formule (I) est utilisé en une proportion de 10 à 200 parties en poids pour 100 parties en poids de la somme du polyéthylèneglycol

(a) et du polyéthylène oxyde (b).

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel le composé (I) est utilisé en une proportion de 20 à 100 parties en poids pour 100 parties en poids de la somme du polyéthylèneglycol (a) et du polyéthylène oxyde (b).

17. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le sel de métal alcalin ou d'ammonium (c) est utilisé en une proportion de 1 à 30 parties en poids pour 100 parties en poids de la somme du polyéthylèneglycol (a), du polyéthylène oxyde (b) et du composé (I).

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le sel de métal alcalin ou d'ammonium (c) est utilisé en une proportion de 3 à 20 parties en poids pour 100 parties en poids de la somme du polyéthylèneglycol (a), du polyéthylène oxyde (b) et du composé (I).

19. Procédé selon la revendication 12, dans lequel la réaction de réticulation est effectuée en présence d'un copolymère de monométhacrylate de méthoxypolyéthylèneglycol et de méthacrylate de méthyle ou d'un copolymère de monométhacrylate de méthoxypolyéthylèneglycol et d'acrylonitrile.