

(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2017-524063

(P2017-524063A)

(43) 公表日 平成29年8月24日 (2017. 8. 24)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 65/40 (2006.01)	C O 8 G 65/40	4 F O 7 1
C O 8 G 65/48 (2006.01)	C O 8 G 65/48	4 J O O 5
C O 8 J 5/18 (2006.01)	C O 8 J 5/18 C E Z	5 G 3 O 1
H O 1 M 10/0565 (2010.01)	H O 1 M 10/0565	5 H O 2 9
H O 1 B 1/06 (2006.01)	H O 1 B 1/06 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 69 頁)		

(21) 出願番号 特願2017-524114 (P2017-524114)
 (86) (22) 出願日 平成27年7月20日 (2015. 7. 20)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年3月10日 (2017. 3. 10)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2015/000153
 (87) 国際公開番号 W02016/012669
 (87) 国際公開日 平成28年1月28日 (2016. 1. 28)
 (31) 優先権主張番号 14/01709
 (32) 優先日 平成26年7月23日 (2014. 7. 23)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 517021651
 シーディーピー イノベーション
 フランス国, エフ - 69007 リヨン,
 63 ル アンドレ ボリアー
 (71) 出願人 512211752
 センター ナショナル デ ラ リシエル
 シュ サイエントフィック
 フランス国, エフ - 75016 パリ, 3
 ル ミシエル アンジェ
 (71) 出願人 517021662
 ユニバーシテ ド エクス マルセイユ
 フランス国, エフ - 13007 マルセイ
 ユ, 58 プールパール シャルル リヴ
 オン

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホンアミドナトリウムまたはリチウム塩を含む新規なポリマー、その製造方法および電池用の電解質としてのその使用

(57) 【要約】

本発明は、グラフト化ナトリウムまたはリチウムスルホンアミドを含む新規なポリマー、その製造方法および電池における電解質としてのその使用に関する。

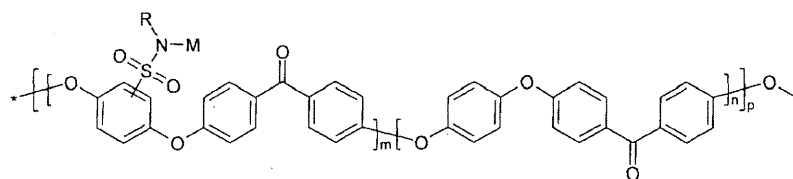
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

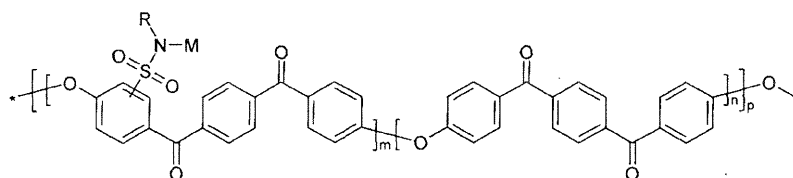
式 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV および XV のポリマー：

【化 1】



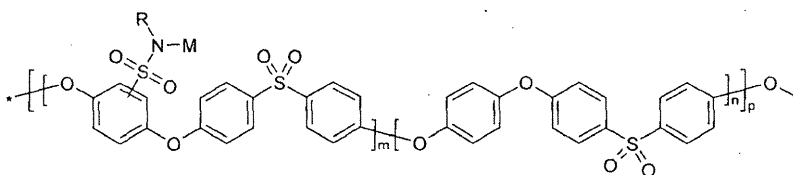
10

(I)

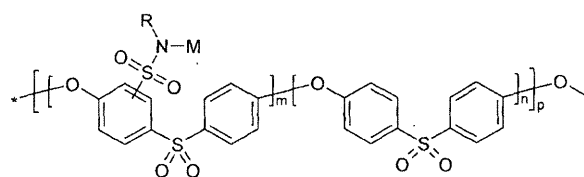


(II)

20

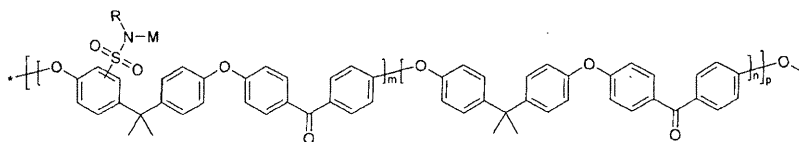


(III)



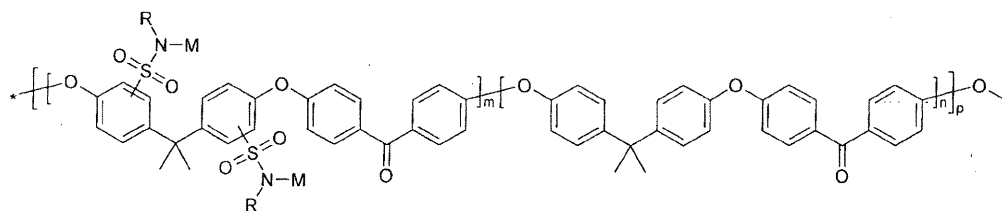
(IV)

30



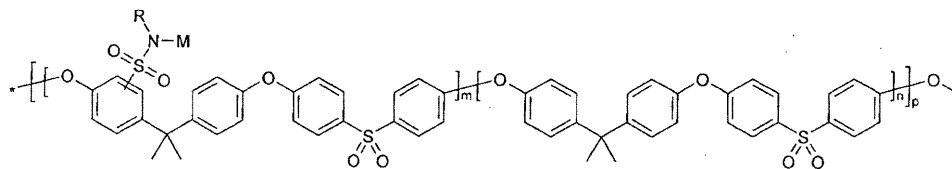
(V)

40



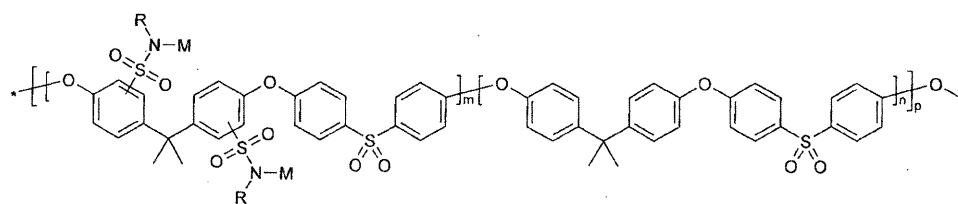
(VI)

10



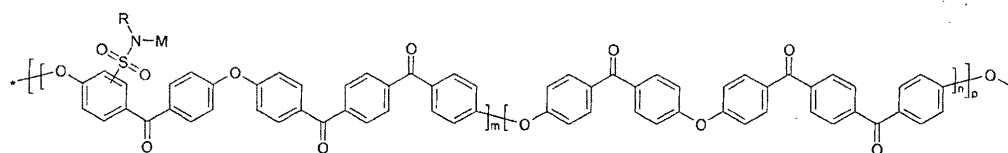
(VII)

20

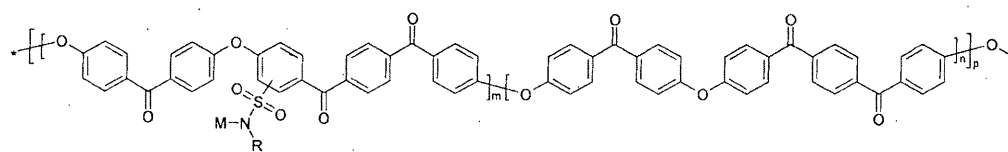


(VIII)

30

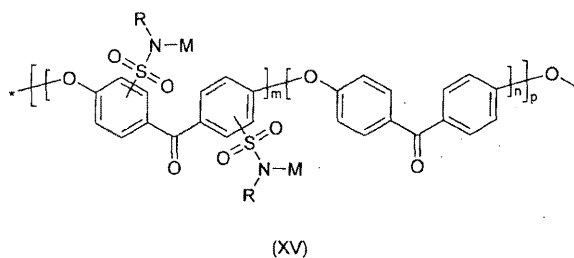
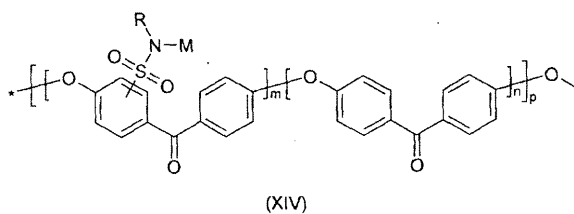
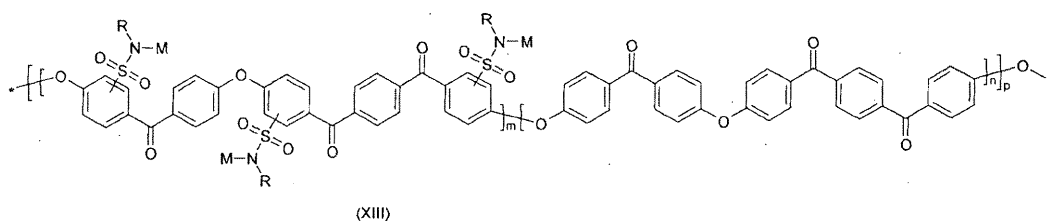
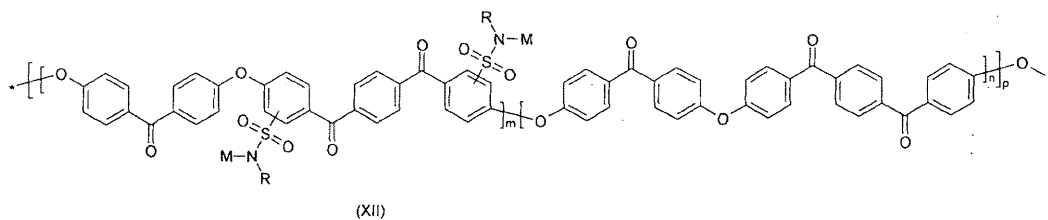
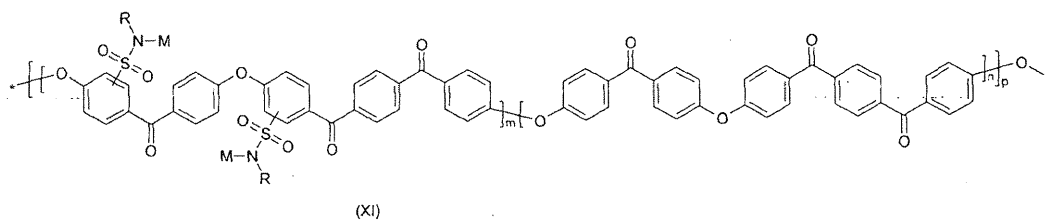


(IX)



(X)

40



(式中、

Mは、リチウムまたはナトリウム原子を表し、

Rは、

・シクロアルキル、アリールモチーフで任意に置換された1～30個の直鎖状もしくは分岐鎖状炭素原子を有するアルキル基、芳香族基で任意に置換されたシクロアルキル基、

・アルキル、シクロアルキル、ポリフルオロもしくはパーフルオロアルキル鎖、ニトリル官能基、アルキルスルホニル官能基、フッ素原子で任意に置換されたアリールまたはポリアリール基

を表し、

mは、スルホンアミドモチーフによって官能化されたオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は50～100%の間で変動する

10

20

30

40

50

)を表し、

nは、1つ以上のスルホンアミドモチーフによって官能化されていないオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は0~50%の間で変動する)を表し、

pは、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、pは40~300で変動する)。

【請求項2】

Mは、リチウムまたはナトリウム原子を表し、

Rは、

・メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、エチルヘキシル基などの1~10個の炭素原子を有するアルキル、

・2,2-ジフルオロエチル、2,2-ジフルオロ-2-(トリフルオロメチル)エチル基、

・フェニル、トリル、ナフチル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、シアノフェニル、アルキルスルホニルフェニル、アリールスルホニルフェニル、メトキシフェニル、ブトキシフェニル、ペンタフルオロフェニル、アルキルスルホニルフェニルまたはフルオロフェニル型のアリール基

を表し、

mは、スルホンアミドモチーフによって官能化されたオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は90~100%の間で変動する)を表し、

nは、スルホンアミドモチーフによって官能化されていないオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有しないポリマー単位の割合(この割合は0~10%の間で変動する)を表し、

pは、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、pは40~300で変動することを特徴とする、請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】

Mは、リチウムまたはナトリウム原子を表し、

Rは、

・メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、エチルヘキシル基などの1~10個の炭素原子を有するアルキル基、

・2,2-ジフルオロエチル、2,2-ジフルオロ-2-(トリフルオロメチル)エチル基、

・フェニル、トリル、ナフチル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、シアノフェニル、アルキルスルホニルフェニル、アリールスルホニルフェニル、メトキシフェニル、ブトキシフェニル、ペンタフルオロフェニル、アルキルスルホニルフェニル、フルオロフェニル型のアリール基、

mは、スルホンアミドモチーフによって官能化されたオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は90~100%の間で変動する)を表し、

nは、スルホンアミドモチーフによって官能化されていないオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有しないポリマー単位の割合(この割合は0~10%の間で変動する)を表し、

pは、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、pは60~200で変動することを特徴とする、請求項1または2のうちの1項に記載のポリマー。

【請求項4】

Mは、リチウムまたはナトリウム原子を表し、

Rは、メチル、エチル、プロピル、シクロプロピル、ブチル、1-デシル、1-ドデシル、1-ヘキサデシル、1-オクチルデシル、(7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メチル、((1R)-7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メチル、(1S)-(7,7-ジメチル

ル - 2 - オキソピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 1 - イル) メチル、シクロヘキシルメチル、フェニル、トリル、ナフチル、4 - トリフルオロメチルフェニル、3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル、4 - シアノフェニル、ノナフルオロブチル、ペンタフルオロフェニル、2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロフェニル、4 - フルオロフェニル、2 , 4 - ジフルオロフェニル、3 , 5 - ジフルオロフェニル、2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタフルオロフェニル、4 - シアノフェニル、4 - (トリフルオロメチル) フェニル、3 - (トリフルオロメチル) フェニル、2 - (トリフルオロメチル) フェニル、4 - メチルフェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、3 , 5 - ジフルオロベンジル、4 - フルオロベンジル、3 - トリフルオロメチルベンジル、4 - トリフルオロメチルベンジル、2 , 5 - ジメチルベンジル、2 - フェニルエチル、4 - メトキシフェニル、4 - n - ブチルフェニル、4 - t - ブチルフェニル、4 - ブトキシフェニル、2 - フルオロ - 5 - (トリフルオロメチル) フェニル、4 - エチルフェニル、フェノキシエチル、メトキシエチル、エトキシエチル、4 - メトキシフェノキシエチル基であり、

m は、スルホンアミドによって官能化されたジオキソアリアルモチーフを有するポリマー単位の割合 (この割合は 90 ~ 100 % の間で変動する) を表し、

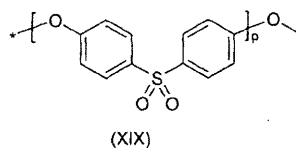
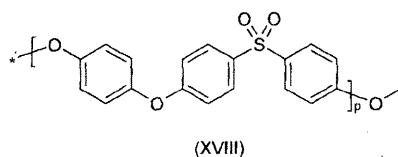
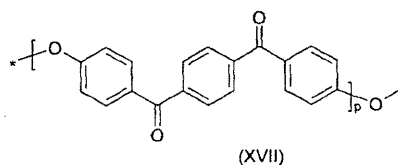
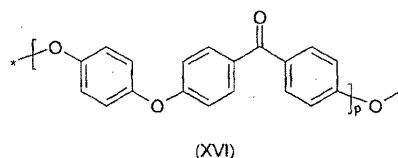
n は、スルホンアミドによって官能化されていないジオキソアリアルモチーフを有するポリマー単位の割合 (この割合は 0 ~ 10 % の間で変動する) を表し、

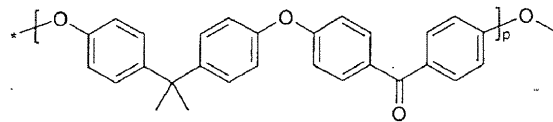
p は、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、p は 60 ~ 200 で変動することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のうちの 1 項に記載のポリマー。

【請求項 5】

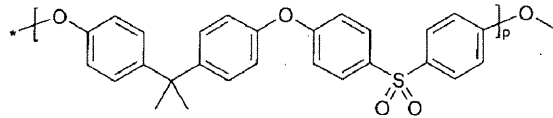
第 1 の工程では、クロロスルホン酸、塩化チオニルおよびホルムアミドの混合物により、式 XVI、XVII、XVIII、XIX、XX、XXI、XXII、XXIII のポリマー：

【化 2】



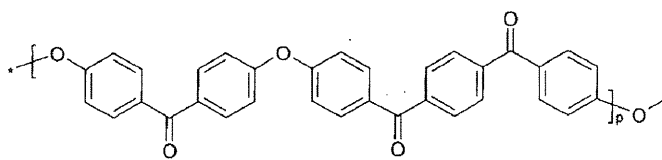


(XX)



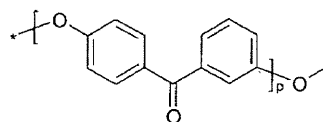
(XXI)

10



(XXII)

20



(XXIII)

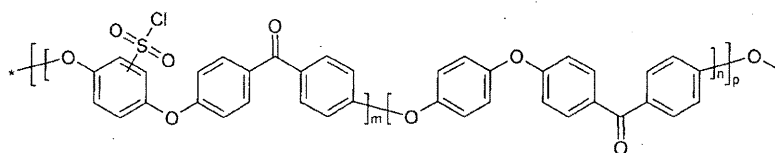
(式中、

30

p は、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、p は 40 ~ 300 で変動する)

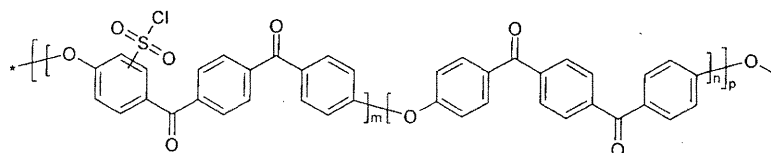
をクロロスルホン化して、式 XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVIII、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII および XXXVIII のポリマー：

【化 3】

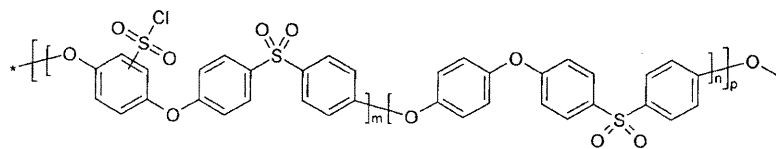


(XXIV)

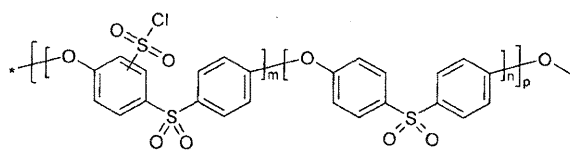
40



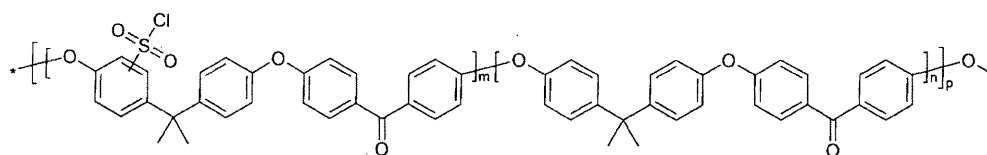
(XXV)



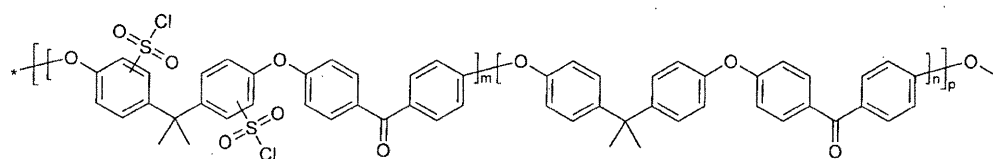
(XXVI)



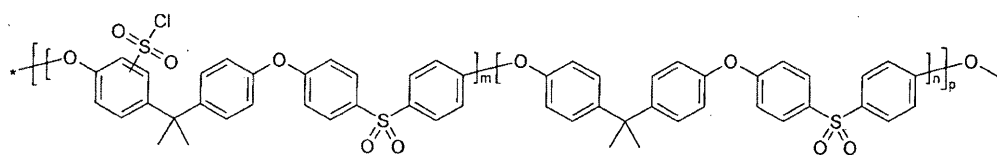
(XXVII)



(XXVIII)



(XXIX)



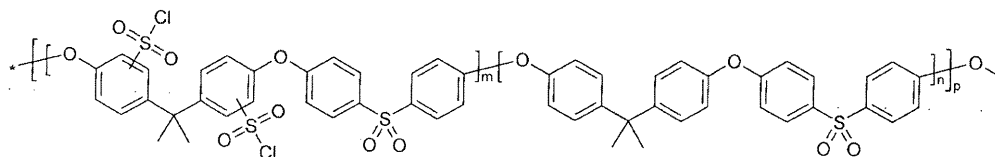
(XXX)

10

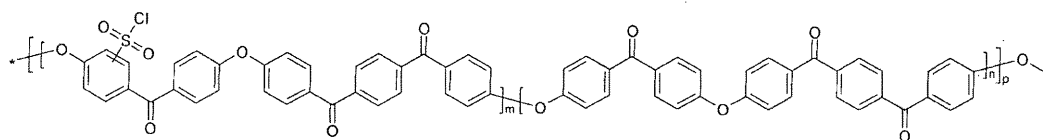
20

30

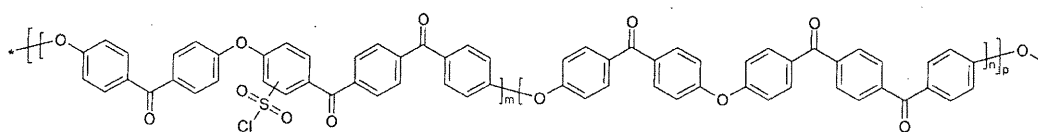
40



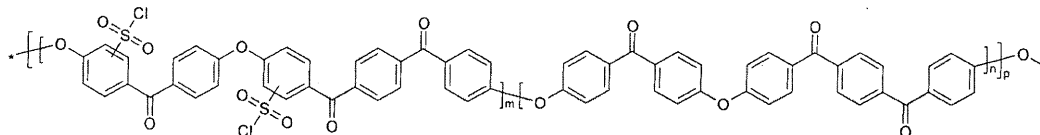
(XXXI)



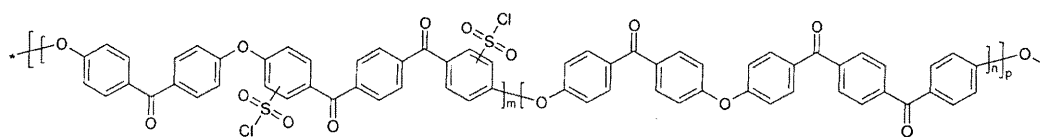
(XXXII)



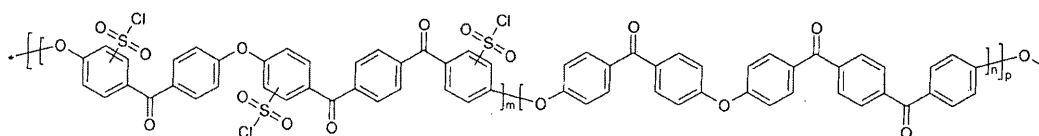
(XXXIII)



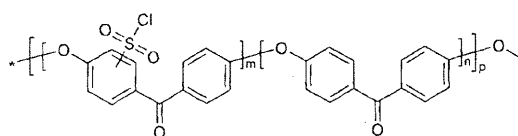
(XXXIV)



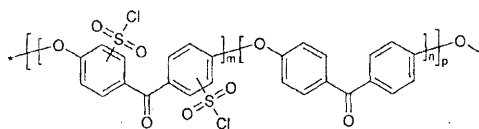
(XXXV)



(XXXVI)



(XXXVII)



(XXXVIII)

(式中、

mは、クロロスルホン化基によって官能化されたオキシアリーールまたはジオキシアリーールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は50～100%、好ましくは90～100%の間で変動する)を表し、

nは、クロロスルホン化基によって官能化されていないジオキシアリーールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は0～50%の間で変動する)を表し、

pは、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、pは40～300で変動する)を得、

第2の工程では、溶媒中で、式XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVIII、XIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVIIおよびXXXVIIIのポリマーを、式XXXIXのアミン：

【化4】



(XXXIX)

(式中、

Rは、

・シクロアルキル、アリーール、パーフルオロアルキル、ポリフルオロアルキル、モノもしくはポリエトキシシルモチーフで任意に置換された1～30個の直鎖状もしくは分岐鎖状炭素原子を有するアルキルまたはシクロアルキル基、

・アルキル、シクロアルキル、ポリフルオロもしくはパーフルオロアルキルモチーフ、ニトリル官能基、アルキルまたはアルキルスルホニル官能基、フッ素原子で任意に置換されたアリーールまたはポリアリーール基

から選択される基または異なる複数の基を表し、

mは、グラフト化スルホンアミド塩を有するオキシアリーールまたはジオキシアリーールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は50～100%の間で変動する)を表す)

と、リチウムまたはナトリウム塩基の存在下で反応させることを特徴とする、請求項1～4のうちの1項に記載のポリマーの合成方法。

【請求項6】

式XXXIXのアミンを、式XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVIII、XIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVIIおよびXXXVIIIのポリマー

(式中、

mは、クロロスルホン化基によって官能化されたオキシアリーールまたはジオキシアリーールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は90～100%の間で変動する)を表し、

nは、クロロスルホン化基によって官能化されていないジオキシアリーールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は0～10%の間で変動する)を表し、

pは、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、pは60～200で変動する)

と、リチウムまたはナトリウム塩基の存在下で反応させることを特徴とする、請求項5に

記載の方法。

【請求項 7】

前記 X X X I X アミンの前記 R 基は、リチウムまたはナトリウム塩基の存在下で、メチル、エチル、プロピル、シクロプロピル、ブチル、1 - デシル、1 - ドデシル、1 - ヘキサデシル、1 - オクチルデシル、(7 , 7 - ジメチル - 2 - オキソピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 1 - イル) メチル、((1 R) - 7 , 7 - ジメチル - 2 - オキソピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 1 - イル) メチル、(1 S) - (7 , 7 - ジメチル - 2 - オキソピシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 1 - イル) メチル、シクロヘキシルメチル、フェニル、トリル、ナフチル、4 - トリフルオロメチルフェニル、3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル、4 - シアノフェニル、ノナフルオロブチル、ペンタフルオロフェニル、2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロフェニル、4 - フルオロフェニル、2 , 4 - ジフルオロフェニル、3 , 5 - ジフルオロフェニル、2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタフルオロフェニル、4 - シアノフェニル、4 - (トリフルオロメチル) フェニル、3 - (トリフルオロメチル) フェニル、2 - (トリフルオロメチル) フェニル、4 - メチルフェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、3 , 5 - ジフルオロベンジル、4 - フルオロベンジル、3 - トリフルオロメチルベンジル、4 - トリフルオロメチルベンジル、2 , 5 - ジメチルベンジル、2 - フェニルエチル、4 - メトキシフェニル、4 - n - ブチルフェニル、4 - t - ブチルフェニル、4 - ブトキシフェニル、2 - フルオロ - 5 - (トリフルオロメチル) フェニル、4 - エチルフェニル、フェノキシエチル、メトキシエチル、エトキシエチル、4 - メトキシフェノキシエチル基であることを特徴とする、請求項 5 または 6 のうちの 1 項に記載の方法。

10

20

【請求項 8】

第 1 の工程では、式 X V I、X V I I、X V I I I、X I X、X X、X X I、X X I I および X X I I I のポリマー

(式中、

p は、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、p は 4 0 ~ 3 0 0 で変動する) をクロロスルホン化して、式 X X I V、X X V、X X V I、X V I I、X X V I I I、X I X、X X X、X X X I、X X X I I、X X X I I I、X X X I V、X X X V、X X X V I、X X X V I I および X X X V I I I のクロロスルホン化ポリマー

(式中、

m は、クロロスルホン化基によって官能化されたオキソアリールまたはジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合 (この割合は 5 0 ~ 1 0 0 % の間で変動する) を表し、

30

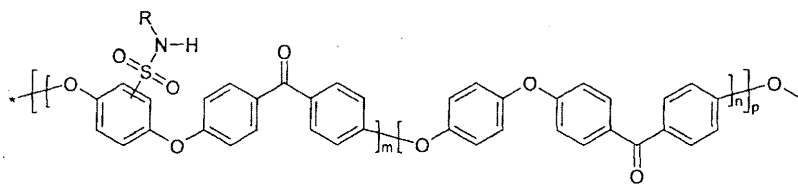
n は、クロロスルホン化基によって官能化されていないジオキソアリールモチーフを有するポリマー単位の割合 (この割合は 0 ~ 5 0 % の間で変動する) を表し、

p は、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、p は 4 0 ~ 3 0 0 で変動する) を得、

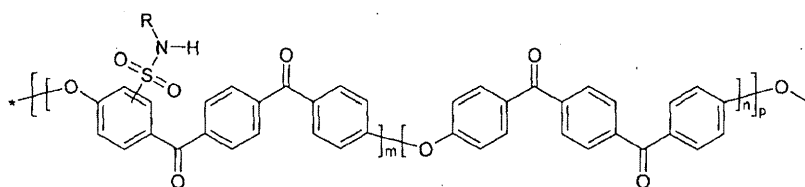
第 2 の工程では、塊または溶液の形態の式 X X I V、X X V、X X V I、X V I I、X X V I I I、X I X、X X X、X X X I、X X X I I、X X X I I I、X X X I V、X X X V、X X X V I、X X X V I I および X X X V I I I のポリマーを、式 X X X I X のアミンと反応させて、式 X L、X L I、X L I I、X L I I I、X L I V、X L V、X L V I、X L V I I、X L V I I I、X L I X、L、L I、L I I、L I I I および L I V のポリマー：

40

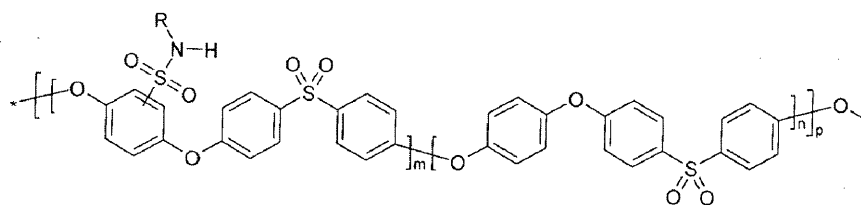
【化 5】



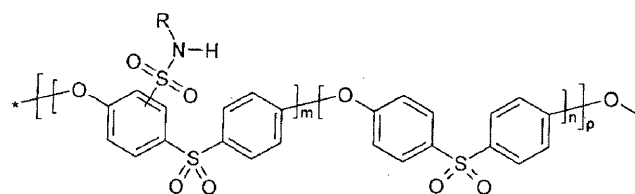
(XL)



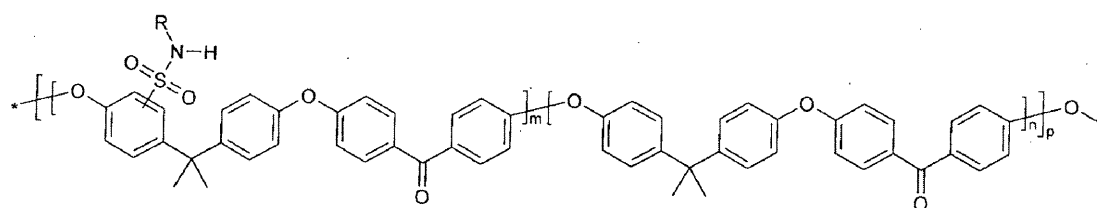
(XLI)



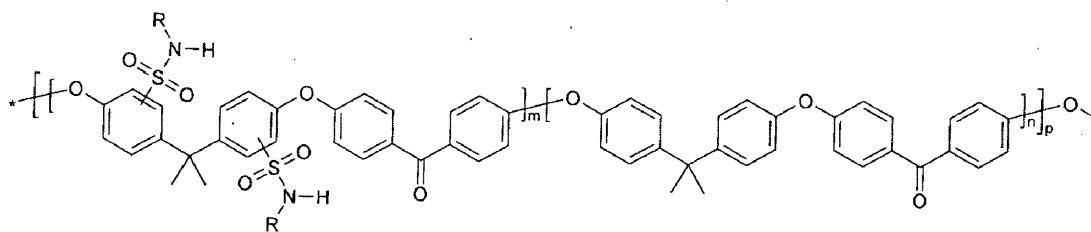
(XLII)



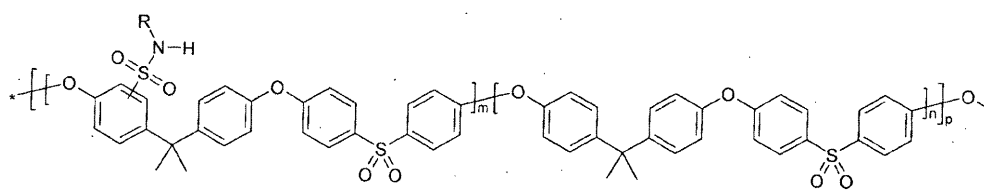
(XLIII)



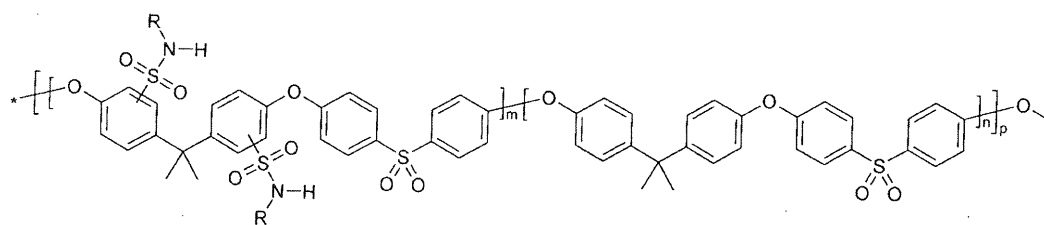
(XLIV)



(XLV)

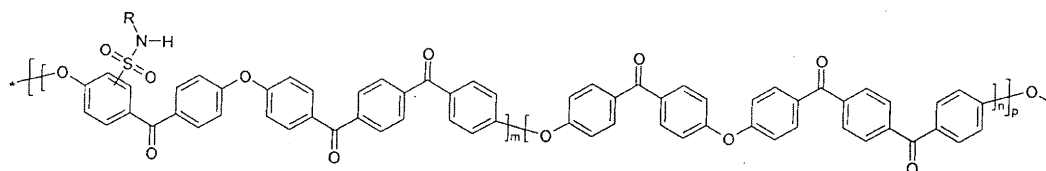


(XLVI)

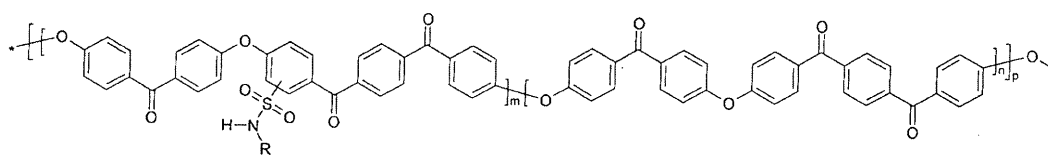


(XLVII)

10

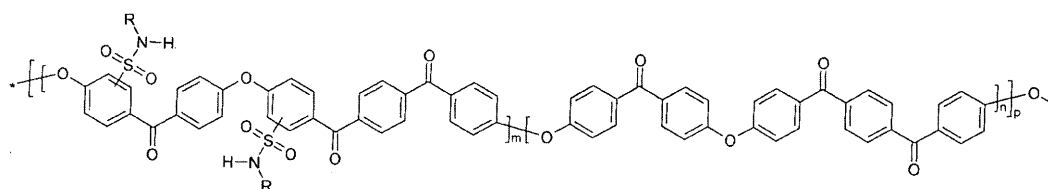


(XLVIII)



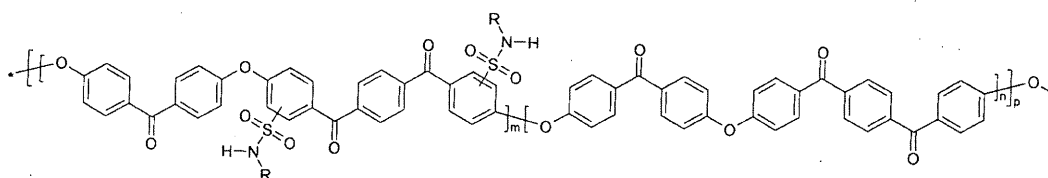
(XLIX)

20

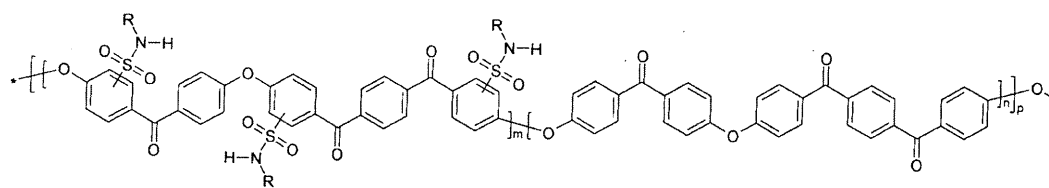


(L)

30

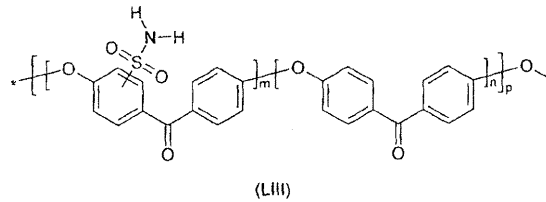


(LI)

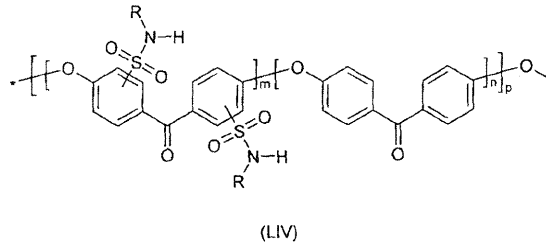


(LII)

40



(LIII)



(LIV)

10

20

30

40

50

(式中、

m は、スルホンアミド官能基を有する官能化オキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は50~100%の間で変動する)を表し

n は、スルホンアミド官能基によって官能化されていないオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は0~50%の間で変動する)を表し、

p は、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、 p は40~300で変動する)を得、

第3の工程では、式XL、XLI、XLII、XLIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIIIおよびLIVのポリマーを、溶媒中、0~80の温度でリチウムまたはナトリウム塩基と反応させることを特徴とする、請求項1~4のうちの1項に記載のポリマーの合成方法。

【請求項9】

前記R基は、

- ・シクロアルキル、アリールモチーフで任意に置換された1~10個の直鎖状もしくは分岐鎖状炭素原子を有するアルキル基、

- ・シクロアルキル基、

- ・アルキル、シクロアルキル、ポリフルオロもしくはパーフルオロアルキル鎖、ニトリル官能基、アルキルスルホニル官能基、1つ以上のフッ素原子で任意に置換されたアリールまたはポリアリール基

を表すことを特徴とする、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記XXXIXアミンの前記R基は、メチル、エチル、プロピル、シクロプロピル、ブチル、1-デシル、1-ドデシル、1-ヘキサデシル、1-オクチルデシル、(7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メチル、((1R)-7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メチル、((1S)-7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メチル、シクロヘキシルメチル、フェニル、トリル、ナフチル、4-トリフルオロメチルフェニル、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル、4-シアノフェニル、ノナフルオロブチル、ペンタフルオロフェニル、2,3,5,6-テトラフルオロフェニル、4-フルオロフェニル、2,4-ジフルオロフェニル、3,5-ジフルオロフェニル、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル、4-シアノフェニル、4-(トリフルオロメチル)フェニル、3-(トリフルオロメチル)フェニル、2-(トリフルオロメチル)

）フェニル、4 - メチルフェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、3 , 5 - ジフルオロベンジル、4 - フルオロベンジル、3 - トリフルオロメチルベンジル、4 - トリフルオロメチルベンジル、2 , 5 - ジメチルベンジル、2 - フェニルエチル、4 - メトキシフェニル、4 - n - ブチルフェニル、4 - t - ブチルフェニル、4 - ブトキシフェニル、2 - フルオロ - 5 - (トリフルオロメチル) フェニル、4 - エチルフェニル、フェノキシエチル、メトキシエチル、エトキシエチル、4 - メトキシフェノキシエチル基であることを特徴とする、請求項 8 または 9 のうちの 1 項に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記クロロスルホン化を 0 ~ 80 の温度で行うことを特徴とする、請求項 5 ~ 10 のうちの 1 項に記載の方法。

10

【請求項 1 2】

前記クロロスルホン化を、より具体的には 1 ~ 10 当量のアミドの存在下で 1 ~ 10 当量のクロロスルホン酸、1 ~ 30 当量の塩化チオニルの混合物により 0 ~ 80 の温度で行うことを特徴とする、請求項 5 ~ 11 のうちの 1 項に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記塩基は、リシン、ソーダ、リチウムメチラート、ナトリウムメチラート、リチウムエチラート、ナトリウムエチラート、リチウムイソプロピラート、ナトリウムイソプロピラート、リチウム t - ブチラート、ナトリウム t - ブチラート、水素化リチウム、水素化ナトリウム、n - ブチルリチウム、n - ブチルナトリウム、s - ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、tert - ブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウム、フェニルナトリウム、ベンジルリチウム、ベンジルナトリウム、リチウムジメシラート、ナトリウムジメシラートから選択され、好ましい塩基は反応中に水を生成しないものであることを特徴とする、請求項 5 ~ 12 のうちの 1 項に記載の方法。

20

【請求項 1 4】

前記クロロスルホン化を N , N - ジメチルホルムアミドの存在下で行うことを特徴とする、請求項 5 ~ 13 のうちの 1 項に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記反応を溶媒、好ましくは THF、メチル THF、ジクロロメタン、ジクロロエタンまたは溶媒の混合物中で行うことを特徴とする、請求項 5 ~ 14 のうちの 1 項に記載の方法。

30

【請求項 1 6】

式 XL、XLI、XLI I、XLI I I、XLI V、XLV、XLVI、XLVII、XLVII I、XLVII I I、XLI X、L、LI、LI I、LI I I および LI V のスルホンアミドポリマーを形成するための、式 XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVII I、XIX、XXX、XXX I、XXX I I、XXX I I I、XXX IV、XXX V、XXX VI、XXX VII I および XXX VII I I のクロロスルホン化ポリマーの前記アミノ化反応を、THF、メチル THF、メタノール、ジオキサンおよびイソプロパノールなどの溶媒に溶解した前記 XXX IX アミンの存在下、溶媒中で行うことを特徴とする、請求項 8 ~ 15 のうちの 1 項に記載の方法。

【請求項 1 7】

式 XXX IX のアミンによる、式 XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVII I、XIX、XXX、XXX I、XXX I I、XXX I I I、XXX IV、XXX V、XXX VI、XXX VII I および XXX VII I I のポリマーの前記アミノ化反応を - 20 ~ 60 の温度で行うことを特徴とする、請求項 8 ~ 16 のうちの 1 項に記載の方法。

40

【請求項 1 8】

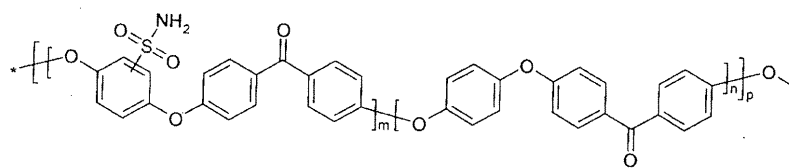
前記リチウムまたはナトリウム塩基と前記ポリマー XL、XLI、XLI I、XLI I I、XLI V、XLV、XLVI、XLVII、XLVII I、XLVII I I、XLI X、L、LI、LI I、LI I I および LI V との前記反応を 0 ~ 80 の温度で行うことを特徴とする、請求項 8 ~ 17 のうちの 1 項に記載の方法。

【請求項 1 9】

50

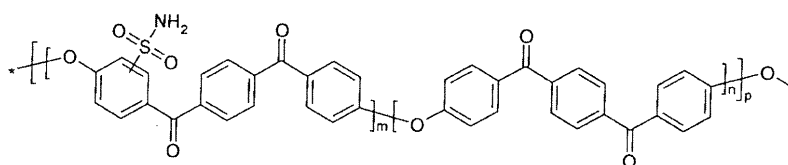
式 XL、XLI、XLII、XLIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIII および LIV のポリマー：

【化 6】

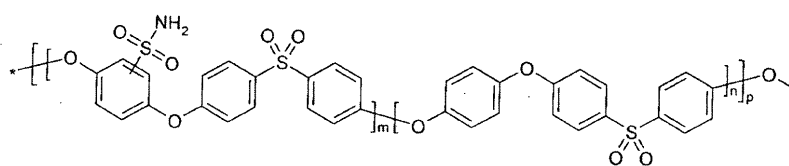


(XL)

10

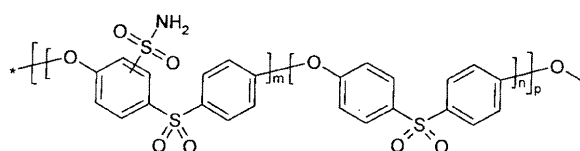


(XLI)



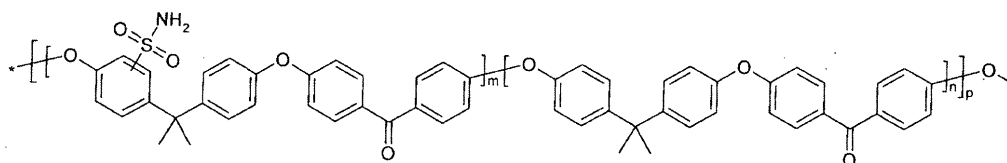
(XLII)

20



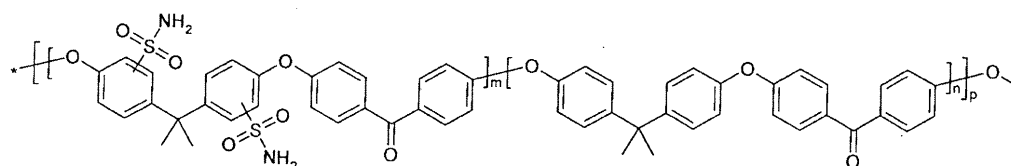
(XLIII)

30

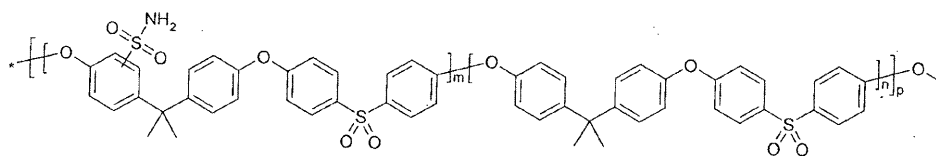


(XLIV)

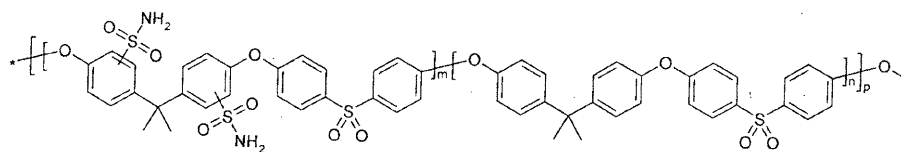
40



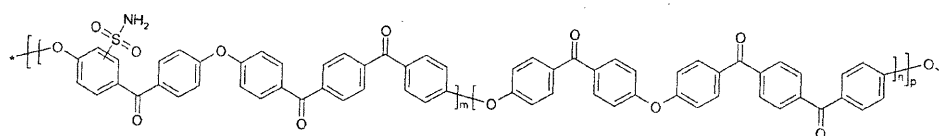
(XLV)



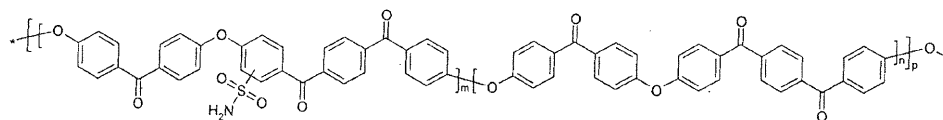
(XLVI)



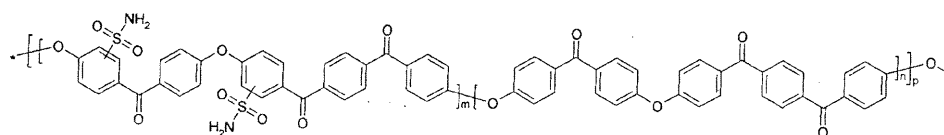
(XLVII)



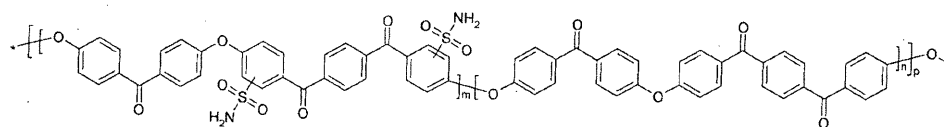
(XLVIII)



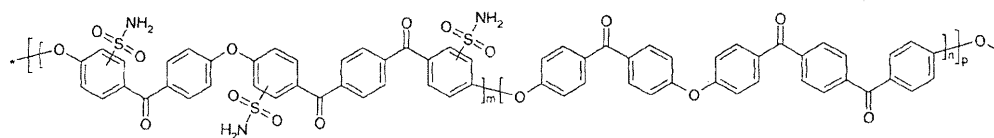
(XLIX)



(L)



(LI)



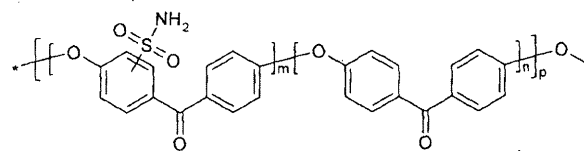
(LII)

10

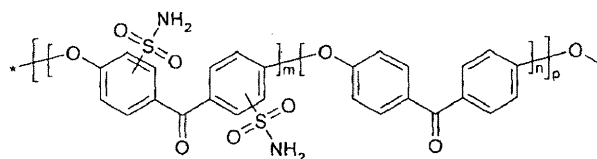
20

30

40



(LIII)



(LIV)

10

(式中、

mは、スルホンアミドモチーフによって官能化されたオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は50～100%の間で変動する)を表し、

nは、1つ以上のスルホンアミドモチーフによって官能化されていないオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は0～50%の間で変動する)を表し、

20

pは、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、pは40～300で変動する)。

【請求項20】

mは、スルホンアミド官能基によって官能化されたオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位(この割合は90～100%の間で変動する)の割合を表し、

nは、1つ以上のスルホンアミドモチーフによって官能化されていないオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は0～10%の間で変動する)を表し、

30

pは、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、pは60～200で変動する、

請求項19に記載の式XL、XLI、XLI I、XLI I I、XLI V、XLV、XLVI、XLVII、XLVII I、XLVII I I、XLI X、L、LI、LII、LII IおよびLII Vのポリマー。

【請求項21】

式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIVおよびXVのポリマーの調製における合成中間体としての、式XL、XLI、XLI I、XLI I I、XLI V、XLV、XLVI、XLVII、XLVII I、XLVII I I、XLI X、L、LI、LII、LII IおよびLII Vのポリマーの使用。

【請求項22】

40

10 μm～200 μmの厚さを有するフィルムを調製するための請求項1～4のうちの1項に記載のフィルム形成性ポリマーの使用。

【請求項23】

請求項1～4に記載のポリマーのうちの1種を無水溶媒中で可溶化し、前記ポリマー溶液を固体担体に蒸着させ、次いで前記溶媒を蒸発させることにより、微量の水および水分の非存在下、溶媒中で行うことを特徴とする、電池用の電解質として機能するフィルムの調製方法。

【請求項24】

前記溶媒はDMSOであることを特徴とする、請求項23に記載の方法。

【請求項25】

50

前記溶媒の蒸発を 20 ~ 80 の温度で行うことを特徴とする、請求項 23 または 24 のうちの 1 項に記載の方法。

【請求項 26】

前記溶媒の蒸発を、加熱、不活性ガスの吹き付けまたは減圧の印加により行うことを特徴とする、請求項 23 ~ 25 のうちの 1 項に記載の方法。

【請求項 27】

請求項 1 ~ 4 のうちの 1 項に記載のポリマーフィルムを含み、かつ溶媒の有無に関わらず 10 - 6 S / c m のオーダーの伝導率を有することを特徴とする、電池用の電解質。

【請求項 28】

請求項 1 ~ 4 のうちの 1 項に記載のポリマーフィルムを含み、かつ 20 ~ 100 の温度範囲で使用されることを特徴とする、電池用の電解質。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スルホンアミドリチウムまたはナトリウム塩を含む新規なポリマー、その調製方法およびリチウムまたはナトリウム電池における電解質としてのその使用に関する。

【0002】

より具体的には、本発明は、商業的に入手可能なポリマーから得られる新規なポリマー電解質ならびに新規なリチウムポリマーまたはナトリウムポリマー型電池に関する。

【背景技術】

20

【0003】

鉛蓄電池は何十年もの間、最もよく使用されている。しかし、鉛技術には電池の重量、鉛の毒性ならびに腐食性液体の使用に関連する数多くの欠点がある。そのため、その電極にニッケルおよびカドミウムが用いられるアルカリ乾電池（ニッケルカドミウム電池）、さらに最近ではニッケルおよび金属水素化合物が用いられるアルカリ乾電池（ニッケル水素電池）、または亜鉛、カドミウムまたは鉄と共に酸化銀が用いられるアルカリ乾電池が開発されるようになった。これらの技術は全て、電解質として水酸化カリウム溶液を使用しており、電話およびコンピュータなどの携帯用機器の開発に伴うニーズに関する主な欠点として比較的低い質量エネルギー密度を有する。さらに、これらの電池の重量は電気自動車におけるそれらの使用の点で不利である。

30

【0004】

そこで、製造業者は、リチウムがその中に挿入される炭素系の負極、および正極として高い酸化電位を有する金属酸化物、特にコバルトを用いるリチウム電池系の新商品を開発した。動作原理は以下の通りである。

【0005】

電池の電気化学的充電中に、リチウムイオンはイオン伝導体および電子絶縁体である電解質を通り抜け、一般にグラファイトで形成された負極材料にインターカレートされ、電池の放電中すなわち使用中は逆の現象が起き、リチウムイオンはインターカレートされない。

【0006】

40

電池において、電極を分離するイオン伝導体すなわち電解質は重要な要素である。一方で、その状態すなわち液体、固体またはゲル状は当該システムの安全性に影響を与え、他方で、その伝導率は動作温度範囲を決定する。

【0007】

リチウム電池では、ジメチレンカーボネートまたはエチレンカーボネートなどの有機溶媒系の液体電解質およびヘキサフルオロリン酸リチウム LiPF_6 またはリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ CF_3SO_2 ） $_2\text{NLi}$ などの溶解塩がよく使用される。しかし、それらは腐食性および可燃性液体の取り扱いに関する最適な安全性条件を有していない。さらに、これらのシステムは、電池の充電中に短絡や電池の破壊を引き起こすことがある樹枝状結晶を形成し得るという欠点を有する。

50

【 0 0 0 8 】

これらの主な欠点を克服するために、固体リチウムアノードポリマー電解質を用いる新しい技術が開発され、「リチウムポリマー電池」と命名された。例えば、フランス特許第 2 8 5 3 3 2 0 号には、電解質塩の存在下での光開始剤によるポリオルガノシロキサンの重合により得られる電解質について記載されている。陰イオンは固定化されず、電解質の中に移動し、それにより電極において分極現象を引き起こすという事実に加えて、この技術は特に有毒なヨードニウム触媒を必要とする。また、Chung-Bo Tsai、Yan-Ru Chen、Wen-Hsien Ho、Kuo-Feng Chiu、Shih-Hsuan Suは、米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 3 0 8 8 9 9 A 1 号において、P E E K の S P E E K へのスルホン化および対応するリチウム塩の調製について記載している。この単純な技術は、スルホン酸官能基上に負電荷の十分な非局在化を有することができず、リチウムイオンはスルホン酸官能基に配位されすぎるため非常に高い伝導率を達成することができない。さらに最近では、電解質として機能するリチウム塩を含むモノマーの重合により陰イオンを固定化することを試みた何人かの著者らにより別の手法が公開された。フランス特許第 2 9 7 9 6 3 0 号および D . G i g m e s s らの刊行物Nature Materials, 12, 452-457 (2013)には、その陰イオンがポリマーに結合される電解質を含むブロックコポリマーの合成について記載されている。示された伝導率はリチウムポリマー電池において今まで得られた中で最高である。この種の電解質の合成では、出発モノマーは市販されておらず、いくつかの工程で調製しなければならない。さらに、ブロックポリマーを調製するための重合技術は他の重合技術と比較してコストがかかる。

10

20

【 0 0 0 9 】

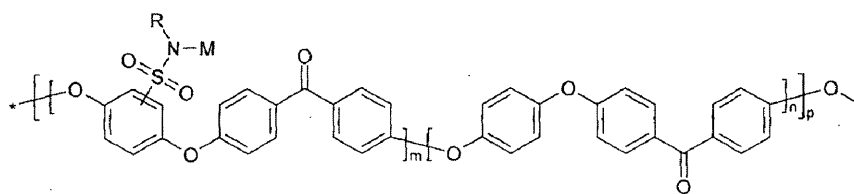
これらの欠点を克服するために、本出願人はコストが低い既存のポリマーを用いる方向で進めることを選択した。

【 発明の概要 】

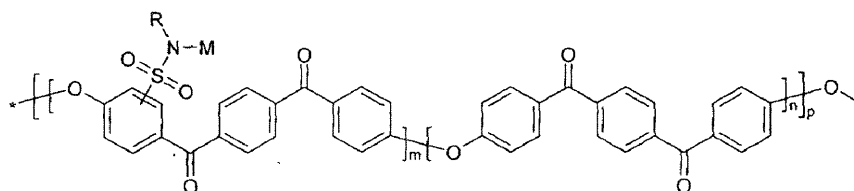
【 0 0 1 0 】

本発明は、電池用の電解質すなわち伝導性ポリマーとして使用される、式 I、I I、I I I、I V、V、V I、V I I、V I I I、I X、X、X I、X I I、X I I I、X I V および X V の新規なポリマー：

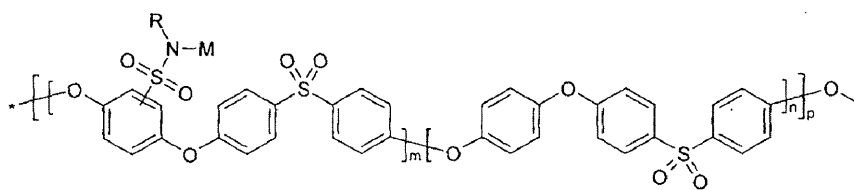
【化 1】



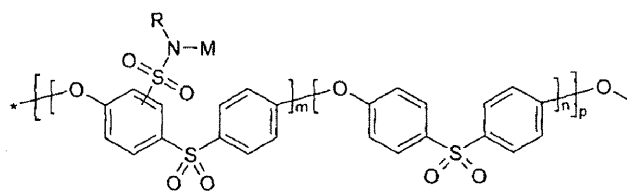
(I)



(II)



(III)

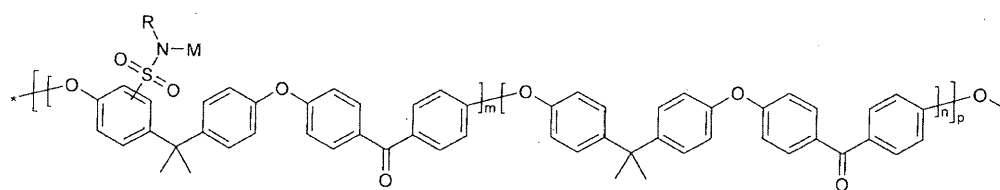


(IV)

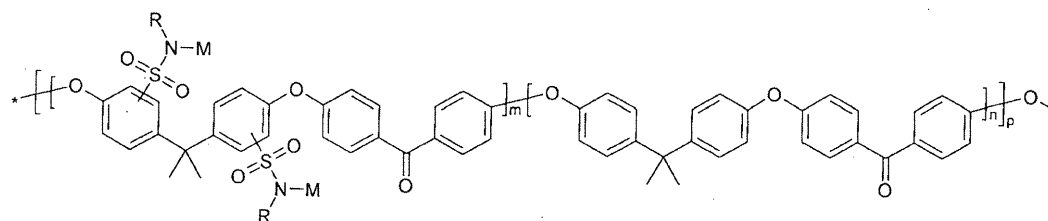
10

20

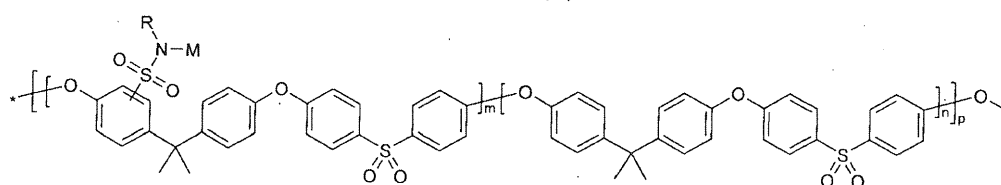
30



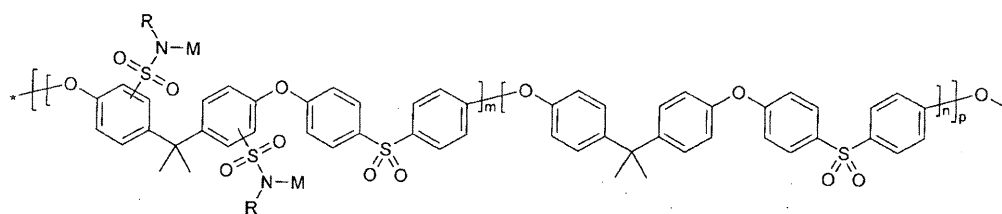
(V)



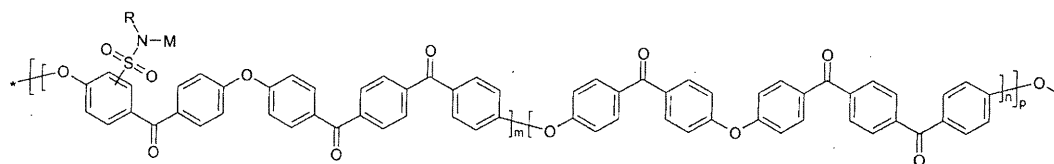
(VI)



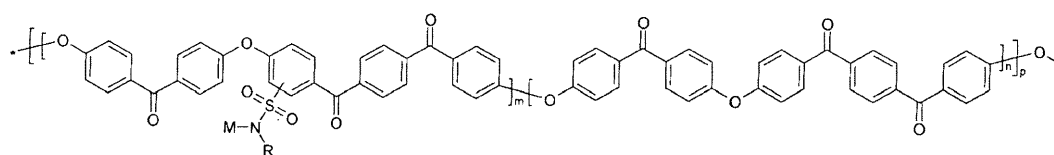
(VII)



(VIII)



(IX)



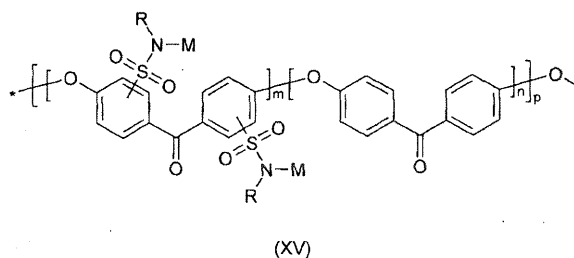
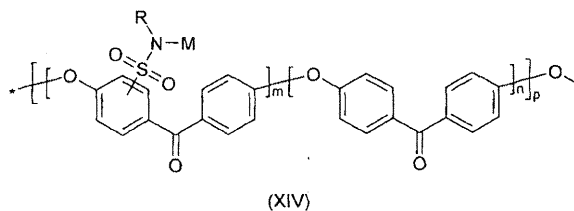
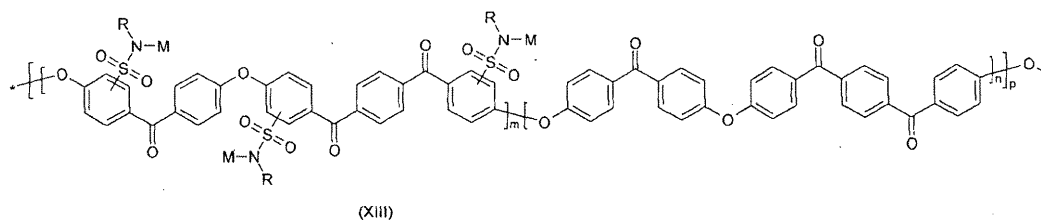
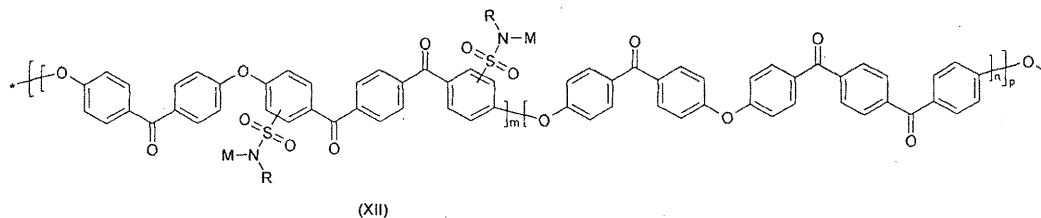
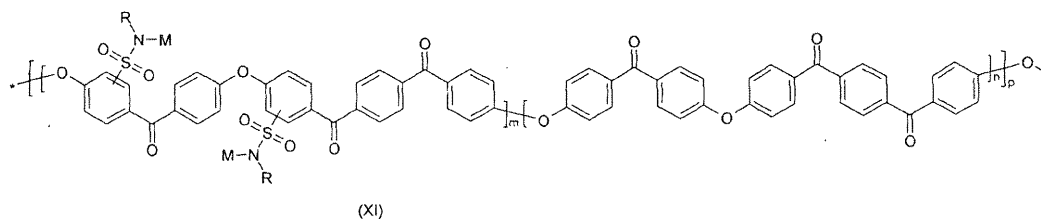
(X)

10

20

30

40



(式中、

Mは、リチウムまたはナトリウム原子を表し、

Rは、

・シクロアルキル、アリールモチーフで任意に置換された1～30個の直鎖状もしくは分岐鎖状炭素原子を有するアルキル基、

・芳香族基で任意に置換されたシクロアルキル基、

・アルキル、シクロアルキル、ポリフルオロもしくはパーフルオロアルキル鎖、ニトリル官能基、アルキルスルホニル官能基、フッ素原子で任意に置換されたアリールまたはポリアリール基、

を表し、

mは、スルホンアミドモチーフによって官能化されたオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は50～100%、好ましくは90～100%の間で変動する)を表し、

nは、1つ以上のスルホンアミドモチーフによって官能化されていないオキシアリール

10

20

30

40

50

またはジオキソアリアルモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は0～50%の間で変動する）を表し、

pは、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、pは40～300、好ましくは60～200の間で変動する）

に関する。

【0011】

好ましくは、式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIVおよびXVの新規なポリマーにおいて、

Mは、リチウム原子を表し、

Rは、

・メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、エチルヘキシル基などの1～10個の炭素原子を有するアルキル、

・2,2-ジフルオロエチル、2,2-ジフルオロ-2-(トリフルオロメチル)エチル基、

・フェニル、トリル、ナフチル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、シアノフェニル、アルキルスルホニルフェニル、アリアルスルホニルフェニル型のアリアル基

を表し、

mは、スルホンアミドモチーフによって官能化されたオキソアリアルまたはジオキソアリアルモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は90～100%の間で変動する）を表し、

nは、スルホンアミドモチーフによって官能化されていないオキソアリアルまたはジオキソアリアルモチーフを有しないポリマー単位の割合（この割合は0～10%の間で変動する）を表し、

pは、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、Pは40～300で変動する。

【0012】

より具体的には、式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIVおよびXVのポリマー

（式中、

Mは、リチウムまたはナトリウム原子を表し、

Rは、

・メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、エチルヘキシル基などの1～10個の炭素原子を有するアルキル基、

・2,2-ジフルオロエチル、2,2-ジフルオロ-2-(トリフルオロメチル)エチル基、

・フェニル、トリル、ナフチル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、シアノフェニル、アルキルスルホニルフェニル、アリアルスルホニルフェニル、メトキシフェニル、ブトキシフェニル、ペンタフルオロフェニル、アルキルスルホニルフェニル、フルオロフェニル型のアリアル基

を表し、

mは、スルホンアミドモチーフによって官能化されたオキソアリアルまたはジオキソアリアルモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は90～100%の間で変動する）を表し、

nは、スルホンアミドモチーフによって官能化されていないオキソアリアルまたはジオキソアリアルモチーフを有しないポリマー単位の割合（この割合は0～10%の間で変動する）を表し、

pは、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、Pは60～200で変動する）が好ましい。

【0013】

非常に好ましくは、式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、

10

20

30

40

50

X、X I、X I I、X I I I、X I VおよびX Vのポリマーは、

Mが、リチウムまたはナトリウム原子を表し、

Rが、メチル、エチル、プロピル、シクロプロピル、ブチル、1 - デシル、1 - ドデシル、1 - ヘキサデシル、1 - オクチルデシル、(7 , 7 - ジメチル - 2 - オキソビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 1 - イル) メチル、((1 R) - 7 , 7 - ジメチル - 2 - オキソビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 1 - イル) メチル、(1 S) - (7 , 7 - ジメチル - 2 - オキソビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 1 - イル) メチル、シクロヘキシルメチル、フェニル、トリル、ナフチル、4 - トリフルオロメチルフェニル、3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル、4 - シアノフェニル、ノナフルオロブチル、ペンタフルオロフェニル、2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロフェニル、4 - フルオロフェニル、2 , 4 - ジフルオロフェニル、3 , 5 - ジフルオロフェニル、2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタフルオロフェニル、4 - シアノフェニル、4 - (トリフルオロメチル) フェニル、3 - (トリフルオロメチル) フェニル、2 - (トリフルオロメチル) フェニル、4 - メチルフェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、3 , 5 - ジフルオロベンジル、4 - フルオロベンジル、3 - トリフルオロメチルベンジル、4 - トリフルオロメチルベンジル、2 , 5 - ジメチルベンジル、2 - フェニルエチル、4 - メトキシフェニル、4 - n - ブチルフェニル、4 - t - ブチルフェニル、4 - ブトキシフェニル、2 - フルオロ - 5 - (トリフルオロメチル) フェニル、4 - エチルフェニル、フェノキシエチル、メトキシエチル、エトキシエチル、4 - メトキシフェノキシエチル基であり、

mが、スルホンアミドによって官能化されたジオキソアリアルモチーフを有するポリマー単位の割合 (この割合は 9 0 ~ 1 0 0 % の間で変動する) を表し、

nが、スルホンアミドによって官能化されていないジオキソアリアルモチーフを有するポリマー単位の割合 (この割合は 0 ~ 1 0 % の間で変動する) を表し、

pが、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、Pが 6 0 ~ 2 0 0 で変動するポリマーから選択される。

【 0 0 1 4 】

本発明は、電池用の上記ポリマーによって形成された電解質ならびにそのような電解質を含む電池にも関する。

【 0 0 1 5 】

なお、本発明に係る上記ポリマーはスルホン酸モチーフ - S O 3 Hを有しない。これらのモチーフは、その強度が非常に限られており、かつ陽イオン、特にリチウムイオンに非常に多く結合する酸性官能基を形成する。本発明に係るポリマーのスルホンアミドモチーフは、その強度がスルホン酸モチーフの強度より大きく、かつ陽イオン、特にリチウムイオンにそれほど顕著に結合しない酸性官能基を形成し、このようにしてそれらの電解質内への移動を容易にする。

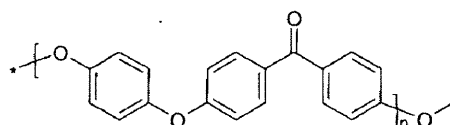
【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

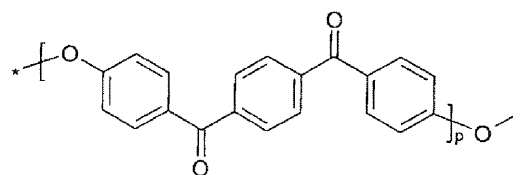
第 1 の変形によれば、

1) 第 1 の工程において、最適化プロセスに従い、クロロスルホン酸、塩化チオニルおよびホルムアミドの混合物により、式 X V I、X V I I、X V I I I、X I X、X X、X X I、X X I IおよびX X I I Iのポリマー：

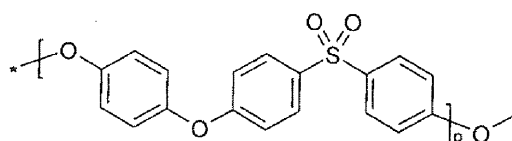
【 化 2 】



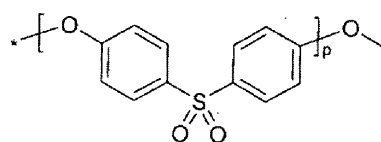
(XVI)



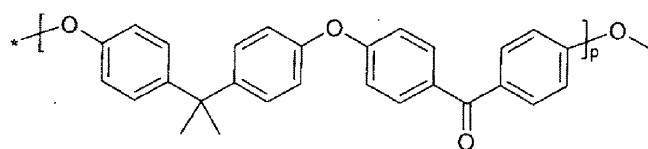
(XVII)



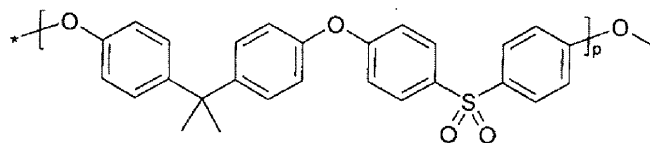
(XVIII)



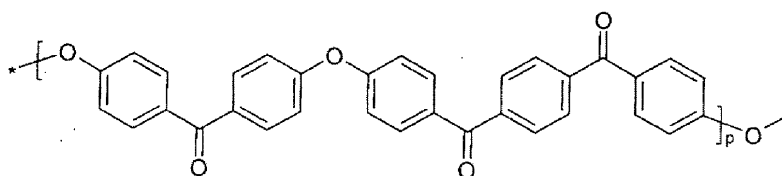
(XIX)



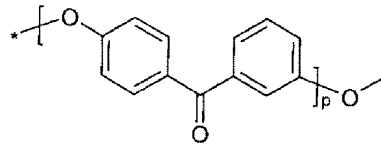
(XX)



(XXI)



(XXII)



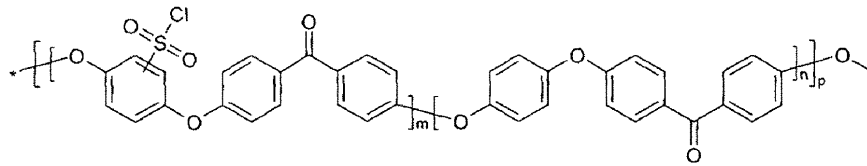
(XXIII)

(式中、

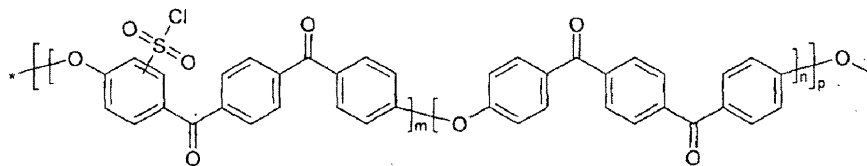
p は、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、p は 40 ~ 300、好ましくは 60 ~ 200 の間で変動する)

をクロロスルホン化して、式 XXIV、XXV、XXVI、XXVII、XXVIII、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII および XXXVIII のポリマー：

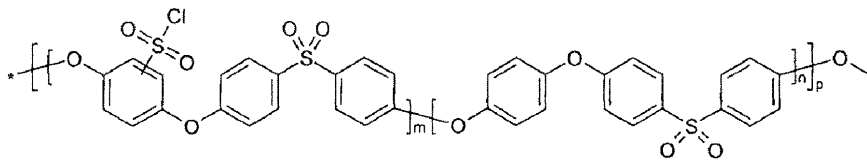
【化 3】



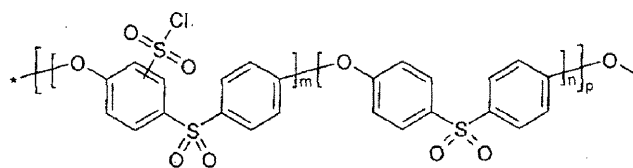
(XXIV)



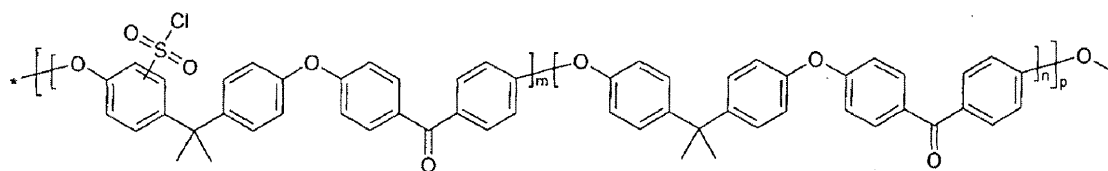
(XXV)



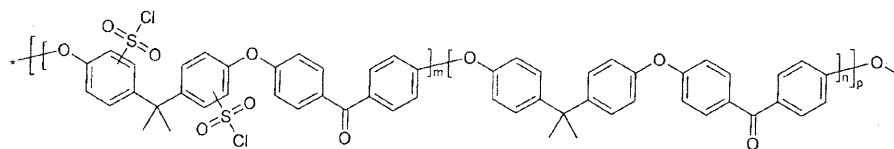
(XXVI)



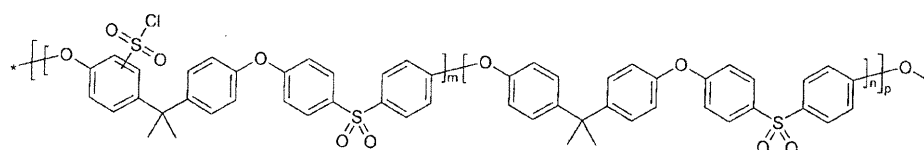
(XXVII)



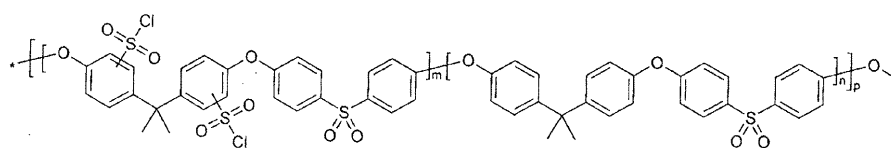
(XXVIII)



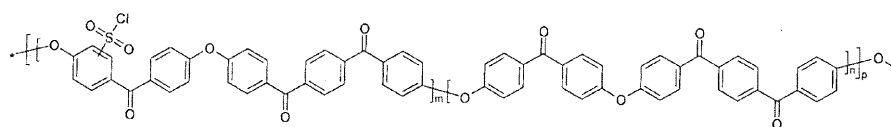
(XXIX)



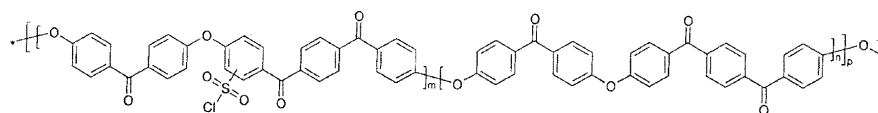
(XXX)



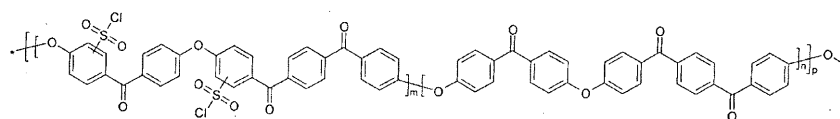
(XXXI)



(XXXII)



(XXXIII)



(XXXIV)

10

20

30

40

50

(式中、

mは、クロロスルホン化基によって官能化されたオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は50～100%、好ましくは90～100%の間で変動する)を表し、

nは、クロロスルホン化基によって官能化されていないジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は0～50%、好ましくは0～10%の間で変動する)を表し、

pは、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、pは40～300、好ましくは60～200の間で変動する)

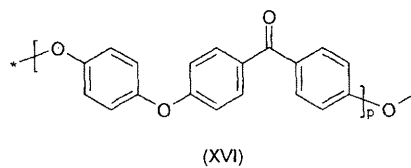
を得ることにより、式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIVおよびXVのポリマーを得てもよい。

10

【0017】

出発ポリマーは市販されている製品である。式XVIのポリマーは、ポリ(エーテルエーテルケトン)またはPEEKとして商業的に知られており、

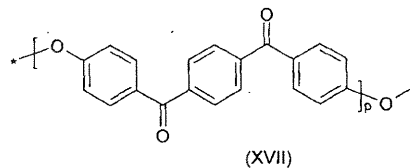
【化4】



20

ポリマーXVIIは、ポリ(エーテルケトンケトン)またはPEKKとして商業的に知られており、

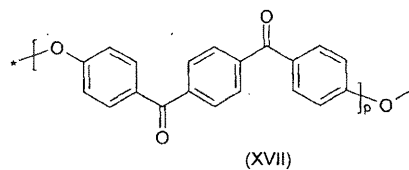
【化5】



30

ポリマーXVIIIは、ポリ(エーテルエーテルスルホン)またはPEESとして商業的に知られており、

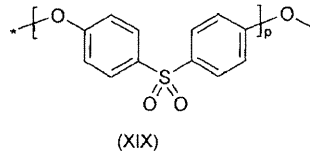
【化6】



40

ポリマーXIXは、ポリ(エーテルスルホン)またはPESとして商業的に知られており、

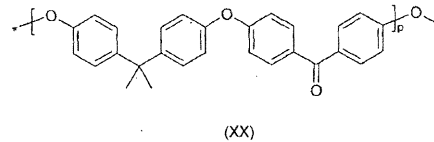
【化 7】



ポリマー X X は、ポリ（アレーンエーテルケトン）ファミリーに属し、ポリ（ビスフェノール A PAEK）として商業的に知られており、

10

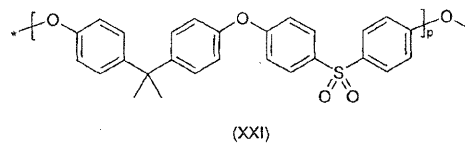
【化 8】



ポリマー X X I は、ポリ（アレーンエーテルスルホン）ファミリーに属し、ポリ（ビスフェノール A PAES）として商業的に知られており、

20

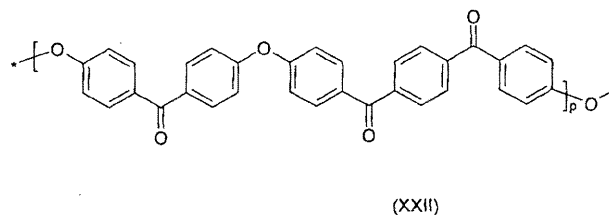
【化 9】



ポリマー X X I I は、ポリ（エーテルケトンエーテルケトンケトン）または P E K E K として商業的に知られており、

30

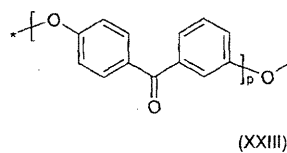
【化 1 0】



ポリマー X X I I I は、ポリ（エーテルケトン）または P E K として商業的に知られている。

40

【化 1 1】



【 0 0 1 8】

商業的に入手可能であるか、ポリ（アリールエーテルケトン）、ポリ（アリールエーテルスルホン）ファミリーではない多くの他のポリマーが存在するため、このポリマーの列

50

拳は網羅的ではない。本発明によれば、好ましいポリマーは、それらの高可用性により、P E E K、P E K、P E S、P E K KおよびP E K E K Kである。

【0019】

クロロスルホン化は、溶媒を用いて／用いずに、1～10当量のクロロスルホン酸、1～30当量の塩化チオニル、1～10当量のアミド、好ましくはN,N-ジメチルホルムアミドを用いて0～80の温度で行う。本発明に係る好ましい溶媒は、T H F、メチルT H F、ジクロロメタン、ジクロロエタンである。特定のポリマーのクロロスルホン化により、数多くの異性体の混合物が生じ得る。これは特に、ポリマーX X I IすなわちP E K E K Kに当てはまる。クロロスルホン化ポリマーX X X I I、X X X I I I、X X X I V、X X X VおよびX X X V Iは例として挙げられている。クロロスルホン化中に他の異性体が形成されることもある。

10

【0020】

2)第2の工程において、リチウムまたはナトリウム塩基の存在下または非存在下、溶媒中で、式X X I V、X X V、X X V I、X V I I、X X V I I I、X I X、X X X、X X X I、X X X I I、X X X I I I、X X X I V、X X X V、X X X V I、X X X V I IおよびX X X V I I Iのポリマーを、式X X X I Xのアミン：

【化12】



(XXXIX)

20

(式中、

Rは、

・シクロアルキル、アリール、パーフルオロアルキル、ポリフルオロアルキル、モノもしくはポリエトキシルモチーフで任意に置換された1～30個の直鎖状もしくは分岐鎖状炭素原子を有するアルキルまたはシクロアルキル基、

・アルキル、シクロアルキル、ポリフルオロもしくはパーフルオロアルキルモチーフ、ニトリル官能基、アルキルまたはアルキルスルホニル官能基、フッ素原子で任意に置換されたアリールまたはポリアリール基、

30

から選択される基または異なる複数の基を表し、

mは、グラフト化スルホンアミド塩を有するオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は50～100%、好ましくは90～100%の間で変動する)を表す)

と反応させる。

【0021】

本発明で使用するができるアミンの非限定的な例として、4-アミノインダン、5-アミノインダン、2-イソプロピルスルホニルアニリン、2-プロピルスルホニルアニリン、1-アミノ-5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン、6-アミノキノキサリン、3-トリフルオロメチルアニリン、4-トリフルオロメチルアニリン、2,2,2-トリフルオロエチルアミン、アニリン、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ペンタフルオロアニリン、4-フルオロアニリン、メトキシメチルアミン、エトキシエチルアミン、フェノキシエチルアミン、4-メトキシフェノキシエチルアミン、メトキシエトキシエチルアミン、2-フルオロフェノキシエチルアミンが挙げられる。

40

【0022】

リチウムまたはナトリウム塩基は、好ましくは、リシン、ソーダ、リチウムメチラート、ナトリウムメチラート、リチウムエチラート、ナトリウムエチラート、リチウムイソプロピラート、ナトリウムイソプロピラート、リチウムt-ブチラート、ナトリウムt-ブチラート、水素化リチウム、水素化ナトリウム、n-ブチルリチウム、n-ブチルナトリウム、s-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、tert-ブチルリチウム

50

、メチルリチウム、フェニルリチウム、フェニルナトリウム、ベンジルリチウム、ベンジルナトリウム、リチウムジメシレート、ナトリウムジメシレートから選択される。好ましい塩基は反応中に水を生成しないものである。

【0023】

式XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVIII、XIX、XX、XXI、XXII、XXIII、XXIV、XXV、XXVI、XXVIIおよびXXVIIIのクロロスルホン化ポリマーと式XXIXのアミンとの縮合反応のために使用される溶媒は、極性の非プロトン溶媒である。好ましい溶媒は、THF、メチルTHF、ジオキサン、ジクロロメタンおよびジクロロエタン、ジメチルスルホキシドである。

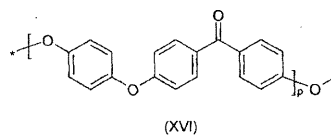
10

【0024】

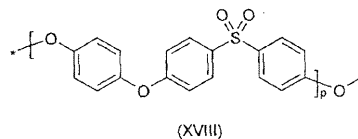
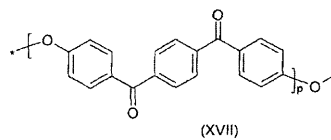
第2の変形によれば、

1) 第1の工程において、最適化プロセスに従い、クロロスルホン酸、塩化チオニルおよびホルムアミドの混合物により、式XVI、XVII、XVIII、XIX、XX、XXI、XXIIおよびXXIIIのポリマー：

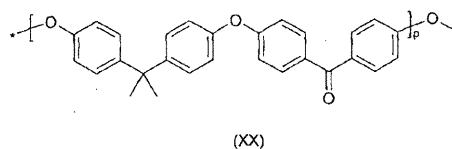
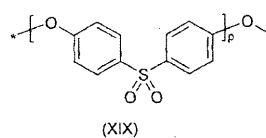
【化13】



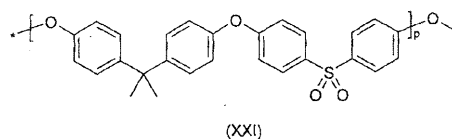
20

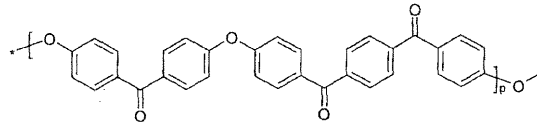


30

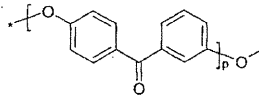


40





(XXII)



(XXIII)

10

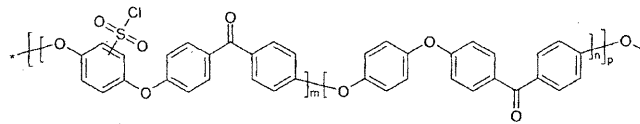
(式中、

p は、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、p は 40 ~ 300、好ましくは 60 ~ 200 の間で変動する)

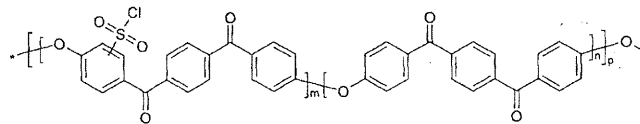
をクロルスルホン化して、式 XXIV、XXV、XXVI、XXVII、XXVIII、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII および XXXVIII のポリマー：

【化 14】

20

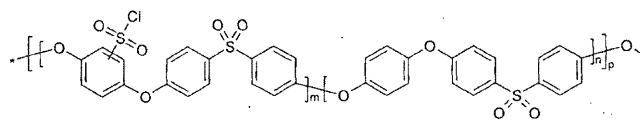


(XXIV)

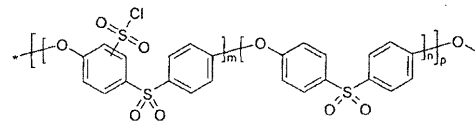


(XXV)

30

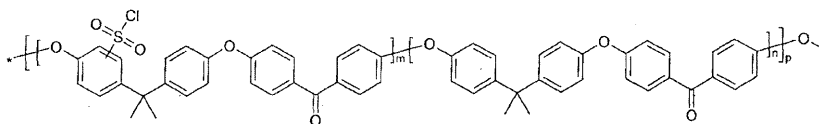


(XXVI)



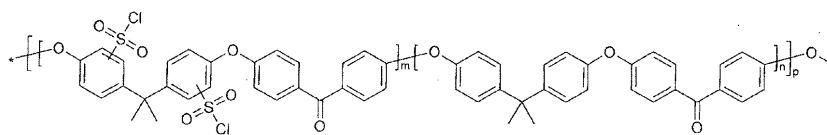
(XXVII)

40

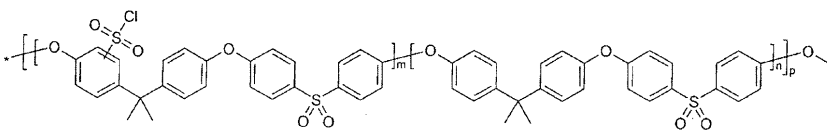


(XXVIII)

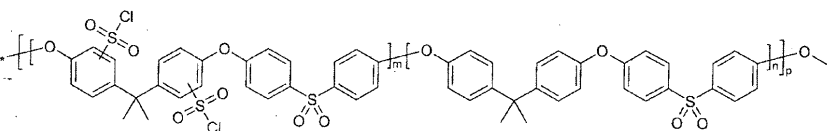
50



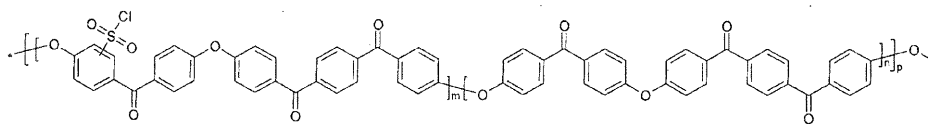
(XXIX)



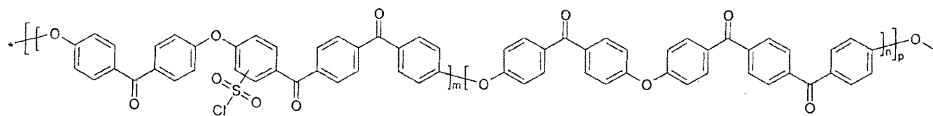
(XXX)



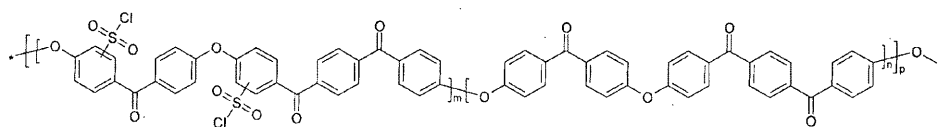
(XXXI)



(XXXII)



(XXXIII)



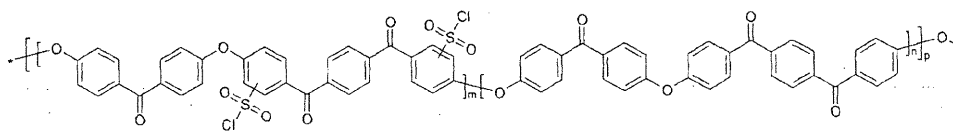
(XXXIV)

10

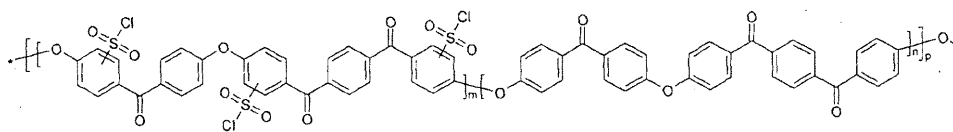
20

30

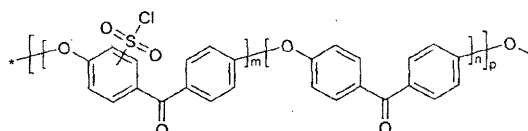
40



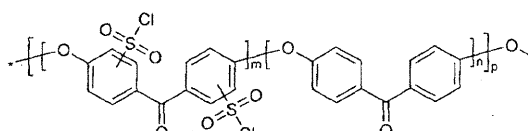
(XXXV)



(XXXVI)



(XXXVII)



(XXXVIII)

(式中、

mは、クロロスルホン化基によって官能化されたオキシアリーールまたはジオキシアリーールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は50~100%、好ましくは90~100%の間で変動する)を表し、

nは、クロロスルホン化基によって官能化されていないジオキシアリーールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は0~50%、好ましくは0~10%の間で変動する)を表し、

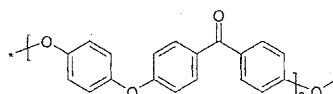
pは、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、pは40~300、好ましくは60~200の間で変動する)

を得ることにより、式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIVおよびXVのポリマーを得てもよい。

【0025】

出発ポリマーは市販されている製品である。式XVIのポリマーは、ポリ(エーテルエーテルケトン)またはPEEKとして商業的に知られており、

【化15】



(XVI)

ポリマーXVIIは、ポリ(エーテルケトンケトン)またはPEKKとして商業的に知られており、

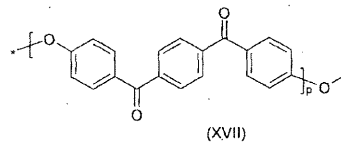
10

20

30

40

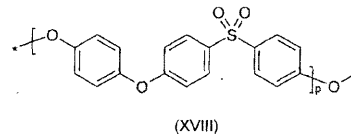
【化 1 6】



ポリマーXVIIは、ポリ(エーテルエーテルスルホン)またはPEESとして商業的に知られており、

【化 1 7】

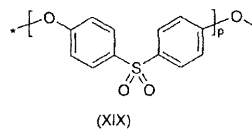
10



ポリマーXIXは、ポリ(エーテルスルホン)またはPESとして商業的に知られており、

【化 1 8】

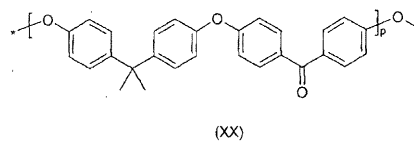
20



ポリマーXXは、ポリ(アレーンエーテルケトン)ファミリーに属し、ポリ(ビスフェノールA PAEK)として商業的に知られており、

【化 1 9】

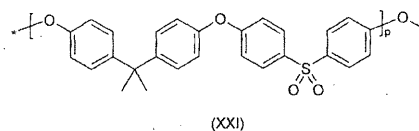
30



ポリマーXXIは、ポリ(アレーンエーテルスルホン)ファミリーに属し、ポリ(ビスフェノールA PAES)として商業的に知られており、

【化 2 0】

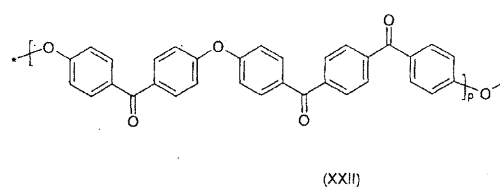
40



ポリマーXXIIは、ポリ(エーテルケトンエーテルケトンケトン)またはPEKEKとして商業的に知られており、

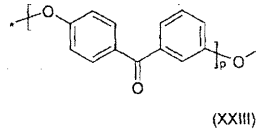
【化 2 1】

50



ポリマー X X I I I は、ポリ（エーテルケトン）またはポリ（エーテルケトン）または P E K として商業的に知られている。

【化 2 2】



【0026】

10

商業的に入手可能であるか、ポリ（アリールエーテルケトン）、ポリ（アリールエーテルスルホン）ファミリーではない多くの他のポリマーが存在するため、このポリマーの列挙は網羅的ではない。本発明によれば、好ましいポリマーは、それらの高可用性により、P E E K、P E K、P E S、P E K K および P E K E K K である。

【0027】

クロロスルホン化は、溶媒を用いて / 用いずに、1 ~ 10 当量のクロロスルホン酸、1 ~ 30 当量の塩化チオニル、1 ~ 10 当量のアミド、好ましくは N, N - ジメチルホルムアミドを用いて 0 ~ 80 の温度で行う。本発明に係る好ましい溶媒は、T H F、メチル T H F、ジクロロメタン、ジクロロエタンである。特定のポリマーのクロロスルホン化により、数多くの異性体の混合物が生じ得る。これは特に、ポリマー X X I I すなわち P E K E K K に当てはまる。クロロスルホン化ポリマー X X X I I、X X X I I I、X X X I V、X X X V および X X X V I は例として挙げられている。クロロスルホン化中に他の異性体が形成されることもある。

20

【0028】

2) 第 2 の工程において、式 X X I V、X X V、X X V I、X V I I、X X V I I I、X I X、X X X、X X X I、X X X I I、X X X I I I、X X X I V、X X X V、X X X V I、X X X V I I および X X X V I I I のポリマーを、式：

【化 2 3】

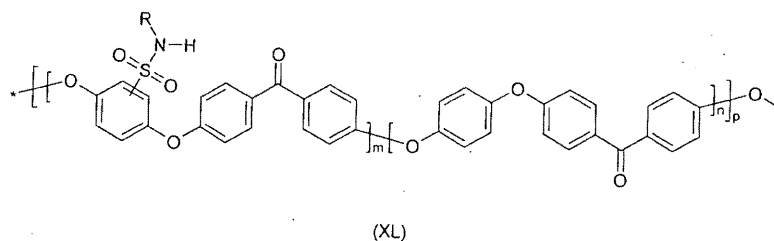


30

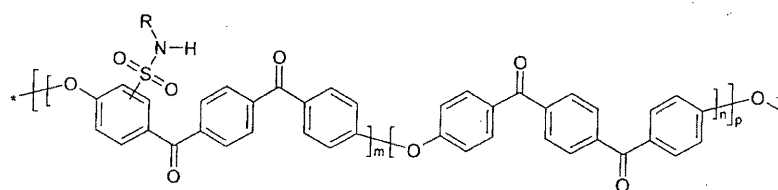
(XXXIX)

のアミンと反応させて、式 X L、X L I、X L I I、X L I I I、X L I V、X L V、X L V I、X L V I I、X L V I I I、X L I X、L、L I、L I I、L I I I および L I V のポリマー：

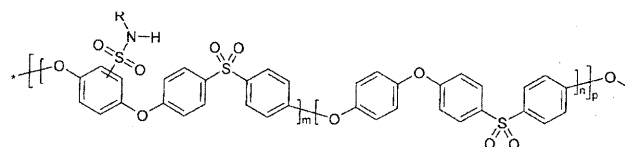
【化 2 4】



40

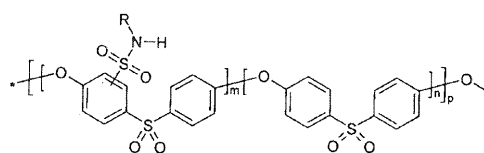


(XLI)



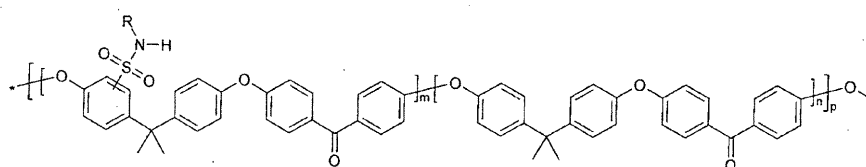
(XLII)

10

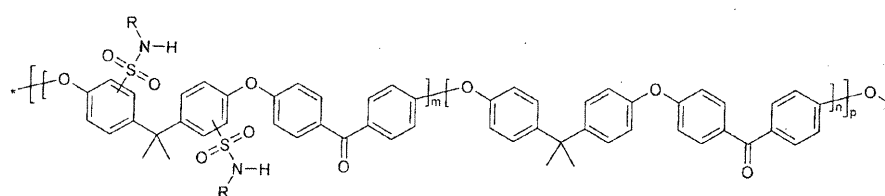


(XLIII)

20

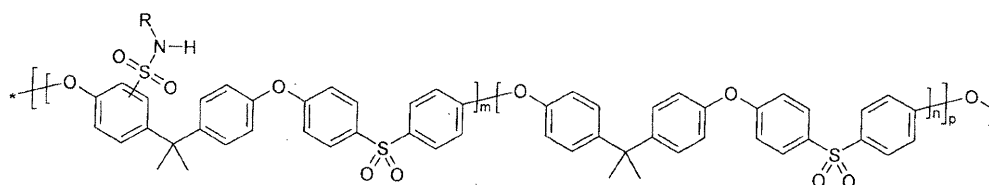


(XLIV)



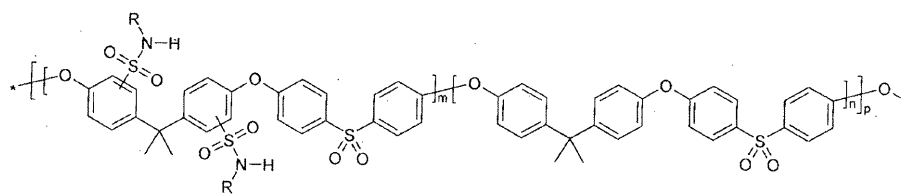
(XLV)

30

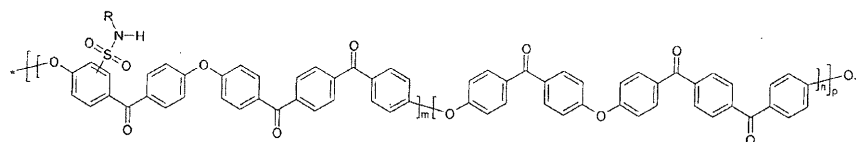


(XLVI)

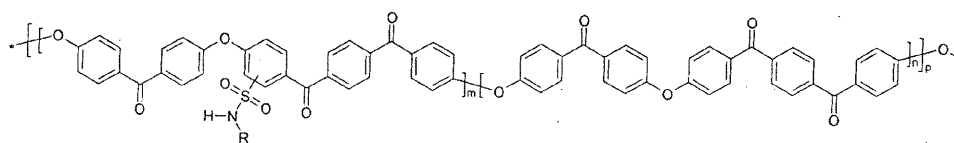
40



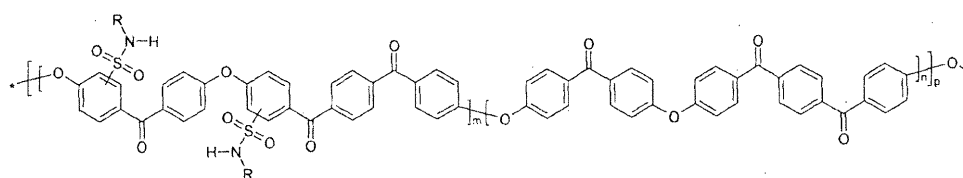
(XLVII)



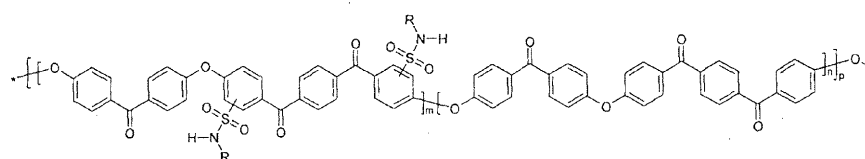
(XLVIII)



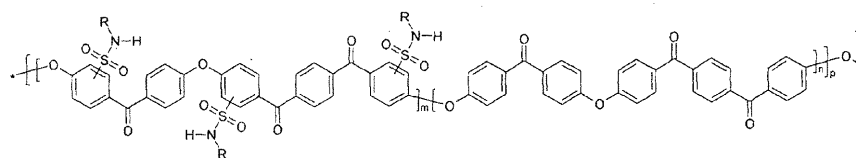
(XLIX)



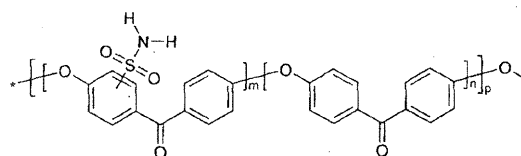
(L)



(LI)



(LII)



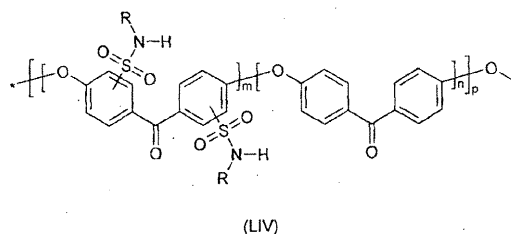
(LIII)

10

20

30

40



(式中、

mは、スルホンアミド官能基を有する官能化オキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は50～100%の間で変動する）を表し

nは、スルホンアミド官能基によって官能化されていないオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は0～50%の間で変動する）を表し、

pは、当該ポリマーのポリマー単位数を表し、pは40～300、好ましくは60～200の間で変動する）

を得る。

【0029】

式XXXXの塩基とのこの反応を行うために、当該ポリマーをエーテル、ハロゲノアルカン、芳香族化合物などの溶媒中または反応条件下で液体であれば任意で式XXXXのアミン中で可溶化する。より一般には、式XXXXのアミンを溶液の形態で、エーテル型溶媒、ハロゲノアルカン、芳香族化合物に導入する。好ましい溶媒は、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、THF、メチルTHF、ジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテル、アニソールである。式XIV、XV、XVI、XVII、XVIII、XIX、XX、XXI、XXII、XXIII、XXIV、XXV、XXVI、XXVIIおよびXXVIIIのポリマーのクロロスルホニル官能基の数に対して2～12当量の式XXXXのアミン、好ましくは2～5当量のアミンを導入する。これらの試験を-20～60、好ましくは0～30の温度で行う。

【0030】

式XL、XLI、XLII、XLIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIIIおよびLIVのポリマーは、式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIVおよびXVのポリマーの調製のための新規な中間体である。

【0031】

3) 第3の工程において、式XL、XLI、XLII、XLIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIIIおよびLIVのポリマーを溶媒中、0～80、好ましくは20～60の温度でリチウムまたはナトリウム塩基と反応させる。

【0032】

好ましくは、アミンXXXXのR基は、

・シクロアルキル、アリールモチーフで任意に置換された1～10個の直鎖状もしくは分岐鎖状炭素原子を有するアルキル基、

・シクロアルキル基、

・アルキル、シクロアルキル、ポリフルオロもしくはパーフルオロアルキル鎖、ニトリル官能基、アルキルスルホニル官能基、1つ以上のフッ素原子で任意に置換されたアリールまたはポリアリール基

を表す。

【0033】

リチウムまたはナトリウム塩基は、リシン、ソーダ、リチウムメチラート、ナトリウム

メチラート、リチウムエチラート、ナトリウムエチラート、リチウムイソプロピラート、ナトリウムイソプロピラート、リチウム *t*-ブチラート、ナトリウム *t*-ブチラート、水素化リチウム、水素化ナトリウム、*n*-ブチルリチウム、*n*-ブチルナトリウム、*s*-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、*tert*-ブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウム、フェニルナトリウム、ベンジルリチウム、ベンジルナトリウム、リチウムジメチラート、ナトリウムジメチラートから選択される。好ましい塩基は反応中に水を生成しないものである。

【0034】

好ましい溶媒は、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、THF、メチルTHF、ジイソプロピルエーテル、DMSO、メタノール、ジオキサン、イソプロパノールである。

10

【0035】

全ての反応を、無水雰囲気下で好ましくは新しく蒸留した無水溶媒を用いて行う。無水雰囲気とは、窒素またはアルゴン流雰囲気を意味する。

【0036】

本出願人によって開発された方法では、安価な製品を使用し、最良の製品と同等かそれよりも優れた性能を有する市場の期待に合った電解質が得られる。

【0037】

驚くべきことに予期せずに、式 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV および XV のポリマーは特にフィルム形成性 (filmogenic) であることに気づき、これは使用目的にとって明らかな利点である。従って、式 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV および XV のポリマーのフィルムは、ガラス、テフロン (登録商標) またはプラスチックなどの材料の表面に蒸着される DMSO などの無水溶媒に溶解したポリマー溶液の蒸発により容易に得ることができる。溶媒の蒸発は、加熱、不活性ガスの吹き付け (sweeping) および / または減圧の印加により 20 ~ 80 の温度で行う。従って、良好な機械抵抗性を有する 10 μ m ~ 200 μ m の厚さのフィルムを得ることができる。実際に、操作者はこれらのフィルムを引き裂くことなく取り扱うことができる。なお、ポリマー I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV および XV は、得られたフィルムにおいて架橋されていない。本発明に係るこれらのポリマーは実際に、架橋結合することなく機械抵抗性フィルムを得るのに十分な硬さを有する。得られるフィルムは溶媒の有無に関わらず 10 - 6 S/cm の伝導率を有する。得られる性能は最良の電解質の性能に匹敵する。さらに、それらは 20 ~ 100 の広い温度範囲にわたって優れた伝導率を有する。なお、本発明に係るポリマーは、ポリオキシエチレングリコールモチーフを有しない。但し、これらのモチーフはリチウムイオンの伝導率にとって好ましい因子であることは公知であり、ポリオキシエチレングリコールまたは必然的にフッ素を含まないポリマーにより、そのような高い伝導率を得ることができることは明らかでなかった。

20

30

【実施例】

【0038】

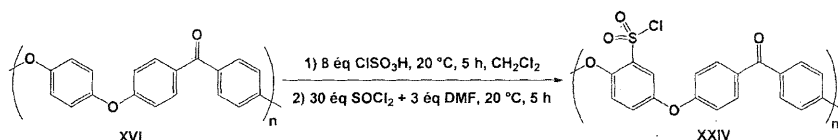
以下に示す実施例は、本発明の主題の非限定的な例示として提供されている。

40

【0039】

実施例 1 : PEEK のクロロスルホン化 / ポリマー XXIV の調製

【化 25】



【0040】

50

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、1.0 g の P E E K (X V I) を直接秤量し、次いで、0.022 M の P E E K (X V I) モル濃度になるように160 mL の蒸留したジクロロメタンを添加する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。

【0041】

窒素流下で作業するように注意を払いながら、クロロスルホン酸 (3.24 g、P E E K (X V I) のポリマー単位数に対して8当量) を注射器 (1.85 mL) で導入する。反応混合物を20 で5時間撹拌する。反応の終了時に、橙黄色の粘性化合物の形成が観察される。窒素流下で作業するように注意を払いながら、上澄みを除去する。

【0042】

次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、塩化チオニル (12.29 g、P E E K (X V I) のポリマー単位数に対して30当量) を注射器 (7.50 mL) で導入する。次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、N, N - ジメチルホルムアミド (0.76 g、P E E K (X V I) のポリマー単位数に対して3当量) を注射器 (0.81 mL) で添加する。反応混合物を20 で5時間再度撹拌し、次いで40 mL の蒸留した T H F を添加する。反応の終了時に、橙黄色の溶液が観察される。

【0043】

橙黄色の溶液をプロパン - 2 - オール (250 mL) で沈殿させると、白色の沈殿物が形成される。固体を濾過し、次いで50 mL のプロパン - 2 - オールで2回、50 mL のアセトニトリルで2回洗浄し、次いで真空下 (1.10 - 2 m b a r) で一晩乾燥する。

【0044】

D M S O - D 6 中で生成される¹H NMRスペクトル (¹H NMR (200 MHz) δ 7.92 - 7.69 (m, 4H), 7.50 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 7.36 - 6.83 (m, 6H)) により、期待される構造を確認する。¹H NMRにおける7.50 ppmのピークの積分により、P E E K (X V I) のクロロスルホン化率を知ることができる。ジオキソアリアルモチーフのクロロスルホン化率は100%である。

【0045】

P E E K S O 2 C 1 (X X I V) ポリマーの重量収率は、使用したP E E K (X V I) に対して98%である。

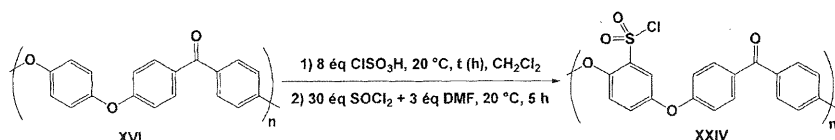
【0046】

実施例2～6：異なる官能化率を有するポリマー X X I V の調製

【0047】

実施例1に記載されている手順に従い、以下のポリマーを調製した。

【化26】



【0048】

実施例1に記載されている手順との違いは、

- ・出発 P E E K (X V I) 製品の質量
 - ・第1の工程の反応時間
- である。

10

20

30

40

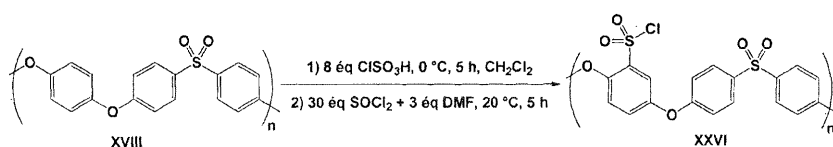
【表 1】

実施例	mPEEK (g)	t (h)	官能化率 (%)	質量収率 (%)
2	1	3	72	91
3	2	4	81	93
4	2	5	93	97
5	5	15	96	96
6	10	15	99	96

10

【0049】

実施例 7 : P E E S (X V I I I) のクロロスルホン化 / ポリマー X X V I の調製
【化 27】



20

【0050】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、1.0 g の P E E S (X V I I I) を直接秤量し、次いで 0.019 M の P E E S (X V I I I) モル濃度になるように 160 mL の蒸留したジクロロメタンを添加する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。

【0051】

窒素流下で作業するように注意を払いながら、クロロスルホン酸 (2.88 g、P E E S (X V I I I) のポリマー単位数に対して 8 当量) を注射器 (1.64 mL) で導入する。反応混合物を 0 で 5 時間撹拌する。反応の終了時に、褐色の粘性化合物の形成が観察される。窒素流下で作業するように注意を払いながら、上澄みを除去する。

30

【0052】

次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、塩化チオニル (10.93 g、P E E S (X V I I I) のポリマー単位数に対して 30 当量) を注射器 (6.6 mL) で導入する。次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、N, N - ジメチルホルムアミド (0.76 g、P E E S (X V I I I) のポリマー単位数に対して 3 当量) を注射器 (0.68 mL) で添加する。反応混合物を 20 で 5 時間再度撹拌し、次いで 40 mL の蒸留した T H F を添加する。反応の終了時に、褐色溶液が観察される。

【0053】

褐色溶液をプロパン - 2 - オール (250 mL) で沈殿させると、白色の沈殿物が形成される。固体を濾過し、次いで 50 mL のプロパン - 2 - オールで 2 回、50 mL のアセトニトリルで 2 回洗浄し、次いで真空下 (1.10 - 2 m b a r) で一晩乾燥する。

40

【0054】

D M S O - d₆ 中で生成される ¹H NMR スペクトル (¹H NMR (200 MHz) δ 7.91 (ddd, J = 18.6, 8.8, 2.9 Hz, 4H), 7.44 (s, 1H), 7.18 (d, J = 7.2 Hz, 4H), 6.99 (d, J = 7.3 Hz, 2H)) により、期待される構造を確認する。

【0055】

¹H NMR における 7.44 ppm のピークの積分により、P E E S (X V I I I) のクロロスルホン化率を知ることができる。ジオキソアリールモチーフのクロロスルホン化率は 100 % である。

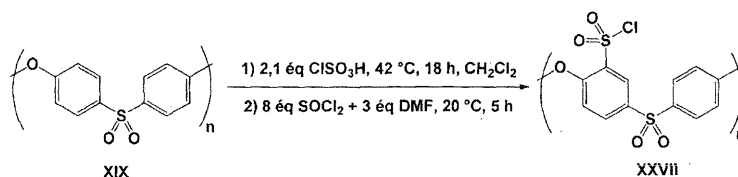
【0056】

50

XXVIポリマーの重量収率は、使用したPEES(XVII)に対して84%である。

【0057】

実施例8：PEESのクロロスルホン化／ポリマーXXVIIの調製
【化28】



10

【0058】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.5 gのPEES(XIX)を直接秤量し、次いで、0.027 MのPEES(XIX)モル濃度になるように80 mLの蒸留したジクロロメタンを添加する。20 で攪拌しながら1時間後に、PEES(XIX)を可溶化する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。

【0059】

窒素流下で作業するように注意を払いながら、クロロスルホン酸(0.527 g、PEES(XIX)のポリマー単位数に対して2.1当量)を注射器(0.30 mL)で導入する。反応混合物を42 で18時間攪拌する。反応の終了時に、黄色の粘性化合物の形成が観察される。窒素流下で作業するように注意を払いながら、上澄みを除去する。

20

【0060】

次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、塩化チオニル(2.03 g、PEES(XIX)のポリマー単位数に対して8当量)を注射器(1.24 mL)で導入する。次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、N,N-ジメチルホルムアミド(0.47 g、PEES(XIX)のポリマー単位数に対して3当量)を注射器(0.50 mL)で添加する。反応混合物を20 で5時間再度攪拌し、次いで20 mLの蒸留したTHFを添加する。反応の終了時に、黄色の溶液が観察される。

【0061】

30

黄色の溶液をプロパン-2-オール(80 mL)で沈殿させると、白色の沈殿物が形成される。固体を濾過し、次いで20 mLのプロパン-2-オールで2回、20 mLのアセトニトリルで3回洗浄し、次いで真空下(1.10 - 2 mbar)で一晩乾燥する。

【0062】

DMSO-d₆中で生成される¹H NMRスペクトル(¹H NMR (200 MHz) δ 8.29 (s, 1H), 7.92 (s, 3H), 7.19 (s, 3H))により、期待される構造を確認する。¹H NMRにおける8.29 ppmのピークの積分により、PEES(XIX)のクロロスルホン化率を知ることができる。オキシアリールモチーフのクロロスルホン化率は100%である。

【0063】

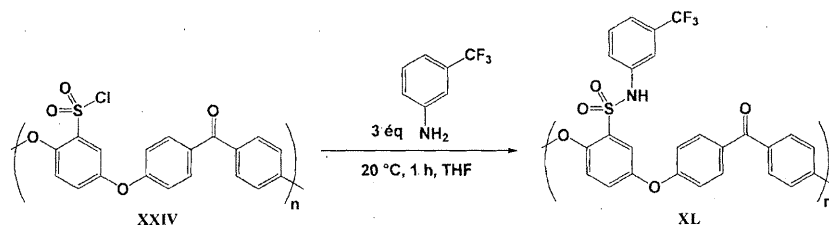
PESSO₂Cl(XXVII)ポリマーの重量収率は、使用したPEES(XIX)に対して98%である。

40

【0064】

実施例9：R = NH-Ph-3-CF₃であるポリマーXLの調製

【化 2 9】



【0065】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.500 g のポリマー (XXIV) を直接秤量し、次いで、0.065 M の PEEKSO2Cl (XXIV) モル濃度になるように 20 mL の蒸留したテトラヒドロフランを添加する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。

10

【0066】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.624 g の 3 - (トリフルオロメチル) アニリン (XXXIX) (PEEKSO2Cl (XV) に対して 3 当量) を直接秤量し、次いで、0.19 M のモル濃度になるように 20 mL の蒸留したテトラヒドロフランを添加する。次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、PEEKSO2Cl (XVI) 溶液を注射器で導入する。20 で 1 時間反応を続ける。

20

【0067】

透明の溶液が得られ、これをロータリーエバポレーターで蒸発させる。蒸発後、フィルム形成性の固体を得、これを 12 mL のテトラヒドロフラン中で可溶化させ、次いで 75 mL のアセトニトリルで沈殿させる。沈殿物を濾過し、次いで 10 mL のアセトニトリルで 3 回洗浄し、次いで真空下 (1.10 - 2 mbar) で一晩乾燥させる。

【0068】

DMSO - D6 中で生成される ^1H NMR および ^{19}F NMR スペクトル (^1H NMR (200 MHz) δ 7.79 (s, 4H), 7.56 - 6.68 (m, 11H) および ^{19}F NMR (188 MHz) δ -61.42 (s)) により、期待される構造を確認する。

【0069】

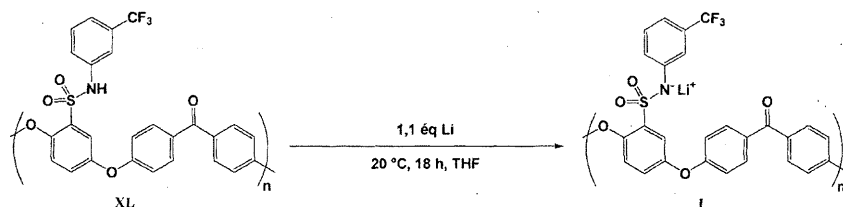
R = NH - Ph - 3 - CF₃ である XL の重量収率は、使用したポリマー XXIV に対して 92 % である。

30

【0070】

実施例 10 : R = NH - Ph - 3 - CF₃ および M = Li であるポリマー I の調製

【化 3 0】



40

【0071】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.200 g の

【0072】

R = NH - Ph - 3 - CF₃ (XL) である XL の重量収率、次いで、5 mL の蒸留したテトラヒドロフランを添加する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。

【0073】

窒素雰囲気下で、3 mg のリチウム (PEEKSO2NH - Ph - 3 - CF₃ (XL) に対して 1.1 当量) を溶液に添加する。20 で 18 時間反応を続ける。

50

【0074】

得られた溶液を濾過し、次いで濾液を蒸発させる。得られた固体を真空下（1.10 - 2 mbar）で一晩乾燥させる。

【0075】

DMSO-D₆中で生成される¹H NMRおよび¹⁹F NMRスペクトル（¹H NMR（200 MHz）δ 8.01 - 7.69（m, 4H）, 7.68 - 7.47（m, 2H）, 7.46 - 6.67（m, 9H）および¹⁹F NMR（188 MHz）δ -61.04（s））により、期待される構造を確認する。

【0076】

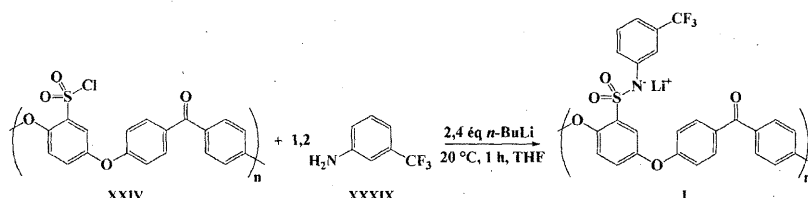
PEEKSO₂N - (Li⁺)Ph - 3 - CF₃（I）は、使用したPEEKSO₂NH - Ph - 3 - CF₃（XL）に対して97%である。

10

【0077】

実施例11：R = NH - Ph - 3 - CFおよびM = LiであるポリマーIの調製

【化31】



【0078】

20

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.200 gのPEEKSO₂Cl（XVIV）を直接秤量し、次いで、0.052 MのPEEKSO₂Cl（XVIV）モル濃度になるように10 mLの蒸留したテトラヒドロフランを添加する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。

【0079】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.100 gの3 - (トリフルオロメチル)アニリン（XXXIX）（PEEKSO₂Cl（XVIV）に対して1.2当量）を直接秤量し、次いで10 mLのテトラヒドロフランを添加する。PEEKSO₂Cl（XVIV）に対して2.4当量になるようにn-BuLi（0.50 mL、[C] = ヘキサン中に2.5 M）を導入する。窒素流下で作業するように注意を払いながら、この試薬を注射器で導入する。反応混合物を20℃で15分間撹拌する。

30

【0080】

次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、PEEKSO₂Cl（XVIV）溶液を注射器で導入する。20℃で1時間反応を続ける。反応の終了時に、黄色の沈殿物が観察される。

【0081】

この沈殿物を濾過し、10 mLのアセトニトリルで3回洗浄する。得られた固体を真空下（1.10 - 2 mbar）で一晩乾燥させる。

【0082】

DMSO-D₆中で生成される¹H NMRおよび¹⁹F NMRスペクトル（¹H NMR（200 MHz）δ 8.01 - 7.69（m, 4H）, 7.68 - 7.47（m, 2H）, 7.46 - 6.67（m, 9H）および¹⁹F NMR（188 MHz）δ -61.04（s））により、期待される構造を確認する。

40

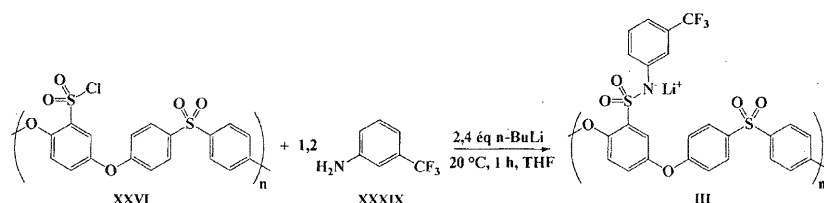
【0083】

PEEKSO₂N - (Li⁺)Ph - 3 - CF₃（I）の重量収率は、使用したPEEKSO₂Clに対して97%である。

【0084】

実施例12：R = NH - Ph - 3 - CFおよびM = LiであるポリマーIIIの調製

【化 3 2】



【0085】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.200 gのPEESO₂Cl (XXVI)を直接秤量し、次いで、0.047 MのPEESO₂Cl (XXVI)モル濃度になるように10 mLの蒸留したテトラヒドロフランを添加する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。

10

【0086】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.092 gの3-(トリフルオロメチル)アニリン (XXXIX) (PEESO₂Cl (XXVI)に対して1.2当量)を直接秤量し、次いで、10 mLのテトラヒドロフランを添加する。PEESO₂Cl (XXVI)に対して2.4当量になるようにn-BuLi (0.50 mL、[C] = ヘキサン中に2.5 M)を導入する。窒素流下で作業するように注意を払いながら、この試薬を注射器で導入する。反応混合物を20 で15分間攪拌する。

20

【0087】

次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、PEESO₂Cl (XXVI)溶液を注射器で導入する。20 で1時間反応を続ける。反応の終了時に、黄色の沈殿物が観察される。

【0088】

この沈殿物を濾過し、10 mLのアセトニトリルで3回洗浄する。得られた固体を真空下(1.10 - 2 mbar)で一晩乾燥させる。

【0089】

DMSO-d₆中で生成される¹H NMRおよび¹⁹F NMRスペクトル(¹H NMR (200 MHz) δ 8.06 - 7.70 (m, 5H), 7.45 (s, 1H), 7.28 - 6.64 (m, 9H)および¹⁹F NMR (188 MHz) δ -61.04 (s))により、期待される構造を確認する。

30

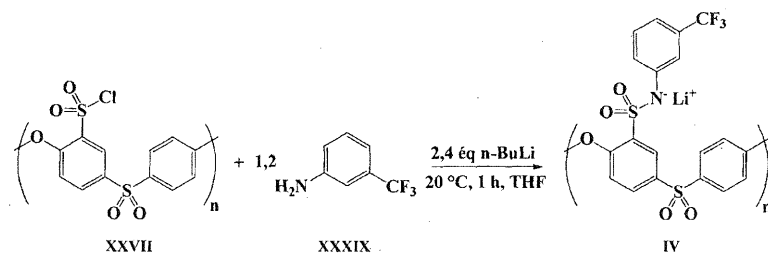
【0090】

PEESO₂N-(Li⁺)Ph-3-CF₃ (III)の重量収率は、使用したPEESO₂Cl (XXVI)に対して65%である。

【0091】

実施例13: R = NH-Ph-3-CF₃およびM = LiであるポリマーIVの調製

【化 3 3】



40

【0092】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.200 gのPEESO₂Cl (XXVI)を直接秤量し、次いで、0.076 MのPEESO₂Cl (XXVI)モル濃度になるように10 mLの蒸留したテトラヒドロフランを添加する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。

50

【0093】

窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、0.146 gの3-(トリフルオロメチル)アニリン(XXXIX)(PESSO₂Cl(XXVII))に対して1.2当量)を直接秤量し、次いで10 mLのテトラヒドロフランを添加する。PESSO₂Cl(XXVII)に対して2.4当量になるようにn-BuLi(0.73 mL、[C] = ヘキサン中に2.5 M)を導入する。窒素流下で作業するように注意を払いながら、この試薬を注射器で導入する。反応混合物を20 で15分間攪拌する。

【0094】

次いで、窒素流下で作業するように注意を払いながら、PESSO₂Cl(XXVII)溶液を注射器で導入する。20 で1時間反応を続ける。反応の終了時に、黄色の沈殿物が観察される。

10

【0095】

この沈殿物を濾過し、10 mLのアセトニトリルで3回洗浄する。得られた固体を真空下(1.10 - 2 mbar)で一晩乾燥させる。

【0096】

DMSO-D₆中で生成される¹H NMRおよび¹⁹F NMRスペクトル(¹H NMR (200 MHz) δ 8.42 - 8.23 (m, 1H), 8.07 - 7.46 (m, 4H), 7.38 - 6.54 (m, 6H)および¹⁹F NMR (188 MHz) δ -61.03 (s))により、期待される構造を確認する。

【0097】

PESSO₂N-(Li⁺)Ph-3-CF₃(IV)の重量収率は、使用したPESSO₂Cl(XXVII)に対して83%である。

20

【0098】

実施例14：ポリマーフィルムの調製

【0099】

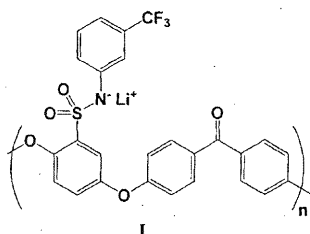
窒素雰囲気下で円筒状のガラス反応器に、100 mgのポリマーI、IIIまたはIVを直接秤量し、次いで3 mLの蒸留したジメチルスルホキシドを添加する。これらの合成中に使用した全ての溶媒を、窒素雰囲気下で蒸留、貯蔵および回収した。これらのポリマーの完全な可溶化後に、溶液を5 cmの直径を有するペトリ皿に入れた。ペトリ皿を50の加熱板の上に置く。一晩後、溶媒を完全に蒸発させ、5 cmの直径および約100 μmの厚さを有する円筒状のフィルムを得る。このフィルムは、クランプを使用してペトリ皿から抜き取り、かつ操作者が引き裂くことなく取り扱うに十分な機械抵抗性を有する透明のフィルムである。

30

【0100】

実施例15：伝導率の測定

【化34】



40

【0101】

実施例10で調製したポリマーのイオン伝導率をインピーダンス分光法によって決定した。上記ポリマーを用いて得られた結果は、表1に報告されており、D. Gigmesらの刊行物Nature Materials, 12, 452-457 (2013)で得られた結果と比較されている。

【表 2】

溶媒	DMC	PC	CH ₃ CN
伝導率 (S/cm)	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$4.15 \cdot 10^{-6}$	$1.04 \cdot 10^{-6}$

【0102】

室温において 10^{-6} S/cm のオーダーのオーダーの伝導率が得られることに注目することができる。フランス特許第 2 9 7 9 6 3 0 号および D. G i g m e s らの刊行物 Nature Materials, 12, 452-457 (2013) に公表されている伝導率は、 45 以外は同じオーダーの大きさである。従って、室温において非常に有望な伝導率が得られるという結論を下すことができる。

10

【手続補正書】

【提出日】平成 29 年 3 月 29 日 (2017.3.29)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

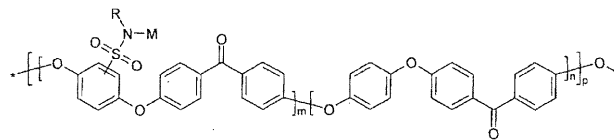
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

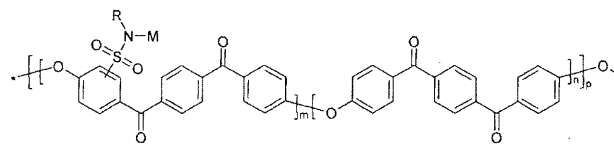
【請求項 1】

式 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV および XV のポリマー：

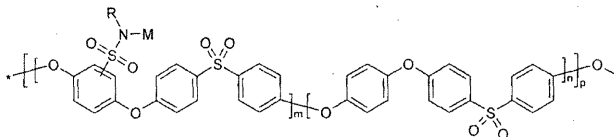
【化 1】



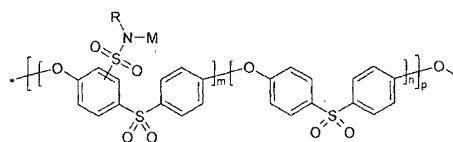
(I)



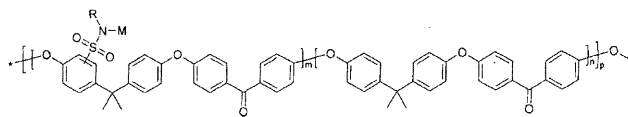
(II)



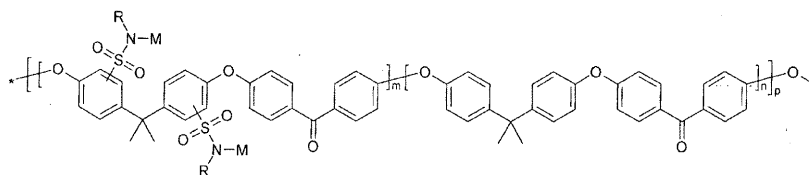
(III)



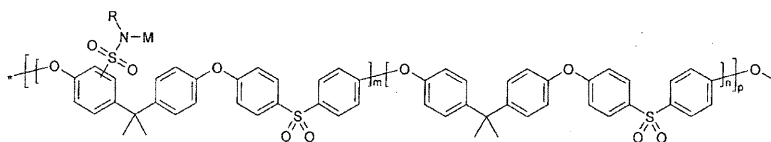
(IV)



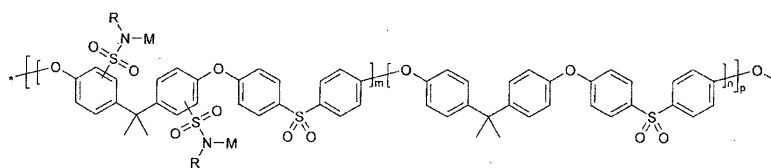
(V)



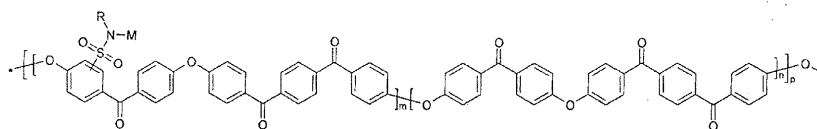
(VI)



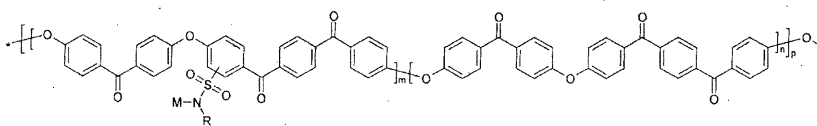
(VII)



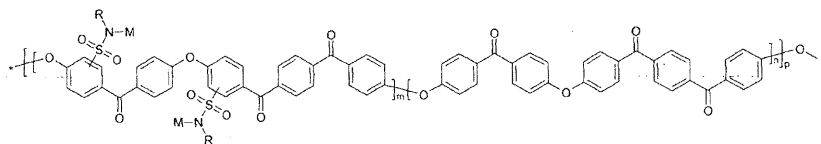
(VIII)



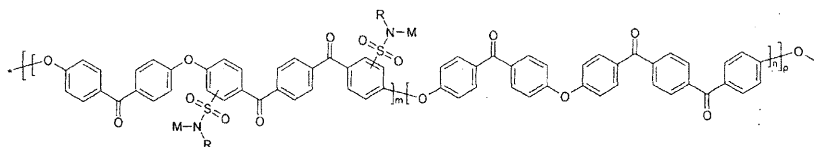
(IX)



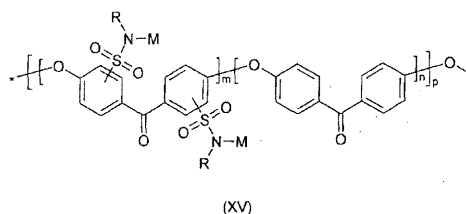
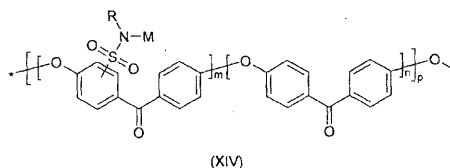
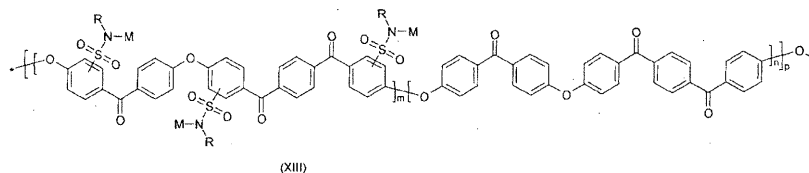
(X)



(XI)



(XII)



(式中、

Mは、リチウムまたはナトリウム原子を表し、

Rは、

・シクロアルキル、アリールモチーフで任意に置換された1～30個の直鎖状もしくは分岐鎖状炭素原子を有するアルキル基、芳香族基で任意に置換されたシクロアルキル基、

・アルキル、シクロアルキル、ポリフルオロもしくはパーフルオロアルキル鎖、ニトリル官能基、アルキルスルホニル官能基、フッ素原子で任意に置換されたアリールまたはポリアリール基

を表し、

mは、スルホンアミドモチーフによって官能化されたオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は50～100%の間で変動する）を表し、

nは、1つ以上のスルホンアミドモチーフによって官能化されていないオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は0～50%の間で変動する）を表し、

pは、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、pは40～300で変動する）。

【請求項2】

Mは、リチウムまたはナトリウム原子を表し、

Rは、

・メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、エチルヘキシル基などの1～10個の炭素原子を有するアルキル、

・2,2-ジフルオロエチル、2,2-ジフルオロ-2-(トリフルオロメチル)エチル基、

・フェニル、トリル、ナフチル、トリフルオロメチルフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニル、シアノフェニル、アルキルスルホニルフェニル、アリールスルホニルフェニル、メトキシフェニル、ブトキシフェニル、ペンタフルオロフェニル、アルキルスルホニルフェニルまたはフルオロフェニル型のアリール基

を表し、

mは、スルホンアミドモチーフによって官能化されたオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は90～100%の間で変動する）を表し、

nは、スルホンアミドモチーフによって官能化されていないオキシアリールまたはジオ

キソアリアルモチーフを有しないポリマー単位の割合（この割合は 0 ~ 10 % の間で変動する）を表し、

p は、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、p は 40 ~ 300 で変動し、好ましくは p は 30 ~ 200 で変動する

ことを特徴とする、請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 3】

M は、リチウムまたはナトリウム原子を表し、

R は、メチル、エチル、プロピル、シクロプロピル、ブチル、1 - デシル、1 - ドデシル、1 - ヘキサデシル、1 - オクチルデシル、(7, 7 - ジメチル - 2 - オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 1 - イル)メチル、((1R) - 7, 7 - ジメチル - 2 - オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 1 - イル)メチル、(1S) - (7, 7 - ジメチル - 2 - オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 1 - イル)メチル、シクロヘキシルメチル、フェニル、トリル、ナフチル、4 - トリフルオロメチルフェニル、3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル、4 - シアノフェニル、ノナフルオロブチル、ペンタフルオロフェニル、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル、4 - フルオロフェニル、2, 4 - ジフルオロフェニル、3, 5 - ジフルオロフェニル、2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニル、4 - シアノフェニル、4 - (トリフルオロメチル)フェニル、3 - (トリフルオロメチル)フェニル、2 - (トリフルオロメチル)フェニル、4 - メチルフェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、3, 5 - ジフルオロベンジル、4 - フルオロベンジル、3 - トリフルオロメチルベンジル、4 - トリフルオロメチルベンジル、2, 5 - ジメチルベンジル、2 - フェニルエチル、4 - メトキシフェニル、4 - n - ブチルフェニル、4 - t - ブチルフェニル、4 - ブトキシフェニル、2 - フルオロ - 5 - (トリフルオロメチル)フェニル、4 - エチルフェニル、フェノキシエチル、メトキシエチル、エトキシエチル、4 - メトキシフェノキシエチル基であり、

m は、スルホンアミドによって官能化されたジオキソアリアルモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は 90 ~ 100 % の間で変動する）を表し、

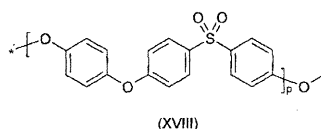
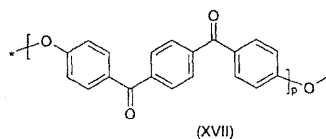
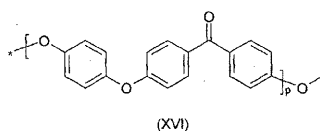
n は、スルホンアミドによって官能化されていないジオキソアリアルモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は 0 ~ 10 % の間で変動する）を表し、

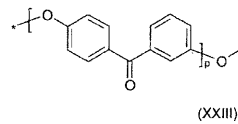
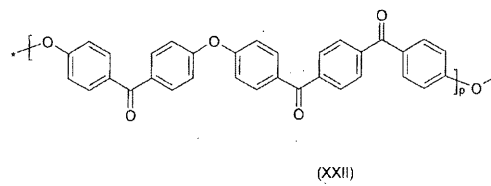
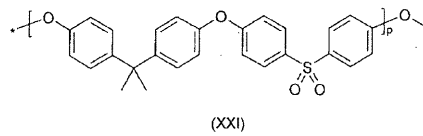
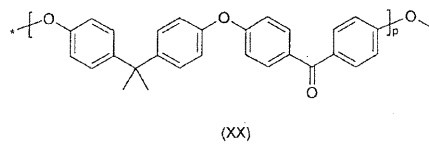
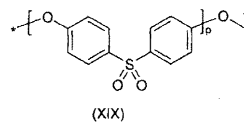
p は、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、p は 60 ~ 200 で変動することを特徴とする、請求項 1 ~ 2 のうちの 1 項に記載のポリマー。

【請求項 4】

第 1 の工程では、クロロスルホン酸、塩化チオニルおよびホルムアミドの混合物により、式 X V I、X V I I、X V I I I、X I X、X X、X X I、X X I I、X X I I I のポリマー：

【化 2】

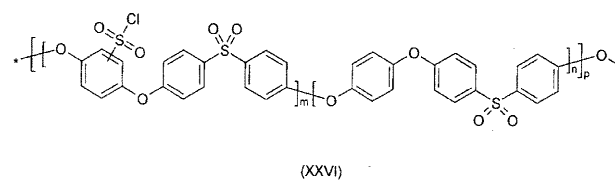
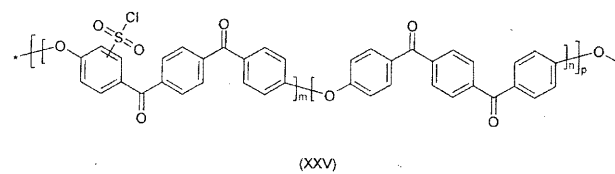
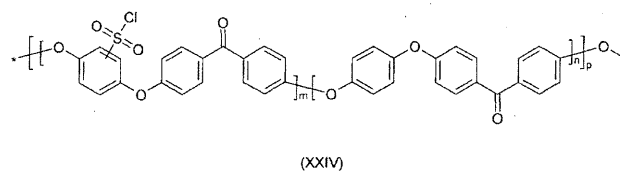


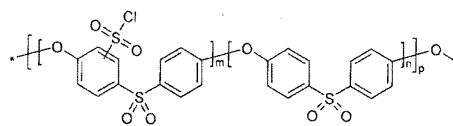


(式中、

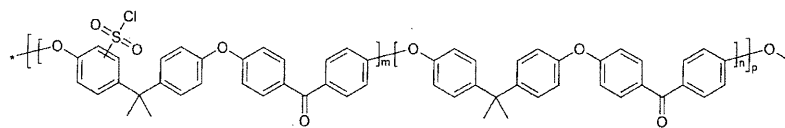
p は、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、p は 40 ~ 300 で変動する)
 をクロルスルホン化して、式 XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVIII、XIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII および XXXVIII のポリマー：

【化 3】

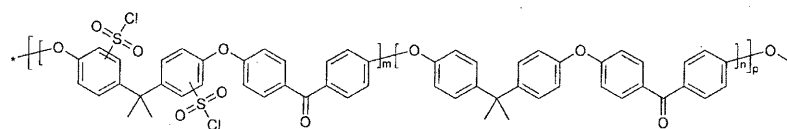




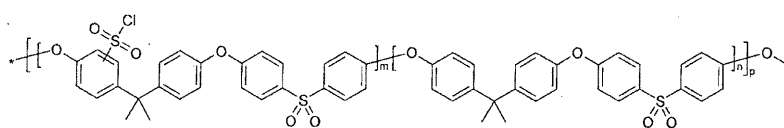
(XXVII)



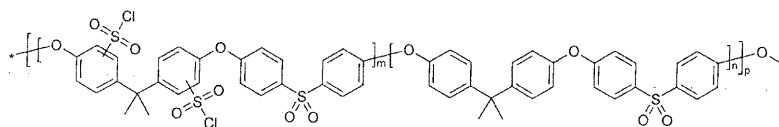
(XXVIII)



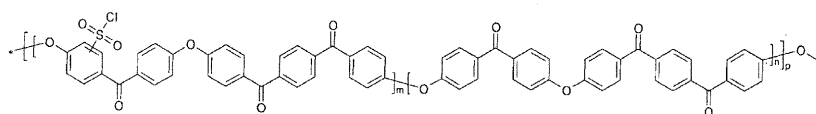
(XXIX)



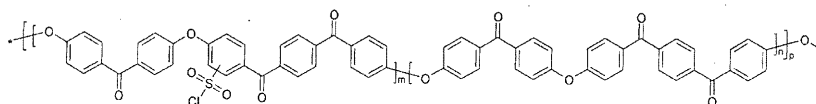
(XXX)



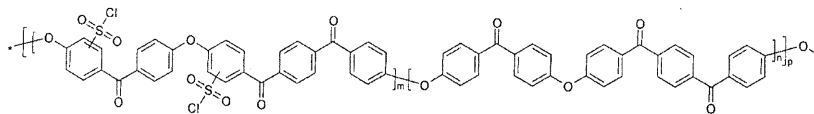
(XXXI)



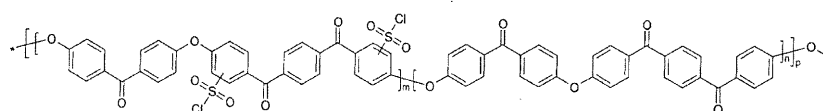
(XXXII)



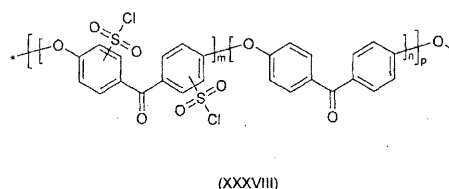
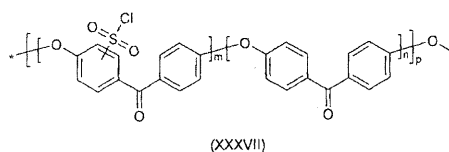
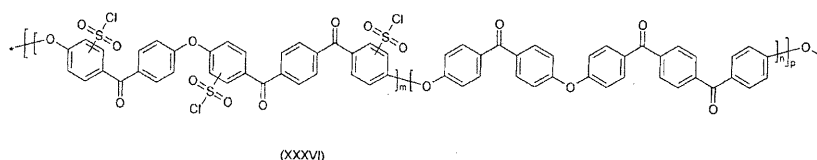
(XXXIII)



(XXXIV)



(XXXV)



(式中、

mは、クロロスルホン化基によって官能化されたオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は50～100%、好ましくは90～100%の間で変動する)を表し、

nは、クロロスルホン化基によって官能化されていないジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合(この割合は0～50%、好ましくは0～10%の間で変動する)を表し、

pは、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、pは40～300で変動し、好ましくはpは60～200で変動する)

を得、

第2の工程では、溶媒中で、式XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVIII、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVIIおよびXXXVIIIのポリマーを、式XXXIXのアミン：

【化4】



(XXXIX)

(式中、

Rは、

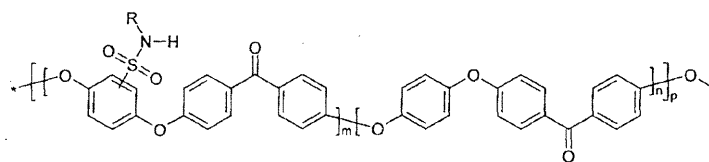
・シクロアルキル、アリール、パーフルオロアルキル、ポリフルオロアルキル、モノもしくはポリエトキシルモチーフで任意に置換された1～30個の直鎖状もしくは分岐鎖状炭素原子を有するアルキルまたはシクロアルキル基、

・アルキル、シクロアルキル、ポリフルオロもしくはパーフルオロアルキルモチーフ、ニトリル官能基、アルキルまたはアルキルスルホニル官能基、フッ素原子で任意に置換されたアリールまたはポリアリール基

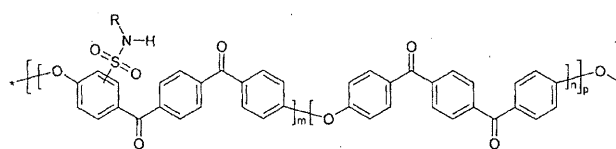
から選択される基または異なる複数の基を表す)

と反応させて、式XL、XLI、XLII、XLIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIIIおよびLIVのポリマー：

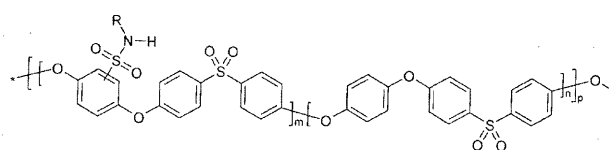
【化 5】



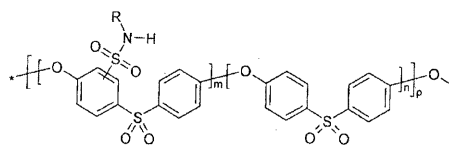
(XL)



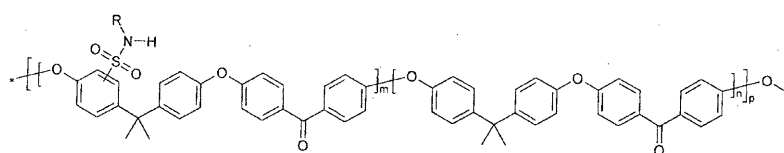
(XLI)



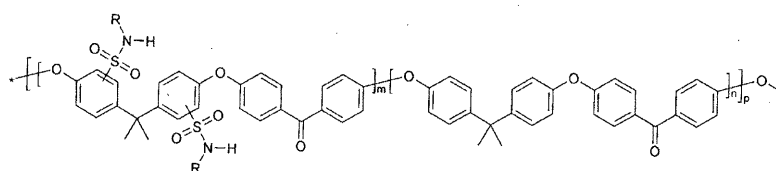
(XLII)



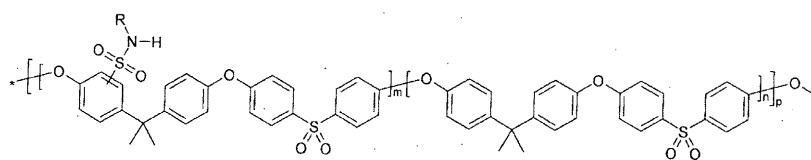
(XLIII)



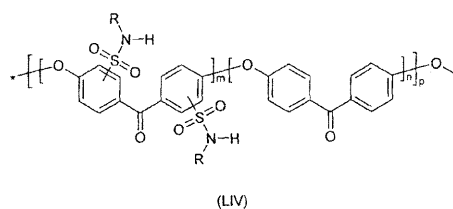
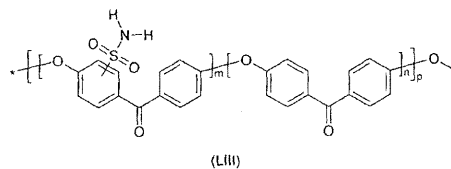
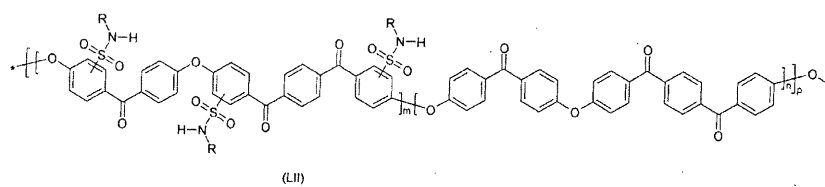
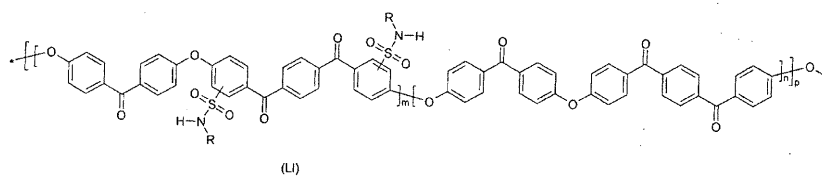
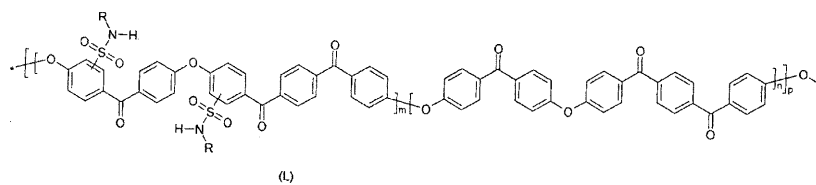
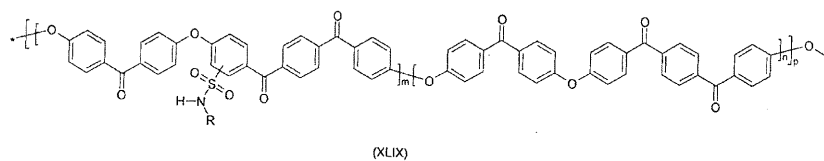
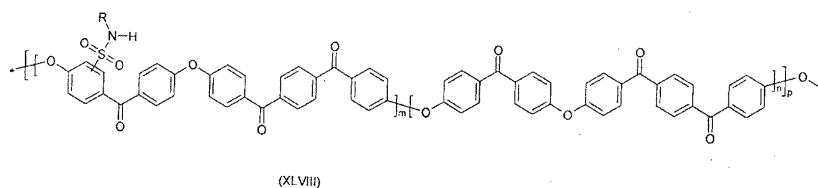
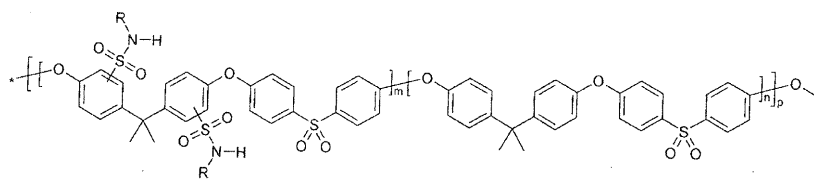
(XLIV)



(XLV)



(XLVI)



(式中、mは、スルホンアミド官能基を有する官能化オキソアリールまたはジオキソアリール)

ールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は 50 ～ 100 % の間で変動する）を表し、

n は、スルホンアミド官能基によって官能化されていないオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は 0 ～ 50 % の間で変動する）を表し、

p は、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、 p は 40 ～ 300 で変動する）を得、

第 3 の工程では、式 XL 、 $XL I$ 、 $XL II$ 、 $XL III$ 、 $XL IV$ 、 $XL V$ 、 $XL VI$ 、 $XL VII$ 、 $XL VIII$ 、 $XL IX$ 、 L 、 $L I$ 、 $L II$ 、 $L III$ および $L IV$ のポリマーを溶媒中、0 ～ 80 の温度でリチウムまたはナトリウム塩基と反応させることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のうちの 1 項に記載のポリマーの合成方法。

【請求項 5】

前記 $XXXIX$ アミンの前記 R 基は、メチル、エチル、プロピル、シクロプロピル、ブチル、1-デシル、1-ドデシル、1-ヘキサデシル、1-オクチルデシル、(7, 7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メチル、((1R)-7, 7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メチル、(1S)-(7, 7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メチル、シクロヘキシルメチル、フェニル、トリル、ナフチル、4-トリフルオロメチルフェニル、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル、4-シアノフェニル、ノナフルオロブチル、ペンタフルオロフェニル、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル、4-フルオロフェニル、2, 4-ジフルオロフェニル、3, 5-ジフルオロフェニル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル、4-シアノフェニル、4-(トリフルオロメチル)フェニル、3-(トリフルオロメチル)フェニル、2-(トリフルオロメチル)フェニル、4-メチルフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、3, 5-ジフルオロベンジル、4-フルオロベンジル、3-トリフルオロメチルベンジル、4-トリフルオロメチルベンジル、2, 5-ジメチルベンジル、2-フェニルエチル、4-メトキシフェニル、4- n -ブチルフェニル、4- t -ブチルフェニル、4-ブトキシフェニル、2-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)フェニル、4-エチルフェニル、フェノキシエチル、メトキシエチル、エトキシエチル、4-メトキシフェノキシエチル基であることを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記クロロスルホン化を、1 ～ 10 当量のアミドの存在下で 1 ～ 10 当量のクロロスルホン酸、1 ～ 30 当量の塩化チオニルの混合物により 0 ～ 80 の温度で行うことを特徴とする、請求項 4 ～ 5 のうちの 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記塩基は、リシン、ソーダ、リチウムメチラート、ナトリウムメチラート、リチウムエチラート、ナトリウムエチラート、リチウムイソプロピラート、ナトリウムイソプロピラート、リチウム t -ブチラート、ナトリウム t -ブチラート、水素化リチウム、水素化ナトリウム、 n -ブチルリチウム、 n -ブチルナトリウム、 s -ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、 $tert$ -ブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウム、フェニルナトリウム、ベンジルリチウム、ベンジルナトリウム、リチウムジメシラート、ナトリウムジメシラートから選択されることを特徴とする、請求項 4 ～ 6 のうちの 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記クロロスルホン化を N, N -ジメチルホルムアミドの存在下で行うことを特徴とする、請求項 4 ～ 7 のうちの 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記クロロスルホン化を溶媒、好ましくは THF、メチル THF、ジクロロメタン、ジクロロエタンまたは溶媒の混合物中で行うことを特徴とする、請求項 4 ～ 8 のうちの 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

式XL、XLI、XLII、XLIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIIIおよびLIVのスルホンアミドポリマーを形成するための、式XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVIII、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVIIおよびXXXVIIIのクロロスルホン化ポリマーの前記アミノ化反応を、THF、メチルTHF、メタノール、ジオキサンおよびイソプロパノールなどの溶媒に溶解した前記XXXIXアミンの存在下、溶媒中で行うことを特徴とする、請求項4～9のうちの1項に記載の方法。

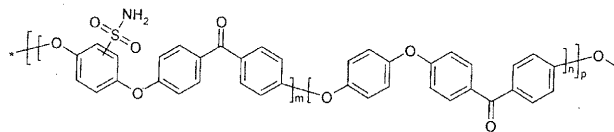
【請求項 11】

式XXXIXのアミンによる、式XXIV、XXV、XXVI、XVII、XXVIII、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVIIおよびXXXVIIIのポリマーの前記アミノ化反応を - 20 ～ 60 の温度で行うことを特徴とする、請求項4～10のうちの1項に記載の方法。

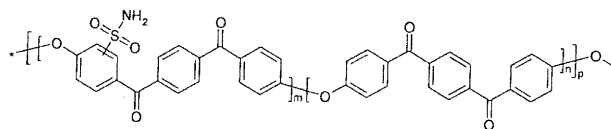
【請求項 12】

式XL、XLI、XLII、XLIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIIIおよびLIVのポリマー：

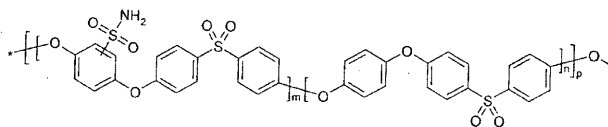
【化 6】



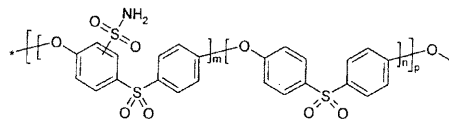
(XL)



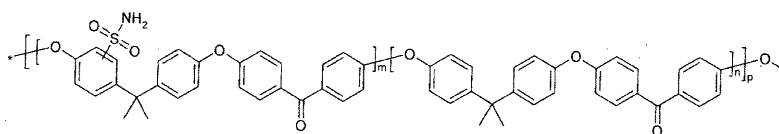
(XLI)



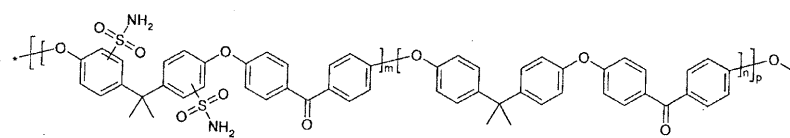
(XLII)



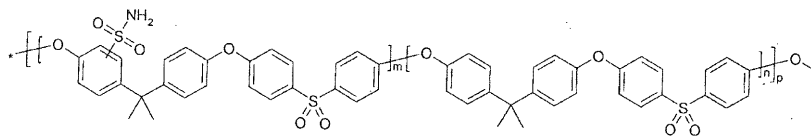
(XLIII)



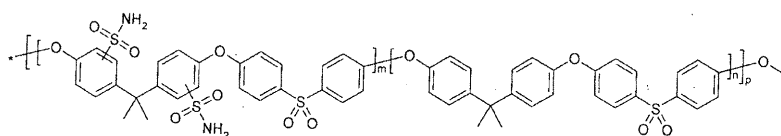
(XLIV)



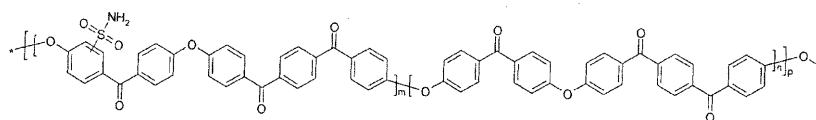
(XLV)



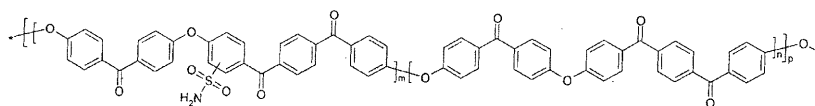
(XLVI)



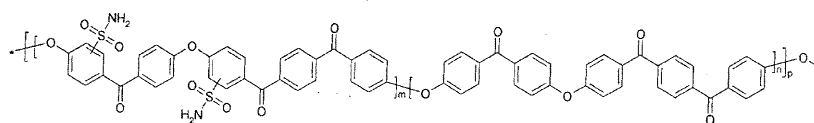
(XLVII)



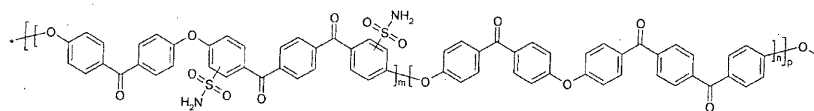
(XLVIII)



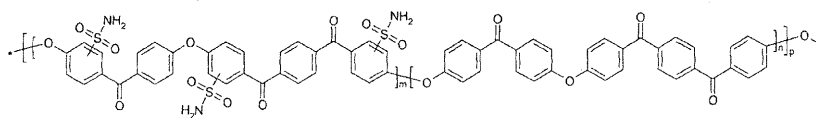
(XLIX)



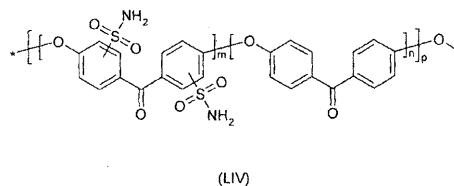
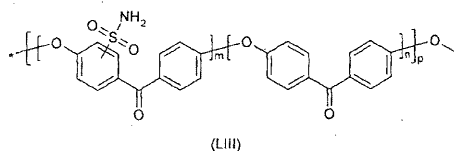
(L)



(LI)



(LII)



(式中、

mは、スルホンアミドモチーフによって官能化されたオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は50～100%、好ましくは90～100%の間で変動する）を表し、

nは、1つ以上のスルホンアミドモチーフによって官能化されていないオキシアリールまたはジオキシアリールモチーフを有するポリマー単位の割合（この割合は0～50%、好ましくは0～10%の間で変動する）を表し、

pは、前記ポリマーのポリマー単位数を表し、pは40～300で変動し、好ましくはpは60～200で変動する）。

【請求項13】

式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIVおよびXVのポリマーの調製における合成中間体としての、式XL、XLI、XLII、XLIII、XLIV、XLV、XLVI、XLVII、XLVIII、XLIX、L、LI、LII、LIIIおよびLIVのポリマーの使用。

【請求項14】

10μm～200μmの厚さを有するフィルムを調製するための請求項1～3のうちの1項に記載のポリマーの使用。

【請求項15】

請求項1～3に記載のポリマーのうちの1種を無水溶媒中で可溶化し、前記ポリマー溶液を固体担体に蒸着させ、次いで、前記溶媒を20～80 からなる温度での加熱、不活性ガスの吹き付けまたは減圧の印加により蒸発させることにより、微量の水および水分の非存在下、溶媒中で行うことを特徴とする、電池用の電解質として機能するフィルムの調製方法。

【請求項16】

前記溶媒はDMSOであることを特徴とする、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

請求項1～3のうちの1項に記載のポリマーフィルムを含み、かつ溶媒の有無に関わらず10⁻⁶ S/cmのオーダーの伝導率を有することを特徴とする、電池用の電解質。

【請求項18】

請求項1～3のうちの1項に記載のポリマーフィルムを含み、かつ20～100 の温度範囲で使用されることを特徴とする、電池用の電解質。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/000153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G C08L H01M C08J H01B

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 979 630 A1 (UNIV PROVENCE AIX MARSEILLE I [FR]) 8 March 2013 (2013-03-08) page 1, line 1 - page 12, line 21; claims 1-20; examples	1-28
Y	W0 99/61141 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 2 December 1999 (1999-12-02) page 1, line 5 - page 10, line 17; claims 1-16; examples	1-28
Y	EP 0 574 791 A2 (HOECHST AG [DE] AVENTIS RES & TECH GMBH & CO [DE]) 22 December 1993 (1993-12-22) page 2, line 1 - page 11, line 53; claims 1-19; examples	1-28
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2015

Date of mailing of the international search report

11/11/2015

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/000153

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/000153

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2979630	A1	08-03-2013	CA 2846267 A1 14-03-2013
			CN 103874724 A 18-06-2014
			EP 2753656 A1 16-07-2014
			FR 2979630 A1 08-03-2013
			JP 2014529863 A 13-11-2014
			KR 20140061501 A 21-05-2014
			US 2014272600 A1 18-09-2014
			WO 2013034848 A1 14-03-2013

WO 9961141	A1	02-12-1999	AU 2564599 A 13-12-1999
			CA 2331720 A1 02-12-1999
			CN 1301191 A 27-06-2001
			EP 1077758 A1 28-02-2001
			JP 4718010 B2 06-07-2011
			JP 2002516348 A 04-06-2002
			US 6090895 A 18-07-2000
			WO 9961141 A1 02-12-1999

EP 0574791	A2	22-12-1993	CA 2098238 A1 14-12-1993
			EP 0574791 A2 22-12-1993
			JP 3342106 B2 05-11-2002
			JP 3594940 B2 02-12-2004
			JP 3645851 B2 11-05-2005
			JP H0693114 A 05-04-1994
			JP 2002220458 A 09-08-2002
			JP 2003086023 A 20-03-2003
			SG 73410 A1 20-06-2000
			TW 250485 B 01-07-1995
			US 5438082 A 01-08-1995
			US 5561202 A 01-10-1996
			US 5741408 A 21-04-1998
			US 6214488 B1 10-04-2001

JP 2002324559	A	08-11-2002	JP 3630306 B2 16-03-2005
			JP 2002324559 A 08-11-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/000153

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G65/00 C08G65/48 C08L71/00 C08J5/22 H01B1/00 H01M10/052 H01M8/02 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G C08L H01M C08J H01B Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 979 630 A1 (UNIV PROVENCE AIX MARSEILLE 1 [FR]) 8 mars 2013 (2013-03-08) page 1, ligne 1 - page 12, ligne 21; revendications 1-20; exemples -----	1-28
Y	WO 99/61141 A1 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 2 décembre 1999 (1999-12-02) page 1, ligne 5 - page 10, ligne 17; revendications 1-16; exemples -----	1-28
Y	EP 0 574 791 A2 (HOECHST AG [DE] AVENTIS RES & TECH GMBH & CO [DE]) 22 décembre 1993 (1993-12-22) page 2, ligne 1 - page 11, ligne 53; revendications 1-19; exemples ----- -/-	1-28
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
4 novembre 2015		11/11/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Kiebooms, Rafaël

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/000153

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/000153

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2979630	A1	08-03-2013	CA 2846267 A1	14-03-2013
			CN 103874724 A	18-06-2014
			EP 2753656 A1	16-07-2014
			FR 2979630 A1	08-03-2013
			JP 2014529863 A	13-11-2014
			KR 20140061501 A	21-05-2014
			US 2014272600 A1	18-09-2014
			WO 2013034848 A1	14-03-2013

WO 9961141	A1	02-12-1999	AU 2564599 A	13-12-1999
			CA 2331720 A1	02-12-1999
			CN 1301191 A	27-06-2001
			EP 1077758 A1	28-02-2001
			JP 4718010 B2	06-07-2011
			JP 2002516348 A	04-06-2002
			US 6090895 A	18-07-2000
			WO 9961141 A1	02-12-1999

EP 0574791	A2	22-12-1993	CA 2098238 A1	14-12-1993
			EP 0574791 A2	22-12-1993
			JP 3342106 B2	05-11-2002
			JP 3594940 B2	02-12-2004
			JP 3645851 B2	11-05-2005
			JP H0693114 A	05-04-1994
			JP 2002220458 A	09-08-2002
			JP 2003086023 A	20-03-2003
			SG 73410 A1	20-06-2000
			TW 250485 B	01-07-1995
			US 5438082 A	01-08-1995
			US 5561202 A	01-10-1996
			US 5741408 A	21-04-1998
			US 6214488 B1	10-04-2001

JP 2002324559	A	08-11-2002	JP 3630306 B2	16-03-2005
			JP 2002324559 A	08-11-2002

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

(74)代理人 100114775
弁理士 高岡 亮一

(74)代理人 100121511
弁理士 小田 直

(74)代理人 100202751
弁理士 岩堀 明代

(74)代理人 100191086
弁理士 高橋 香元

(72)発明者 デムール, ジャン - ロジェ
フランス国, エフ - 0 6 4 0 0 カンヌ, 2 アベニュー デ ラ フェイバリット, ヴィラ ベル レスピロ

(72)発明者 デュナック クリネット, エリザベト
フランス国, エフ - 0 6 2 7 0 ヴィルヌーヴ ルーベ, 5 8 0 アベニュー ルーベ

(72)発明者 クナウス, フィリップ
フランス国, エフ - 1 3 9 0 7 マルセイユ, 8 7 ブールバール テレーネ

(72)発明者 モリザー, ピンセント
フランス国, エフ - 2 9 8 7 0 ランニリス, 4 1 9 パリュードン

(72)発明者 オリベロ, サンドラ
フランス国, エフ - 0 6 1 0 0 ニース, ラ セグラナ, 2 5 アベニュー ジャン デ ラ フォンテーヌ

F ターム(参考) 4F071 AA51 AA78 BA02 BB02 BB11 BB13 BC01 BC12
4J005 AA24 BA00 BD05
5G301 CD01 CE01
5H029 AJ06 AJ14 AM16 BJ12 CJ02 CJ11 CJ28 HJ01 HJ02 HJ14
HJ20