



(72) MICHOT, Christophe, CA

(72) ARMAND, Michel, CA

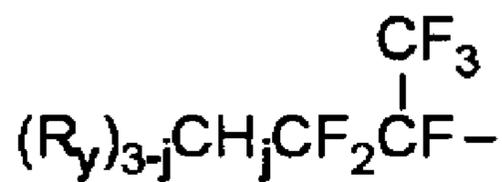
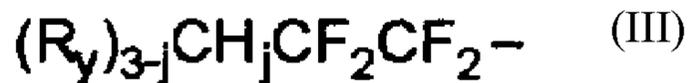
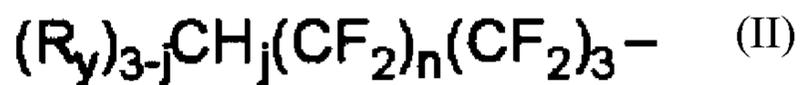
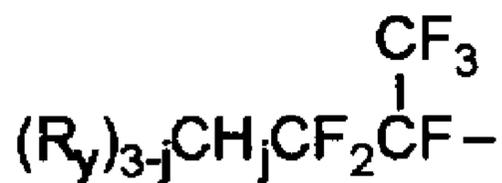
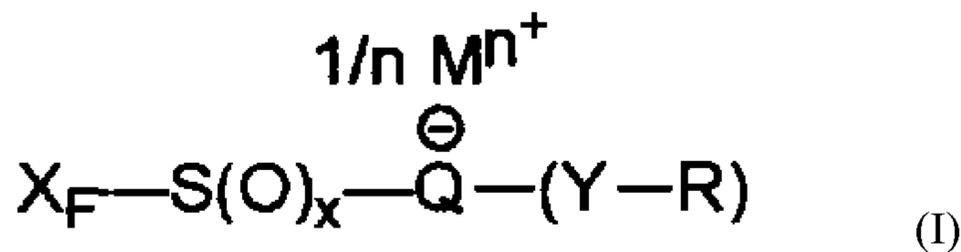
(72) GAUTHIER, Michel, CA

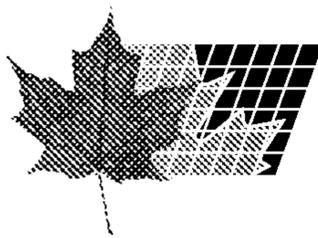
(71) HYDRO-QUÉBEC, CA

(51) Int.Cl.⁶ C07C 317/00, C07C 309/65, C07C 311/48, C09B 57/00,
C07C 317/36, C07C 317/24, H01B 1/20, C07C 317/18, C08L 101/12,
C07C 381/12, C07D 327/04, C07C 317/04, C07C 311/03

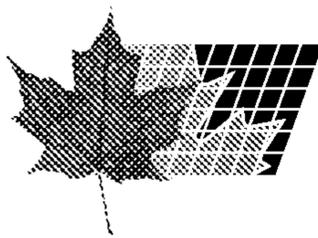
(54) **NOUVEAUX MATERIAUX IONIQUES UTILES EN TANT QUE
SOLUTES ELECTROLYTIQUES**

(54) **NEW IONIC MATERIALS FOR USE AS ELECTROLYTE
SOLUTIONS**





(57) Composés formant des sels M^+X^- répondant à la formule générale suivante: (voir formule I) dans laquelle: $\bullet M^+$ représente: le cation H^+ , un hydroxonium, un cation métallique de valence n (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sm^{2+} , Sm^{3+} , La^{3+} , Ho^{3+} , Sc^{3+} , Al^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , Eu^{3+} , ...), un onium ($R_{2j}O^+$ (oxonium), NR^{4+} (ammonium), $RC(NH_{2-j}R_j)^{2+}$ (amidinium), $C(NH_{2-j}R_j)^{3+}$ (guanidinium), $R_jC_5H_{6-j}N^+$ (pyridinium), $R_jC_3H_{5-j}N_2^+$ (imidazolium), $R_jH_{5-j}N_2^+$ (sulfamidium), NO^+ (nitrosyle), NO^{2+} (nitronium), SR_3^+ (sulfonium), PR_4^+ (phosphonium), IR_2^+ (iodonium), $(R_jC_6H_4)_3C^+$ (trityle)...), ou un complexe organo-métallique cationique, ainsi que les polycations organiques ou organo-métalliques... R_j représente de manière indépendante un radical: H, alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle, aryle, alkylaryle, alkénylaryle, cyclique, hétérocyclique..., ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales et/ou la partie aromatique par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre... ces radicaux peuvent être simple, halogéné ou perhalogéné, j étant compris entre 1 et au maximum 5 dans les exemples cités; $\bullet X_F$ représente: -un radical perhalogéné mono ou polyvalents: alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, alkénylaryle, cyclique, hétérocyclique, ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales et/ou la partie aromatique par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre... pouvant contenir des substituants oxa, aza ou thia, -un radical $R_XCF_2^-$, $R_XCF_2CF_2^-$, $R_XCF_2CF(CF_3)^-$, $CF_3C(R_X)F^-$ R_X représentant un radical: H, alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle, aryle, alkylaryle, alkénylaryle, cyclique, hétérocyclique..., ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales et/ou la partie aromatique par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre... ces radicaux peuvent être simples ou partiellement halogénés halogénés et par extension polyvalents par exemple $-CF_2R_XCF_2^-$. -un radical alcoxy tout ou parti substitué par des groupements perfluoré tel: $CF_3CH_2O^-$, $(CF_3)_2CHO^-$, $(CF_3)_3COH^-$, $-OCH_2(CF_2)_nCH_2O^-$ ($1 < n < 20$), -un atome de fluor, $\bullet x$ est égale à 1 ou 2 $\bullet Y$ représente: a) un groupement carbonyle, sulfonyle, thionyle ou phosphonyle, R représente alors un radical mono ou polyvalent: -alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle, cyclique,... ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre... ces radicaux peuvent être halogénés si $x = 1$ ou si $x = 2$ lorsque R est un radical alcoxy tout ou parti substitué par des groupements perfluoré tel: $CF_3CH_2O^-$, $(CF_3)_2CHO^-$, $(CF_3)_3COH^-$, $-OCH_2(CF_2)_nCH_2O^-$ ($1 < n < 20$), CF_3O^- , $CF_2=CFO^-$,... -aryle, alkylaryle, alkénylaryle, hétérocyclique, alkylhétérocyclique, alkénylhétérocyclique... Ces radicaux peuvent être simples ou halogénés, $-R_2N$, les radicaux R étant alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle, aryle, alkylaryle, alkénylaryle, cyclique, hétérocyclique..., ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales et/ou la partie aromatique par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre... ces radicaux peuvent être simples ou halogénés et par extension polyvalents, -un atome de fluor, - des radicaux permettant d'introduire l'anion dans une trame polymérique: (voir formules II) n étant compris entre 0 et 20, j étant compris entre 0 et 2, le ou les R_j représentent indépendamment un groupement non halogéné permettant d'homopolymériser ou de



(21) (A1) **2,228,801**
(22) 1998/02/03
(43) 1999/08/03

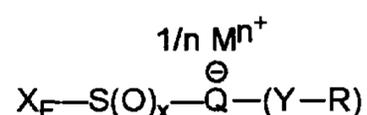
et 20, le ou les R_y représentent indépendamment un groupement non halogénés, j étant compris entre 0 et 2, R_y représentent un groupement non halogénés alkyle, aryle, alkylaryle,... b) si Y ne représente rien, on dénote alors le radical R-Y par Z, Z représente un radical électroattracteur monovalent: -un pseudo-halogène: NO_2 , SCN , N_3 , CN , OCF_3 , $\text{OC}_n\text{F}_{2n+1}$, $\text{OC}_2\text{F}_4\text{H}$, $\text{OCF}=\text{CF}_2$, CF_3 , SCF_3 , $\text{SC}_n\text{F}_{2n+1}$, $\text{SC}_2\text{F}_4\text{H}$,... -un radical dont le pouvoir électroattracteur défini par le paramètre de Hammett s^* est supérieur ou égale à la valeur déterminée pour le phényl soit $s^* > 0,6$, • Q représente un radical $-\text{N}^-$ ou $-\text{C}^-(\text{Y}'-\text{R}')$, lorsque Q est $-\text{N}^-$, R-Y peut représenter -un radical R_xCF_2^- , $\text{R}_x\text{CF}_2\text{CF}_2^-$, $\text{R}_x\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{R}_x)\text{F}-$ R_x représentant un radical: H, alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle, aryle, alkylaryle, alkénylaryle, cyclique, hétérocyclique..., ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales et/ou la partie aromatique par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre... ces radicaux peuvent être simples ou partiellement halogénés halogénés et par extension polyvalents par exemple $-\text{CF}_2\text{R}_x\text{CF}_2^-$, • $\text{Y}'-\text{R}'$ représente: -un radical Y-R tel que défini précédemment, -un atome d'hydrogène. •R-Y ou R'-Y' ou $\text{X}_p\text{S}(\text{O})_x^-$ peuvent être joint pour former un cycle quelconque.



NOUVEAUX MATÉRIAUX IONIQUES UTILES EN TANT QUE SOLUTÉS ÉLECTROLYTIQUES.

ABRÉGÉ DESCRIPTIF

Composés formant des sels M^+X^- répondant à la formule générale suivante:



dans laquelle:

• M^+ représente: le cation H^+ , un hydroxonium, un cation métallique de valence n (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sm^{2+} , Sm^{3+} , La^{3+} , Ho^{3+} , Sc^{3+} , Al^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , Eu^{3+} ,...), un onium (R_2-jO^+ (oxonium), NR_4^+ (ammonium), $RC(NH_2-jR_j)_2^+$ (amidinium), $C(NH_2-jR_j)_3^+$ (guanidinium), $R_jC_5H_6-jN^+$ (pyridinium), $R_jC_3H_5-jN_2^+$ (imidazolium), $R_jH_5-jN_2^+$ (sulfamidium), NO^+ (nitrosyle), NO_2^+ (nitronium), SR_3^+ (sulfonium), PR_4^+ (phosphonium), IR_2^+ (iodonium), $(R_jC_6H_4-j)_3C^+$ (trityle)...), ou un complexe organo-métallique cationique, ainsi que les polycations organiques ou organo-métalliques...

R_j représente de manière indépendante un radical: H, alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle, aryle, alkylaryle, alkénylaryle, cyclique, hétérocyclique..., ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales et/ou la partie aromatique par des hétéroatomes tels que

l'azote, l'oxygène, le soufre... ces radicaux peuvent être simple, halogéné ou perhalogéné, j étant compris entre 1 et au maximum 5 dans les exemples cités;

•XF représente:

-un radical perhalogéné mono ou polyvalents: alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, alkénylaryle, cyclique, hétérocyclique, ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales et/ou la partie aromatique par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre... pouvant contenir des substituants oxa, aza ou thia ,

-un radical R_xCF_2- , $R_xCF_2CF_2-$, $R_xCF_2CF(CF_3)-$, $CF_3C(R_x)F-$

R_x représentant un radical: H, alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle, aryle, alkylaryle, alkénylaryle, cyclique, hétérocyclique..., ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales et/ou la partie aromatique par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre... ces radicaux peuvent être simples ou partiellement halogénés et par extension polyvalents par exemple $-CF_2R_xCF_2-$.

-un radical alcoxy tout ou parti substitué par des groupements perfluoré tel: CF_3CH_2O- , $(CF_3)_2CHO-$, $(CF_3)_3COH-$, $-OCH_2(CF_2)_nCH_2O-$ ($1 < n < 20$),

-un atome de fluor,

•x est égale à 1 ou 2

•Y représente:

a) un groupement carbonyle, sulfonyle, thionyle ou phosphonyle,

R représente alors un radical mono ou polyvalent:

-alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle,

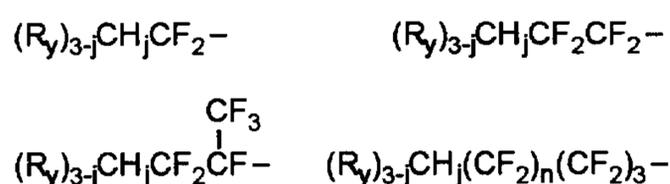
cyclique,... ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre... ces radicaux peuvent être halogénés si $x = 1$ ou si $x = 2$ lorsque R est un radical alcoxy tout ou parti substitué par des groupements perfluoré tel: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-$, $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}-$, $(\text{CF}_3)_3\text{COH}-$, $-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O}-$ ($1 < n < 20$), $\text{CF}_3\text{O}-$, $\text{CF}_2=\text{CFO}-$,...

-aryle, alkylaryle, alkénylaryle, hétérocyclique, alkylhétérocyclique, alkénylhétérocyclique... Ces radicaux peuvent être simples ou halogénés,

$-\text{R}_2\text{N}$, les radicaux R étant alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle, aryle, alkylaryle, alkénylaryle, cyclique, hétérocyclique..., ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales et/ou la partie aromatique par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre... ces radicaux peuvent être simples ou halogénés et par extension polyvalents,

-un atome de fluor,

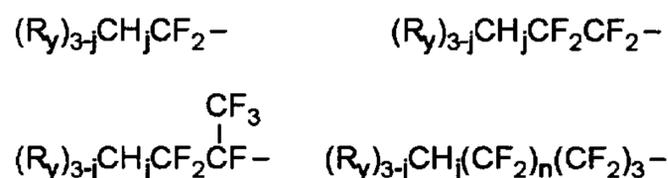
- des radicaux permettant d'introduire l'anion dans une trame polymérique:



n étant compris entre 0 et 20, j étant compris entre 0 et 2, le ou les R_y représentent indépendamment un groupement non halogénés permettant d'homopolymériser ou de copolymériser l'anion par divers procédés: anionique, cationique, radicalaire, polycondensation, télomérisation,... et contenant par exemple au moins: une maléimide substitué ou non, un vinyléther, un propényléther, un acrylate, un allyle, un vinyle, un styrène, un

époxy, un méthylstyrène, une vinylsulfone, un dioxolane, un alcoolate, un carboxylate, une amine, un aldéhyde, un isocyanate, un halogène,...

- des radicaux :



n étant compris entre 0 et 20, le ou les R_y représentent indépendamment un groupement non halogénés, j étant compris entre 0 et 2, R_y représentent un groupement non halogénés alkyle, aryle, alkylaryle,...

b) si Y ne représente rien, on dénote alors le radical R-Y par Z,

Z représente un radical électroattracteur monovalent:

-un pseudo-halogène: NO_2 , SCN , N_3 , CN , OCF_3 , OC_nF_{2n+1} , OC_2F_4H , $OCF=CF_2$, CF_3 , SCF_3 , SC_nF_{2n+1} , SC_2F_4H ,...

-un radical dont le pouvoir électroattracteur défini par le paramètre de Hammett s^* est supérieur ou égale à la valeur déterminée pour le phényl soit $s^* > 0,6$,

•Q représente un radical $-N^-$ ou $-C^-(Y'-R')$, lorsque Q est $-N^-$, R-Y peut représenter :

-un radical R_xCF_2- , $R_xCF_2CF_2-$, $R_xCF_2CF(CF_3)-$, $CF_3C(R_x)F-$

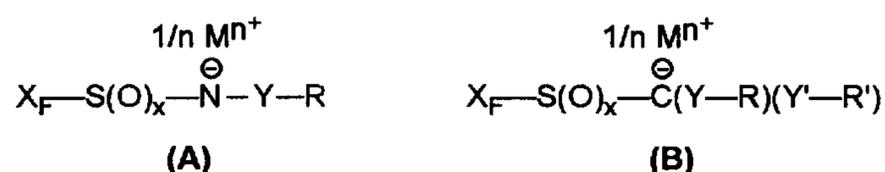
R_x représentant un radical: H, alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle, aryle, alkylaryle, alkénylaryle, cyclique, hétérocyclique..., ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales et/ou la partie aromatique par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre... ces radicaux peuvent être simples ou partiellement

halogénés halogénés et par extension polyvalents
par exemple $\text{—CF}_2\text{R}_x\text{CF}_2\text{—}$,

- Y'-R' représente: -un radical Y-R tel que défini précédemment,
-un atome d'hydrogène.
- R-Y ou R'-Y' ou $\text{XFS(O)}_x\text{—}$ peuvent être joint pour former un cycle quelconque.

NOUVEAUX MATÉRIAUX IONIQUES UTILES EN TANT QUE SOLUTÉS ÉLECTROLYTIQUES.

5 Résumé:



Domaine de l'invention:

10 De nouveaux anions délocalisés utiles, sous forme de sels M^+X^- , pour l'obtention de solutions électrolytiques obtenues lorsque ces sels sont ajoutés à un soluté protique ou aprotique. Ces électrolytes, mono ou polyphasiques, peuvent se présenter par un choix approprié du soluté (solide, liquide, sel fondu, verre, polymère...), sous forme de solides, de liquides, de sels fondus, de verres, de gels, de polymères... ; on
 15 considérera de la même façon les solutions électrolytiques obtenues par un quelconque mélange d'un ou plusieurs de ces sels et/ou de ces solutés. Cette description inclut par extension les électrolytes composites obtenus par l'incorporation de charges minérales (silice, alumine,...) ou organiques servant de renfort et/ou possédant des propriétés spécifiques,
 20 par exemple par dispersion d'un électrolyte vitreux (Ormolytes,...) ou minérale (Li_3N ,...).

Les solutions électrolytiques telles que définies ci-dessus ont des applications dans de nombreux domaines et en particulier:

25

1) à l'électrochimie par exemple pour les systèmes de stockage de l'énergie: batteries au lithium au sens général du terme, supercapacités..., les vitrages électrochromes, par extension la iontophorèse, à la photoélectrochimie : pour les cellules photovoltaïques...

30

2) pour le dopage des polymères à conduction électronique comme par exemple le polypyrrole, le polythiophène, le polyfluorène ou la polyaniline aussi bien sous forme d'anions que de polyanions, ou sous la

- forme d'un sel capable à la fois de doper et de polymériser un tel polymère. Les présents anions sont également utiles pour la synthèse de polymères à conduction électronique "autodopés" obtenus par le greffage d'anions de la présente invention sur leurs monomères suivit
- 5 d'une polymérisation par les voies adéquates,... Ces matériaux ont de nombreuses utilisations: protection des collecteurs de courant, électrode de batterie, matériaux électrochromes, protection anticorrosion, collecteur souple de courant, contacteur, circuit électrique sérigraphié, les résines de lithographie, les systèmes de iontophorèse,...
- 10
- 3) pour la polymérisation par voie cationique de monomères riches en électrons, la réaction de réticulation cationique, la réaction d'amplification chimique de photoresists pour la microlithographie..., sous
- 15 forme acide et plus particulièrement sous forme d'un sel M^+X^- avec un cation permettant de libérer cet acide par voie thermique et préférentiellement sous l'action d'une radiation actinique,...
- 4) pour la polymérisation par voie radicalaire de monomères vinyliques particulièrement sous la forme d'un sel comportant un groupement
- 20 Azobis activable thermiquement,...
- 5) pour la chimie des colorants, utilisés pour la teinture, la biologie, les indicateurs colorés, les photosensibilisateurs, les colorants IR, les lasers à colorants,...soit en incorporant par une liaison chimique l'anion ou
- 25 comme contre-ion améliorant par exemple la solubilité du colorant;
- 6) pour l'optique non-linéaire, les composés fluorescent, l'électroluminescence,...
- 30 7) pour la pharmacie, l'agrochimie, par le greffage d'anions de la présente invention sur des molécules à propriété pharmacologique ou comme contre ion,...
- 8) pour effectuer des réactions de chimie organique et/ou de synthèse,
- 35 par exemple sous la forme de solutions électrolytiques M^+X^- dans lesquelles le cation M^+ représente un proton ou un cation métallique

(Li⁺, La³⁺, Al³⁺...), comme catalyseur (acylation, condensation aldolique, addition de Michael, Diels-Alder, allylation, couplage pinacolique, glycosylation, ouverture de cycle, chimie des énolates et des esters insaturés, ...), comme contre-ion (agents de couplage, de polymérisation,...), pour la photochimie...

9) comme catalyseur ou co-catalyseur dans les réactions de polymérisation des oléfines essentiellement par des métallocènes, soit comme anion libre ou greffé sur le métallocène,...

10) pour les dépôts par voie électrolytique, les agents de brillantage;

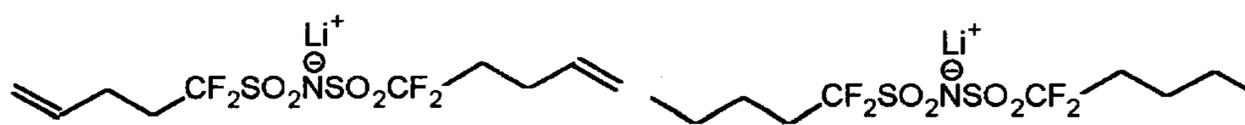
11) comme agents tensio-actifs: additif pour le laminage du lithium, extrusion de matrice polymère les contenant, agents hydrophobe, agents oléophobes,...

12) comme additif anticorrosion dans les dispositifs électrochimiques comme par exemple les batteries au lithium ou les batteries alkaline;

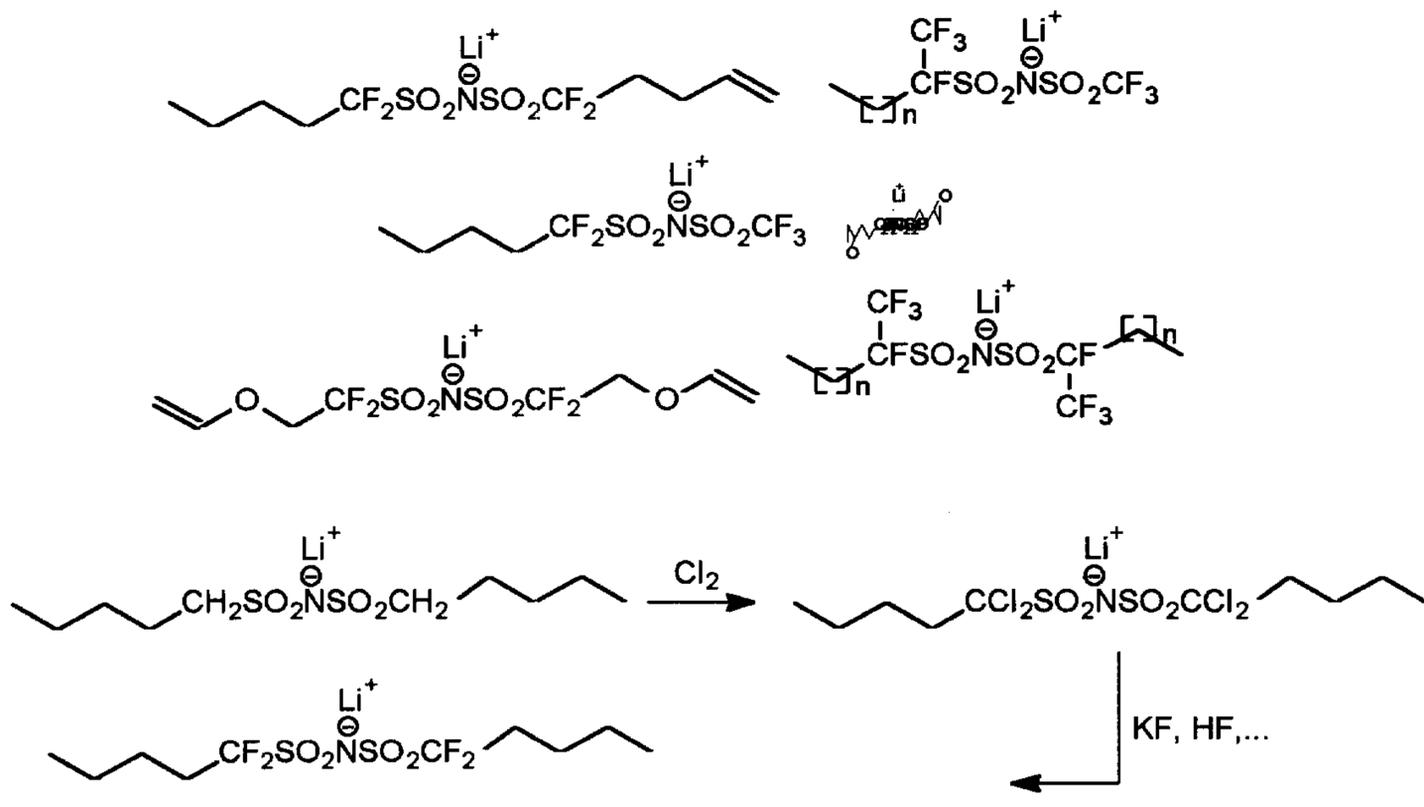
13) comme solvant utiles pour effectuer des réactions chimiques, photochimiques, électrochimiques, photoélectrochimiques..., lorsque le cation M⁺ est un hétérocycle cationique à caractère aromatique, comportant au moins un atome d'azote alkylé dans le cycle et de préférence des N,N'-dialkylsimidazolium substitués ou non sur les atomes de carbone présent dans le cycle, des N,N'-dialkyls-triazolium substitués ou non sur les atomes de carbone présent dans le cycle, des N-alkyl-pyridinium substitués ou non sur les atomes de carbone présent dans le cycle, des N-alkyl-diméthylamino-pyridinium substitués ou non sur les atomes de carbone dans le cycle.

Description de l'invention:

Composé A



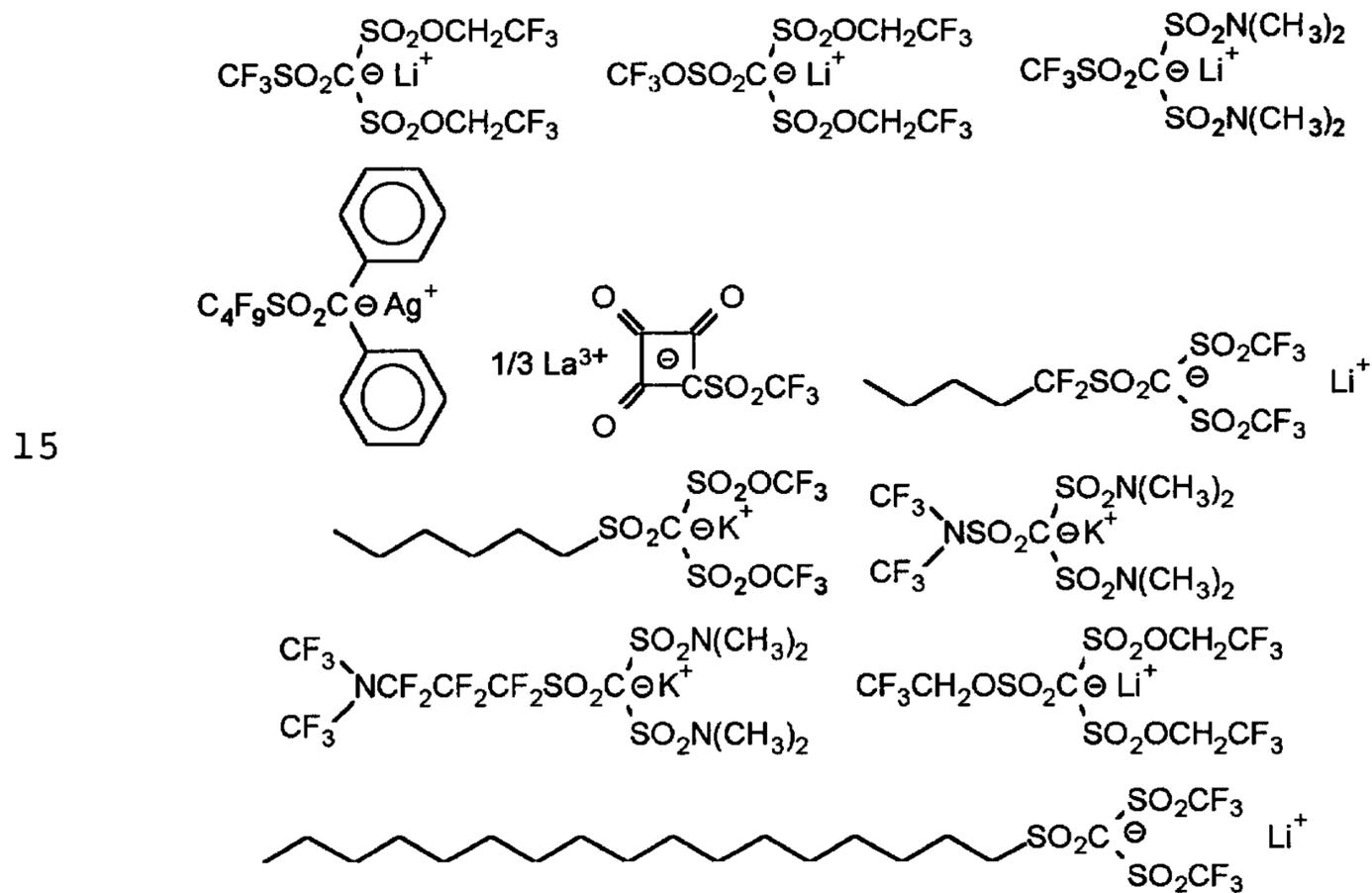
4

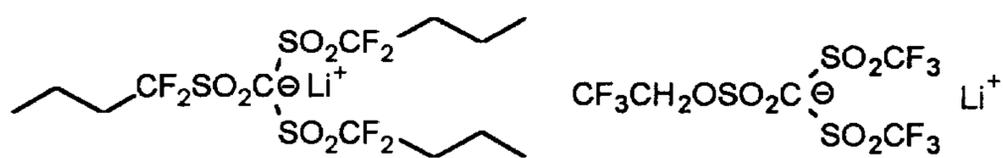


Composé B

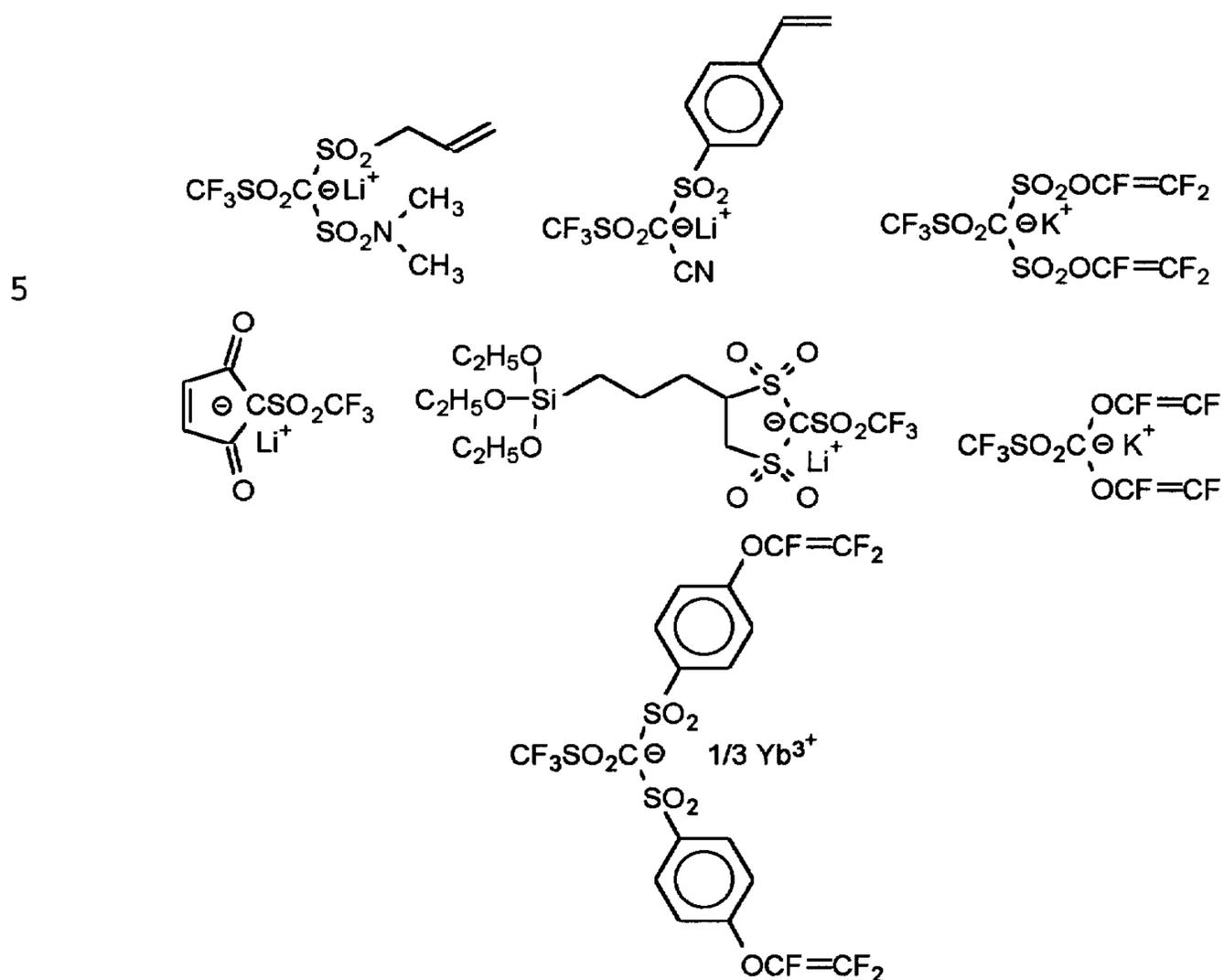
10 **x=2**

1) anions :

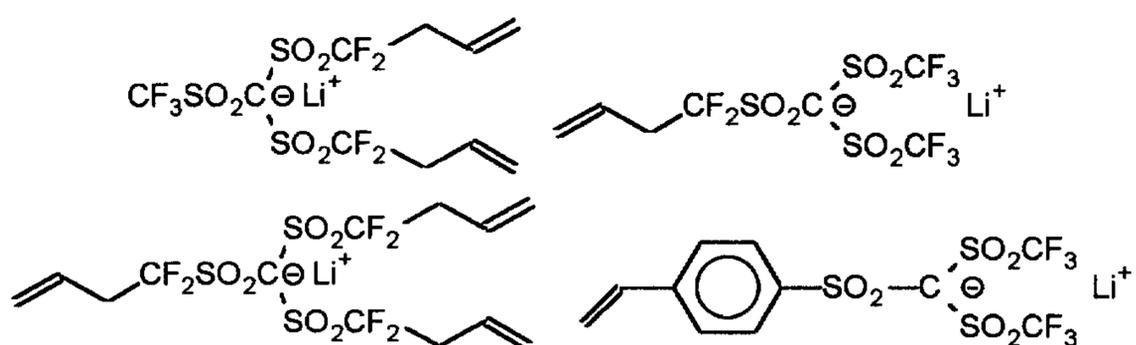




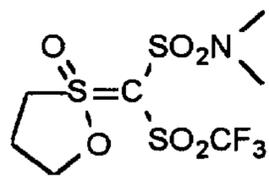
2) anions polymérisables :



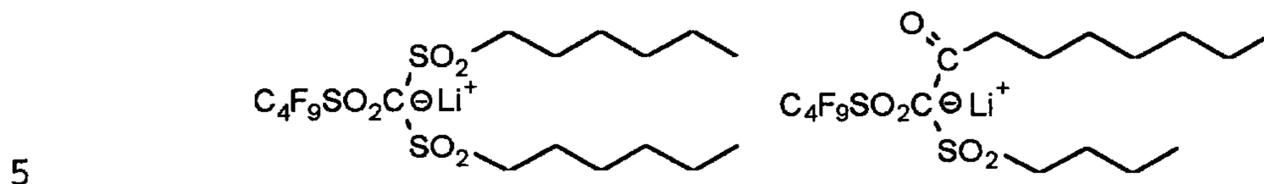
3) anions polymérisables destinés à être incorporés à une trame polymérique :



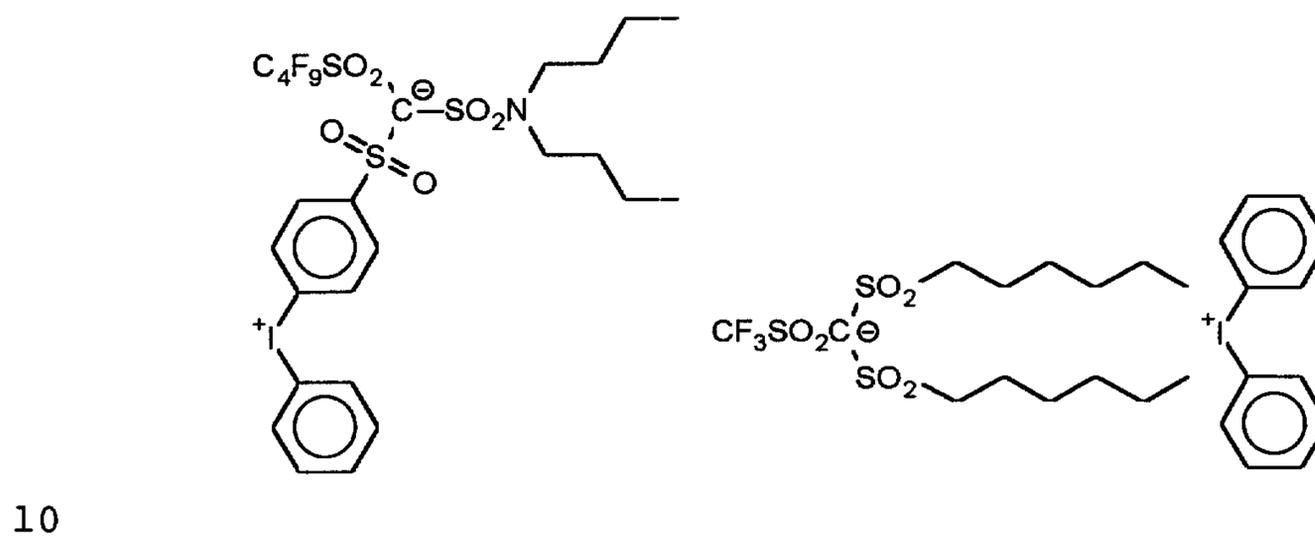
4) anions réactifs :



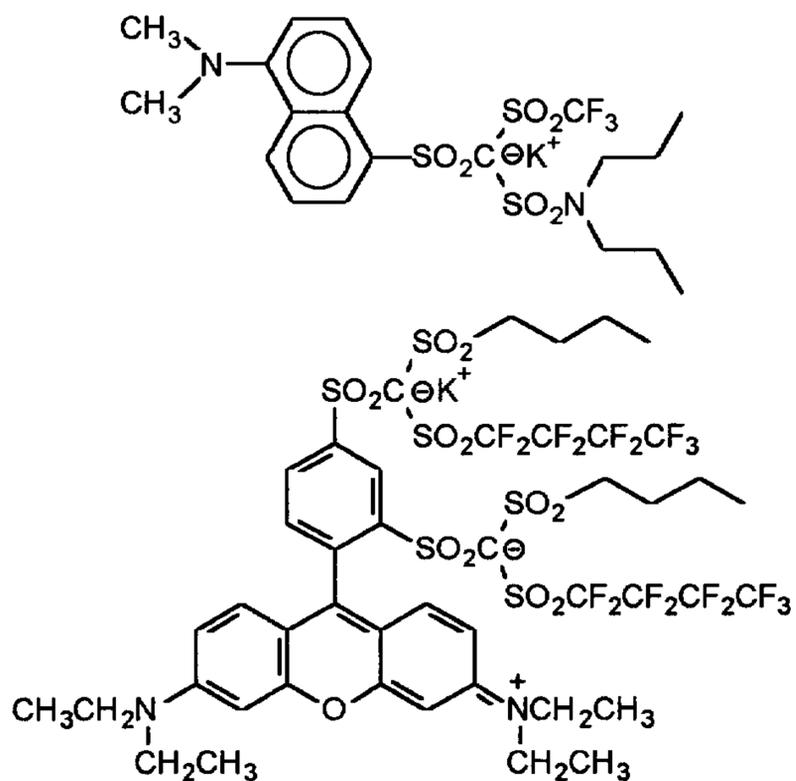
5) tensio-actifs :

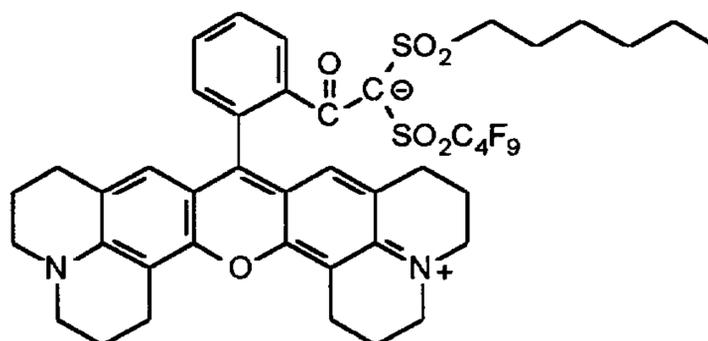


6) photoamorceurs :

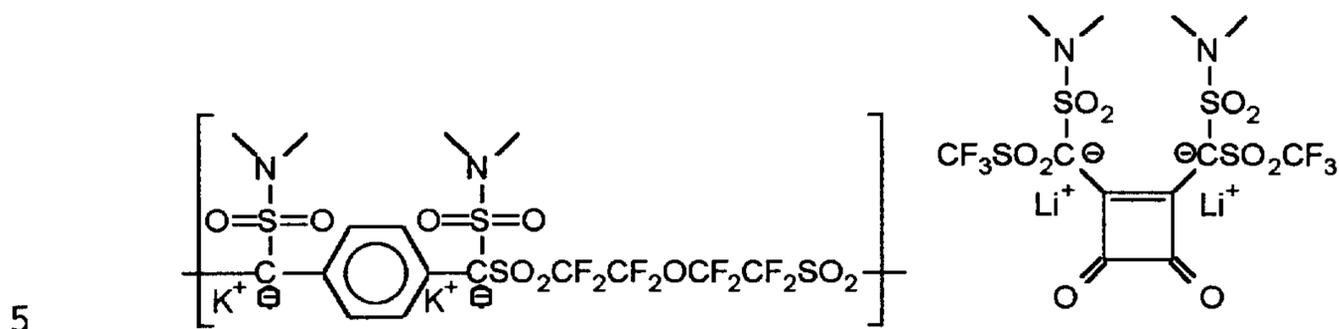


7) colorants :

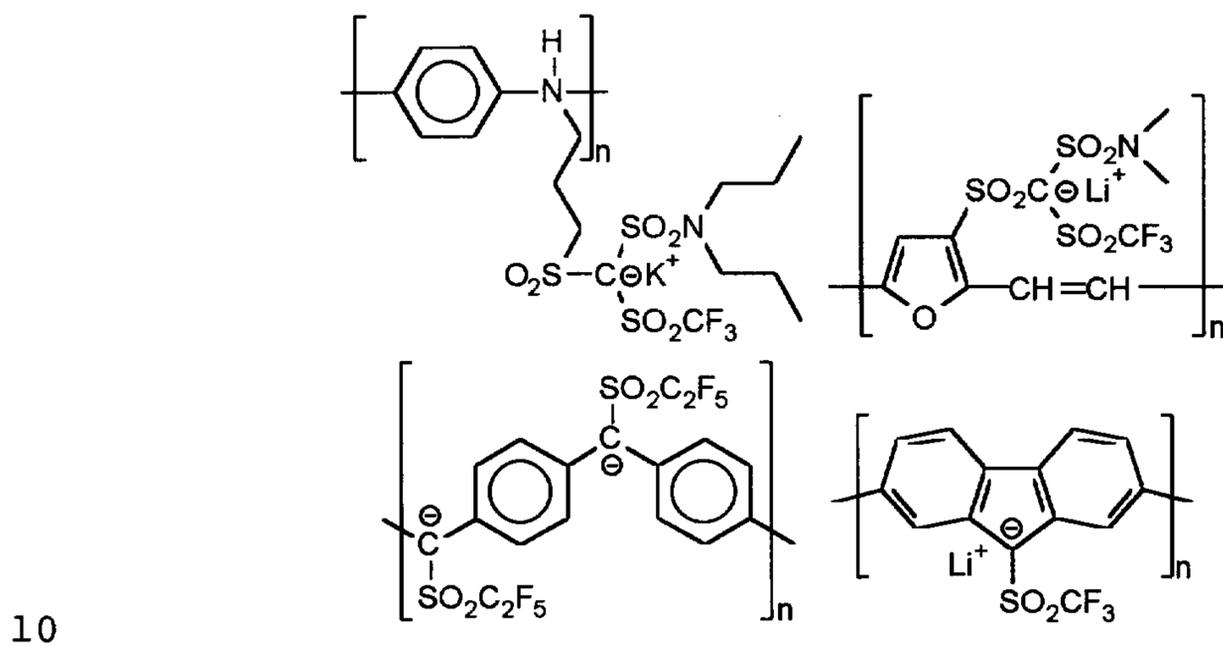




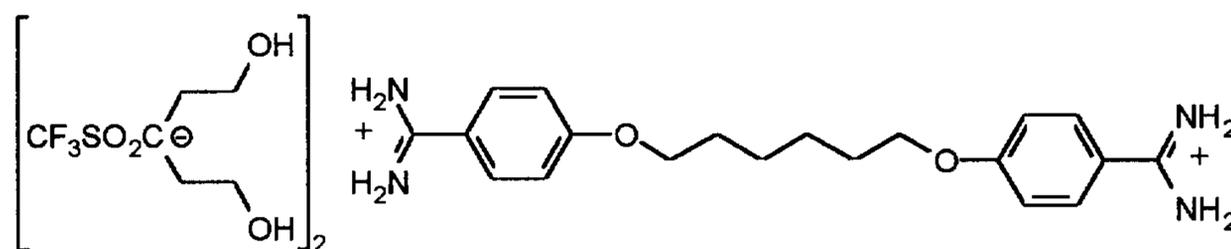
8) matériaux électroactifs :



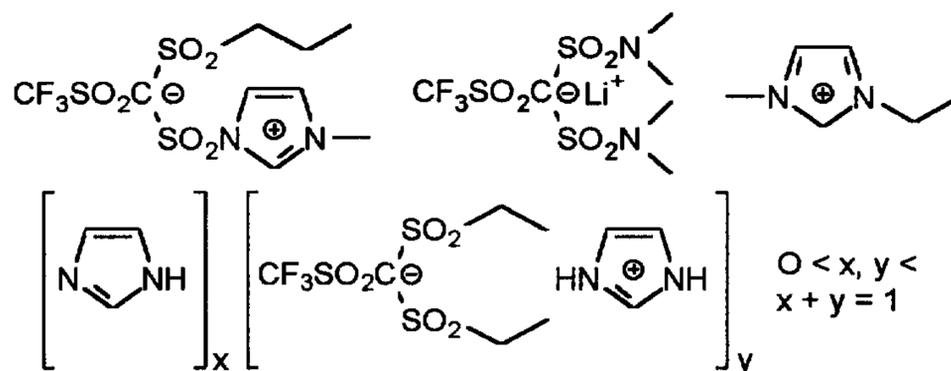
9) polymères conducteurs électroniques :



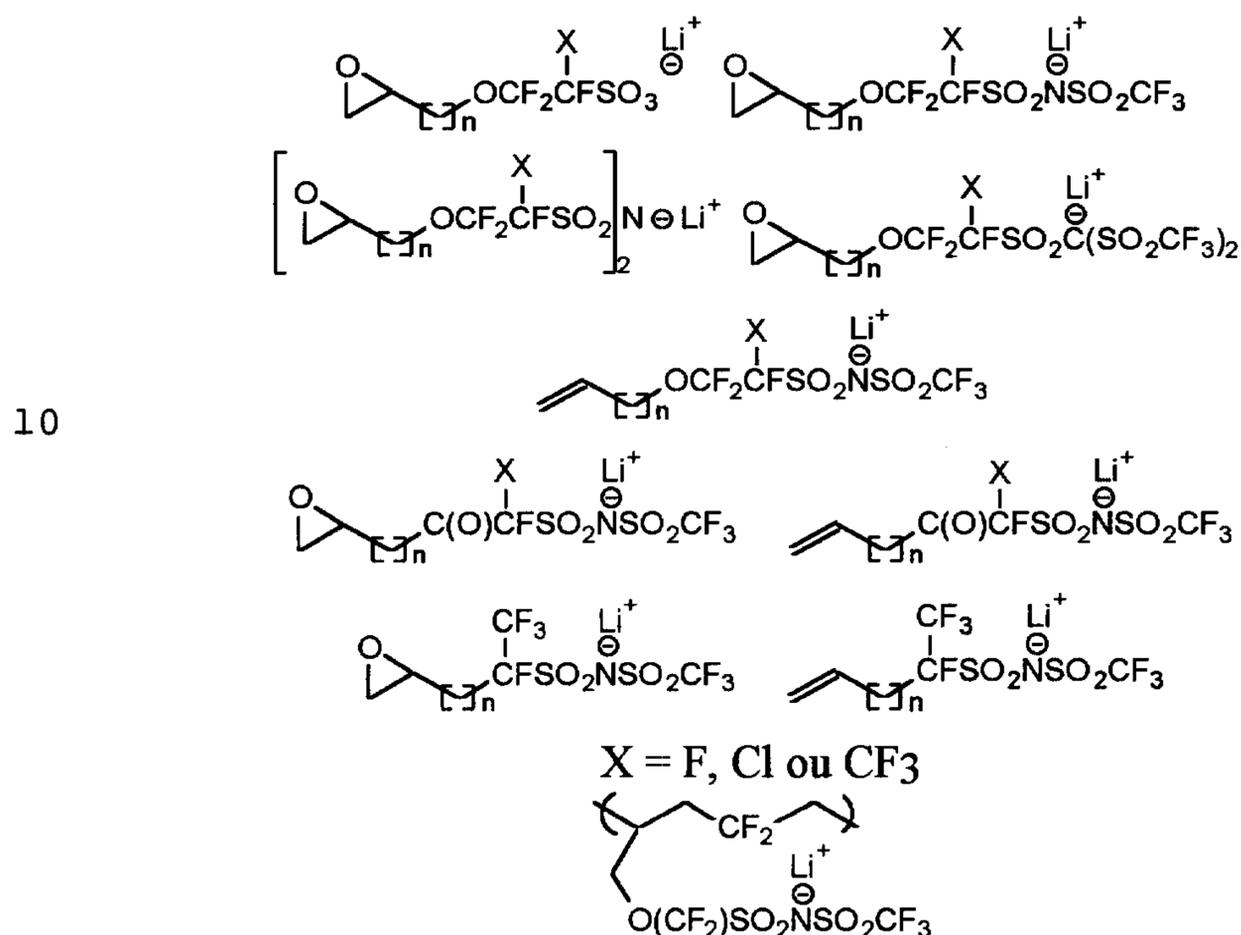
10) contre-ions :



11) sels fondus : solvants + protoniques



- 5 12) anions issus des sultones pour la réalisation de membranes pour batteries au lithium en technologie liquide, gel ou polymère.



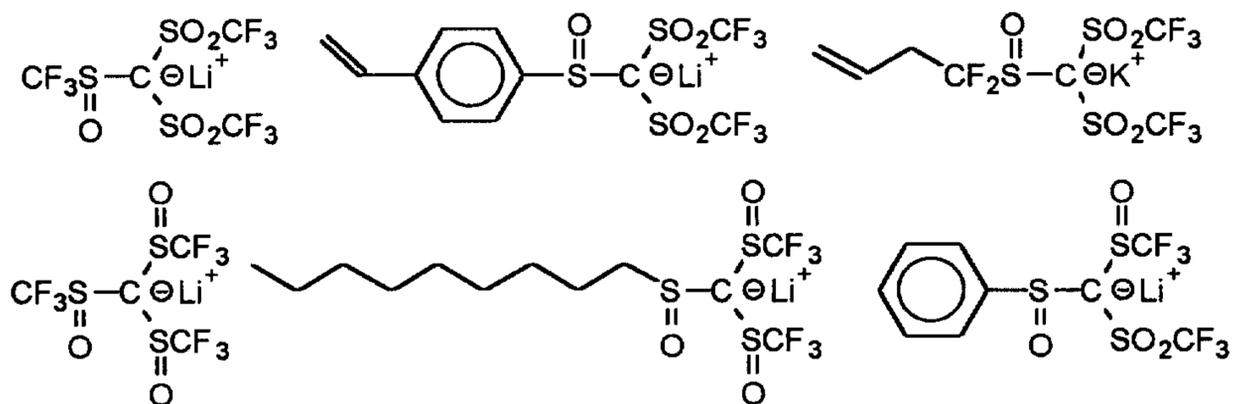
Les anions peuvent être des sulfonates, des sulfonimides, des méthanes di ou trisubstitués. Ils sont issus de la chimie des sultones halogénés (chimie du tétrafluoroéthylène). Ils comportent au moins un groupement réticulable ou condensable quelconque : une maléimide substituée ou non, un vinyléther, un propényléther, un acrylate, un méthacrylate, un allyle, un vinyle, un styrène, un époxy, un méthylstyrène, un dérivé du fluorure de vinylidène ou de l'acrylonitrile, une vinylsulfone, un dioxolane, un alcoolate, un carboxylate, une amine, un aldéhyde, un isocyanate, un halogène,...

20

Ils sont susceptibles d'homopolymériser ou copolymériser avec du fluorure de vinylidène, un acrylate, une maléimide, un allyl, de l'acrylonitrile, un vinyléther, un styrène, un époxy,... Ces polyanions sont particulièrement utiles seuls ou en mélange avec un solvant ou un sel de lithium et de potassium comme électrolyte gel ou polymère dans les batteries au lithium à anode de lithium ou utilisant une cathode insérant le lithium à bas potentiel comme les spinelles de titane ou des matériaux carbonés.

10

x=1



Revendications :

1) Composés formant des sels M^+X^- répondant à la formule générale suivante:



dans laquelle:

• M^+ représente:

le cation H^+ , un hydroxonium, un cation métallique de valence n (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sm^{2+} , Sm^{3+} , La^{3+} , Ho^{3+} , Sc^{3+} , Al^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , Eu^{3+} ,...), un onium ($R_{2-j}O^+$ (oxonium), NR_4^+ (ammonium), $RC(NH_{2-j}R_j)_2^+$ (amidinium), $C(NH_{2-j}R_j)_3^+$ (guanidinium), $R_jC_5H_6-jN^+$ (pyridinium), $R_jC_3H_5-jN_2^+$ (imidazolium), $R_jH_5-jN_2^+$ (sulfamidium), NO^+ (nitrosyle), NO_2^+ (nitronium), SR_3^+ (sulfonium), PR_4^+ (phosphonium), IR_2^+ (iodonium), $(R_jC_6H_4-j)_3C^+$ (trityle)...), ou un complexe organo-métallique cationique, ainsi que les polycations organiques ou organo-métalliques...

R_j représente de manière indépendante un radical: H, alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle, aryle, alkylaryle, alkénylaryle, cyclique, hétérocyclique..., ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales et/ou la partie aromatique par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre... ces radicaux peuvent être simple, halogéné ou perhalogéné,

j étant compris entre 1 et au maximum 5 dans les exemples cités;

• X_F représente:

-un radical perhalogéné mono ou polyvalents: alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle,

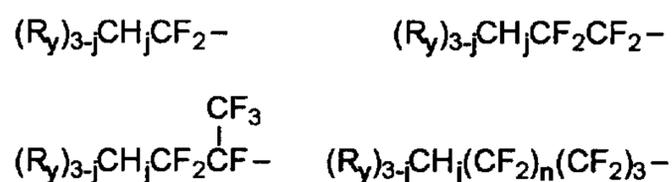
- 5 aryle, alkylaryle, arylalkyle, alkénylaryle, cyclique, hétérocyclique, ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales et/ou la partie aromatique par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre... pouvant contenir des substituants oxa, aza ou thia ,
- un radical R_xCF_2- , $R_xCF_2CF_2-$, $R_xCF_2CF(CF_3)-$, $CF_3C(R_x)F-$
- 10 R_x représentant un radical: H, alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle, aryle, alkylaryle, alkénylaryle, cyclique, hétérocyclique..., ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales et/ou la partie aromatique par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre...
- 15 ces radicaux peuvent être simples ou partiellement halogénés et par extension polyvalents par exemple $-CF_2R_xCF_2-$.
- un radical alcoxy tout ou parti substitué par des groupements perfluoré tel: CF_3CH_2O- , $(CF_3)_2CHO-$, $(CF_3)_3COH-$, $-OCH_2(CF_2)_nCH_2O-$ ($1 < n < 20$),
- 20 -un atome de fluor,
- x est égale à 1 ou 2
- 25 •Y représente:
- a) un groupement carbonyle, sulfonyle, thionyle ou phosphonyle,
- R représente alors un radical mono ou polyvalent:
- alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle, cyclique,... ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre... ces radicaux peuvent être halogénés si $x = 1$ ou si $x = 2$ lorsque R est un radical alcoxy tout ou parti substitué par des groupements perfluoré tel: CF_3CH_2O- ,
- 30
- 35

(CF₃)₂CHO-, (CF₃)₃COH-, -OCH₂(CF₂)_nCH₂O-
(1 < n < 20), CF₃O-, CF₂=CFO-,...

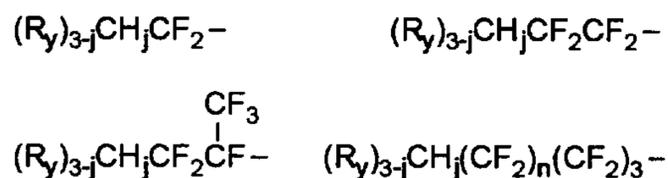
-aryle, alkylaryle, alkénylaryle, hétérocyclique,
alkylhétérocyclique, alkénylhétérocyclique... Ces
radicaux peuvent être simples ou halogénés,

-R₂N, les radicaux R étant alkyle, alkényle,
oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle,
thia-alkyle, thia-alkényle, aryle, alkylaryle,
alkénylaryle, cyclique, hétérocyclique..., ainsi que
leurs dérivés de substitution dans les chaînes
latérales et/ou la partie aromatique par des
hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le
soufre... ces radicaux peuvent être simples ou
halogénés et par extension polyvalents,

-un atome de fluor,
- des radicaux permettant d'introduire l'anion dans
une trame polymérique:



n étant compris entre 0 et 20, j étant compris entre
0 et 2, le ou les R_y représentent indépendamment
un groupement non halogénés permettant
d'homopolymériser ou de copolymériser l'anion
par divers procédés: anionique, cationique,
radicalaire, polycondensation, télomérisation,... et
contenant par exemple au moins: une maléimide
substitué ou non, un vinyléther, un propényléther,
un acrylate, un allyle, un vinyle, un styrène, un
époxy, un méthylstyrène, une vinylsulfone, un
dioxolane, un alcoolate, un carboxylate, une
amine, un aldéhyde, un isocyanate, un halogène,...
- des radicaux :



n étant compris entre 0 et 20, le ou les R_y représentent indépendamment un groupement non halogénés, j étant compris entre 0 et 2, R_y représentent un groupement non halogénés alkyle, aryle, alkylaryle,...

b) si Y ne représente rien, on dénote alors le radical R-Y par Z,

Z représente un radical électroattracteur monovalent:

-un pseudo-halogène: NO_2 , SCN , N_3 , CN , OCF_3 , $\text{OC}_n\text{F}_{2n+1}$, $\text{OC}_2\text{F}_4\text{H}$, $\text{OCF}=\text{CF}_2$, CF_3 , SCF_3 , $\text{SC}_n\text{F}_{2n+1}$, $\text{SC}_2\text{F}_4\text{H}$,...

-un radical dont le pouvoir électroattracteur défini par le paramètre de Hammett s^* est supérieur ou égale à la valeur déterminée pour le phényl soit $s^* > 0,6$,

•Q représente un radical $-\text{N}^-$ ou $-\text{C}^-$ -(Y'-R'), lorsque Q est $-\text{N}^-$, R-Y peut représenter :

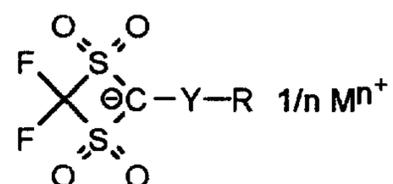
-un radical R_xCF_2- , $\text{R}_x\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $\text{R}_x\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{R}_x)\text{F}-$

R_x représentant un radical: H, alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle, aryle, alkylaryle, alkénylaryle, cyclique, hétérocyclique..., ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales et/ou la partie aromatique par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre... ces radicaux peuvent être simples ou partiellement halogénés et par extension polyvalents par exemple $-\text{CF}_2\text{R}_x\text{CF}_2-$,

•Y'-R'représente:-un radical Y-R tel que défini précédemment,
-un atome d'hydrogène.

•R-Y ou R'-Y' ou XFS(O)_x- peuvent être joint pour former un cycle quelconque.

2) Composés formant des sels M⁺X⁻ répondant à la formule générale
5 suivante:



dans laquelle:

•M⁺ représente: le cation H⁺, un hydroxonium, un cation
10 métallique de valence n (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺,
Mg²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Sn²⁺, Sm²⁺, Sm³⁺,
La³⁺, Ho³⁺, Sc³⁺, Al³⁺, Y³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺,
Eu³⁺,...), un onium (R_{2-j}O⁺ (oxonium), NR₄⁺
(ammonium), RC(NH_{2-j}R_j)₂⁺ (amidinium),
15 C(NH_{2-j}R_j)₃⁺ (guanidinium), R_jC₅H_{6-j}N⁺
(pyridinium), R_jC₃H_{5-j}N₂⁺ (imidazolium),
R_jH_{5-j}N₂⁺ (sulfamidium), NO⁺ (nitrosyle), NO₂⁺
(nitronium), SR₃⁺ (sulfonium), PR₄⁺
(phosphonium), IR₂⁺ (iodonium), (R_jC₆H_{4-j})₃C⁺
20 (trityle)...), ou un complexe organo-métallique
cationique, ainsi que les polycations organiques ou
organo-métalliques...

R_j représente de manière indépendante un radical:
25 H, alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle,
aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle,
aryle, alkylaryle, alkénylaryle, cyclique,
hétérocyclique..., ainsi que leurs dérivés de
substitution dans les chaînes latérales et/ou la
30 partie aromatique par des hétéroatomes tels que
l'azote, l'oxygène, le soufre... ces radicaux peuvent
être simple, halogéné ou perhalogéné.

j étant compris entre 1 et au maximum 5 dans les exemples cités,

•Y représente: a) un groupement carbonyle, sulfonyle, thionyle ou phosphonyle,

5

R représente alors un radical mono ou polyvalent:

-alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle, acyclique, polycyclique, cyclique,... ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales par des hétéroatomes tels que les halogènes, l'azote, l'oxygène, le soufre... ces radicaux peuvent être partiellement halogénés ou perhalogénés,

10

15

-aryle, alkylaryle, alkénylaryle, hétérocyclique, alkylhétérocyclique, alkénylhétérocyclique... ces radicaux peuvent être simples ou halogénés,

20

25

-R₂N, les radicaux R étant alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle, aryle, alkylaryle, alkénylaryle, cyclique, hétérocyclique..., ainsi que leurs dérivés de substitution dans les chaînes latérales et/ou la partie aromatique par des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre... ces radicaux peuvent être simples ou halogénés et par extension polyvalents,

30

-un atome de fluor,

b) si Y ne représente rien, on dénote alors le radical R-Y par Z,

35

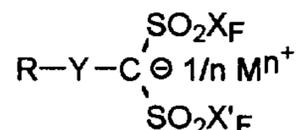
Z représente un radical électroattracteur monovalent:

5 -un pseudo-halogène: NO₂, SCN, N₃, CN, OCF₃, OC_nF_{2n+1}, OC₂F₄H, OCF=CF₂, CF₃, SCF₃, SC_nF_{2n+1}, SC₂F₄H,...

10 -un radical dont le pouvoir électroattracteur défini par le paramètre de Hammett s* est supérieur ou égale à la valeur déterminée pour le phényl soit s* > 0,6,

15 le cycle fluoré (YR = H) est avantageusement obtenu par réaction de WSO₂CF₂SO₂W, W étant un groupe partant de préférence un halogène (F) avec un magnésien RMgX ou un composé CH₂AA', A et A' étant indépendamment un cation comme un alcalin ou AA' peut aussi être un cation divalent par exemple comme le zinc.

20 3) Composés formant des sels M⁺X⁻ répondant à la formule générale suivante:



25 •M⁺ représente: le cation H⁺, un hydroxonium, un cation métallique de valence n (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Sn²⁺, Sm²⁺, Sm³⁺, La³⁺, Ho³⁺, Sc³⁺, Al³⁺, Y³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺, Eu³⁺,...), un onium (R₂-jO⁺ (oxonium), NR₄⁺ (ammonium), RC(NH₂-jR_j)₂⁺ (amidinium), C(NH₂-jR_j)₃⁺ (guanidinium), R_jC₅H₆-jN⁺ (pyridinium), R_jC₃H₅-jN₂⁺ (imidazolium), R_jH₅-jN₂⁺ (sulfamidium), NO⁺ (nitrosyle), NO₂⁺ (nitronium), SR₃⁺ (sulfonium), PR₄⁺ (phosphonium), IR₂⁺ (iodonium), (R_jC₆H₄-j)₃C⁺ (trityle...), ou un complexe organo-métallique

30

cationique, ainsi que les polycations organiques ou organo-métalliques...

5 R_j représente de manière indépendante un radical:
 H, alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle,
 aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle,
 aryle, alkylaryle, alkénylaryle, cyclique,
 hétérocyclique..., ainsi que leurs dérivés de
 10 substitution dans les chaînes latérales et/ou la
 partie aromatique par des hétéroatomes tels que
 l'azote, l'oxygène, le soufre... ces radicaux peuvent
 être simple, halogéné ou perhalogéné.

15 j étant compris entre 1 et au maximum 5 dans les
 exemples cités,

•X_F/X'_F représente: -un radical perhalogéné mono ou polyvalents:
 alkyle, alkényle, oxa-alkyle, oxa-alkényle,
 aza-alkyle, aza-alkényle, thia-alkyle, thia-alkényle,
 20 aryle, alkylaryle, alkénylaryle, cyclique,
 hétérocyclique..., ainsi que leurs dérivés de
 substitution dans les chaînes latérales et/ou la
 partie aromatique par des hétéroatomes tels que
 l'azote, l'oxygène, le soufre... pouvant contenir des
 25 substituants oxa, aza ou thia,

-un radical R_xCF₂—, R_xCF₂CF₂—,
 R_xCF₂CF(CF₃)—, CF₃C(R_x)F—
 R_x représentant un radical: H, alkyle, alkényle,
 30 oxa-alkyle, oxa-alkényle, aza-alkyle, aza-alkényle,
 thia-alkyle, thia-alkényle, aryle, alkylaryle,
 alkénylaryle, cyclique, hétérocyclique..., ainsi que
 leurs dérivés de substitution dans les chaînes
 latérales et/ou la partie aromatique par des
 35 hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre...
 ces radicaux peuvent être simples ou partiellement

halogénés halogénés et par extension polyvalents
par exemple $\text{---CF}_2\text{R}_x\text{CF}_2\text{---}$,

5 -un radical alcoxy tout ou parti substitué par des
groupements perfluoré tel: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O-}$,
 $(\text{CF}_3)_2\text{CHO-}$, $(\text{CF}_3)_3\text{COH-}$, $\text{-OCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O-}$
($1 < n < 20$),

-un atome de fluor,

10

•x est égale à 1 ou 2

•Y représente: a) un groupement carbonyle, sulfonyle, thionyle
ou phosphonyle,

15

R représente alors un radical mono ou polyvalent
permettant d'introduire l'anion dans une trame
polymérique ou possédant des propriétés
tensioactives marquées.

20

4) Composé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que R, R'
et/ou XF comporte au moins une insaturation éthylénique et/ou un
groupe condensable et/ou un groupe dissociable.

25

5) Ccomposé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que R, R'
et/ou XF représente un groupe mésomorphe ou un groupe chromophore
ou un polymère conducteur électronique autodopé ou un alcoxysilane
hydrolysable.

30

6) Composé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que R, R'
et/ou XF constitue une chaîne polymérique portant des greffons
comportant un groupe carbonyle, un groupe sulfonyle, un groupe
thionyle, ou un groupe phosphonyle.

35

7) Composé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que R, R'
et/ou XF comporte un piège à radicaux libres tel qu'un phénol encombré,

ou une quinone ; ou un dipole dissociant tel qu'une amide ou un nitrile ;
ou un couple rédox tel qu'un disulfure, un thioamide, un ferrocène, une
phéno-thiazine, un groupe bis(dialkylaminoaryle), un nitroxyde, un
imide aromatique ; ou un ligand complexant ; ou un zwitterion.

5

8) Composé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que R, R'
et/ou XF représente un acide aminé, ou un polypeptide optiquement ou
biologiquement actif.

10

9) Composé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que R, R'
et/ou XF est un groupement chiral.

15

10) Composé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que par
un choix judicieux de R, R' et/ou XF, en particulier en introduisant des
chaînes alkyles suffisamment longues, le nombre de transport de l'anion
diminue par effet miscellaire

20

11) Composé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que R, R'
et/ou XF contient une fonction organique simple: alcoolate, carboxylate,
amine, aldéhyde,....

25

12) Composé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que R, R'
et/ou XF contient une fonction carboxylate salifié permettant d'obtenir
un effet miscellaire entraînant une diminution du nombre de transport de
l'anion dans un milieu électrolytique.

30

13) Composé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le sel
 M^+ est un colorant cationique.

14) Composé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le sel
 M^+ est la forme dopée d'un polymère à conduction électronique.

35

15) Composé suivant les revendications 5 et 14 caractérisé en ce que le
polymère à conduction électronique est utilisé pour: protection des
collecteurs de courant, électrode de batterie, matériaux électrochromes,
protection anticorrosion, collecteur souple de courant, contacteur, circuit

électrique sérigraphié, les résines de litographie, les systèmes de iontophorèse,...

5 16) Composé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le sel a des propriétés tensio-actives.

10 17) Composé suivant la revendication 16 caractérisé en ce que ces propriétés tensio-actives sont mises à profit pour les dépôts par voie électrolytique, les agents de brillantage, comme additif anticorrosion dans les dispositifs électrochimiques comme par exemple les batteries au lithium ou les batteries alcalines, ... comme additif pour le laminage du lithium, extrusion de matrice polymère les contenants, ... comme agents hydrophobe, comme agents oléophobes, ...

15 18) Composé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le sel M^+ est un proton ou un cation métallique apte à catalyser certaines réactions de chimie organique tel: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sm^{2+} , Sm^{3+} , La^{3+} , Ho^{3+} , Sc^{3+} , Al^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , Eu^{3+} , ...

20 19) Composé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la réaction catalysé est par exemple: acylation, condensation aldolique, addition de Michael, Diels-Alder, allylation, couplage pinacolique, glycosylation, ouverture de cycle, chimie des énolates et des esters
25 insaturés

20) Composé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le sel M^+ est un hétérocycle cationique à caractère aromatique, comportant au moins un atome d'azote alkylé dans le cycle et de préférence des
30 N,N'-dialkylimidazolium substitués ou non sur les atomes de carbone présent dans le cycle, des N,N'-dialkyltriazolium substitués ou non sur les atomes de carbone présent dans le cycle, des N-alkyl-pyridinium substitués ou non sur les atomes de carbone présent dans le cycle, des N-alkyl-diméthylamino-pyridinium substitués ou non sur les atomes de
35 carbone dans le cycle.

21) Composé suivant la revendication 20 caractérisé en ce qu'au dessus de son point de fusion le sel MX est un solvant permettant de dissoudre des sels ou des polymères et permettant d'effectuer des réactions chimiques, photochimiques, électrochimiques, photoélectrochimiques...

5

22) Solvant suivant les revendications 20 et 21 caractérisé en ce qu'il permet de dissoudre au moins un sel d'anions délocalisés de la présente invention, de la famille des sulfonates (tels $F(CF_2)_nSO_3^-$), des sulfonimides (tels $F(CF_2)_nSO_2N^-SO_2(CF_2)_nF$, $F(CF_2)_nSO_2N^-SO_2N(CH_3)_2$), des méthides (tels $F(CF_2)_nSO_2CR^-SO_2(CF_2)_nF$, R étant H ou $SO_2(CF_2)_nF$ ou $SO_2N(CH_3)_2$), des hétérocycles à caractères aromatiques, des malononitriles (tels $F(CF_2)_nSO_2C(CN)^-$ ou $(Me)_2NSO_2C(CN)^-$), des acides barbituriques, des acides de Meldrum's, (n étant compris entre 0 et 10).

10

15

23) Solvant suivant les revendications 20 à 22 caractérisé en ce qu'il est mélangé avec un polymère comportant au moins une fonction polaire comme le polyméthylméthacrylate, le polyacrylonitrile, le polyfluorure de vinylidène,...

20

24) Solvant suivant les revendications 20 à 23 caractérisé en ce qu'il est utilisé dans une batterie au lithium de technologie polymère, gel ou liquide, utilisant une cathode d'un métal alcalin et de préférence le lithium ou une cathode permettant d'insérer le lithium à bas potentiel comme les spinelles de titane ou le carbone.

25

25) Composé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le cation est H^+ .

30

26) Composé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le cation est tel que le sel obtenu est "activable" par une source d'énergie adéquate.

35

27) Composé suivant la revendication 26 caractérisé en ce que le cation est un pyridinium, un ammonium... permettant de libérer l'acide HX sous l'effet de la chaleur.

- 28) Composé suivant la revendication 26 caractérisé en ce que le cation est un onium: iodonium, sulfonium, phosphonium..., ou un organo-métallique permettant de libérer l'acide HX sous l'effet d'un rayonnement actinique.
5
- 29) Composé suivant la revendication 28 caractérisé en ce que les radiations actiniques sont la lumière UV ou visible, les rayons g , les faisceaux d'électrons.
10
- 30) Matériau suivant les revendications 28 à 29 caractérisé en ce que le cation M^+ est un groupe iodonium substitué ou non, sulfonium substitué ou non, acylsulfonium substitué ou non, arèneferrocénium substitué ou non, phénacyl-dialkyl sulfonium substitué ou non, arène-ferrocénium substitué ou non, ledit cation faisant éventuellement partie d'une chaîne polymère.
15
- 31) Composé suivant les revendications 28 à 29 caractérisé en ce que le sel M^+X^- est un zwitterion.
20
- 32) Composé suivant la revendication 25 caractérisé en ce que l'acide libre est capable d'initier la polymérisation par voie cationique de monomères riches en électrons, la réaction de réticulation cationique, ainsi que les réactions d'amplification chimique de photoresists pour la microlithographie.
25
- 33) Composé suivant les revendications 26 à 30 caractérisé en ce que l'acide libéré par une source d'énergie appropriée est capable d'initier la polymérisation par voie cationique de monomères riches en électrons, la réaction de réticulation cationique, ainsi que les réactions d'amplification chimique de photoresists pour la microlithographie.
30
- 34) Composé suivant les revendications 32 et 33 caractérisé en ce que les monomères sont des époxydes, des éthers cycliques, des esters cycliques, des carbonates cycliques, des éthers vinyliques, des
35

propènyléthers vinyliques, des aziridines, des vinylamides, l'isobutylène, l'indène, l'acénaphène, l' α -méthylstyrène, le styrène...

5 35) Composé suivant les revendications 28 à 34 caractérisés en ce qu'ils sont utilisés en présence de photosensibilisateurs.

10 36) Composé suivant la revendication 35 caractérisé en ce que les photosensibilisateurs sont choisis parmi l'anthracène, le diphenyl-9,10-anthracène, le pérylène, la phénotiazine, le tétracène, la xanthone, la thioxanthone, l'isopropylthioxantone, l'acétophénone, la benzophénone et leurs dérivés, en particulier de substitution par des dérivés alkylés, oxa- ou aza-alkyle.

15 37) Composé suivant la revendication 28 caractérisé en ce que le cation est une molécule organique incorporant un groupement Azobis: 2,2'[Azobis(2-2'-imidazolin-2-yl)propane]·2HX, 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)·2HX... permettant de libérer des radicaux sous l'effet de la chaleur.

20 38) Composé suivant la revendication 37 caractérisé en ce que sous l'effet de la chaleur les sels sont capables d'amorcer la polymérisation par voie radicalaire de monomères vinyliques.

25 39) Composé suivant la revendication 38 caractérisé en ce que les monomères sont l'acrylamide, l'acide acrylique, l'acrylate de butyle, le styrène, le chloroformate de vinyle, le carbonate de vinylidène,...

30 40) Composition destinée à la polymérisation des époxydes, des éthers vinyliques, des propènyléthers vinyliques contenant les matériaux selon les revendications 25 à 36 seuls ou en mélange, additionés ou non d'un photosensibilisateur selon la revendication x10, en solution dans un solvant inerte tel le carbonate de propylène, la γ -butyrolactone, la N-méthylpyrrolidone, les éther-esters et éther-alcools des mono-, di-, tri-éthylène et propylène glycols, les plastifiants tels que les esters de 35 l'acide phtalique ou de l'acide citrique.

41) Composition destinée à la polymérisation des époxydes, des éthers vinyliques et des propénylethers vinyliques contenant les matériaux selon les revendications 25 à 36 seuls ou en mélange, additionés ou non d'un photosensibilisateur selon la revendication 33, en solution dans un solvant actif en polymérisation cationique ou radicalaire choisis parmi les mono- et di- éthers vinyliques des mono-, di-, tri-, tétra- éthylène et propylène et butylene glycols, l'éther trivinylique du triméthylol propane, l'éther divinyle de diméthanol-cyclohexane, la N-méthylpyrrolidone, le 2-propénylether du carbonate de propylène (PEPC).

42) Composition destinée à la polymérisation des mélanges de monomères ou à la réticulation de prépolymères contenant a la fois des fonctions actives en polymérisation cationique et des fonctions actives en polymérisation radicalaire, contenant les matériaux selon les revendications 25 à 36 seuls ou en mélange, additionés ou non d'un photosensibilisateur selon la revendication 35 et d'un amorceur de polymérisation radicalaire.

43) Composition destinée à la polymérisation des mélanges de monomères ou à la réticulation de prépolymères contenant a la fois des fonctions actives en polymérisation cationique et des fonctions actives en polymérisation radicalaire selon la revendication 42 caractérisée en ce que les deux polymérisations sont amorcées simultanément par action de radiations actiniques.

44) Composition destinée à la polymérisation des mélanges de monomères ou à la réticulation de prépolymères contenant à la fois des fonctions actives en polymérisation cationique et des fonctions actives en polymérisation radicalaire selon la revendication 42 caractérisée en ce que les deux polymérisations sont amorcées d'une manière séquentielle en deux étapes pour contrôler les propriétés mécaniques, l'adhésion solubilité ou le degré de réticulation lors de la mise en forme des matériaux macromoléculaires résultants.

45) Composition destinée à la polymérisation des mélanges de monomères ou à la réticulation de prépolymères contenant à la fois des fonctions actives en polymérisation cationique et des fonctions actives en polymérisation radicalaire selon la revendication 42 caractérisée en ce que la polymérisation radicalaire est amorcée thermiquement et la polymérisation cationique par des radiations actiniques.

46) Composition destinée à la polymérisation des mélanges de monomères ou à la réticulation de prépolymères contenant à la fois des fonctions actives en polymérisation cationique et des fonctions actives en polymérisation radicalaire selon la revendication 44 caractérisée en ce que la polymérisation radicalaire est amorcée par des radiations actiniques inactives sur les amorceurs de l'invention suivie par une irradiation initiant la polymérisation cationique.

47) Composé suivant les revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le cation M^+ est la forme protonée d'une base neutre amphotère désignée par B et donc tel que $M^+ = BH^+$, capable de céder un premier proton pour donner la base neutre B, de céder un second proton pour former l'anion de cette base désigné par B^- et également tel que le pK_a correspondant à l'équilibre acide-base BH^+/B ($pK_a(BH^+/B)$) soit inférieur au pK_a de l'équilibre B/B^- ($pK_a(B/B^-)$).

48) Composé suivant la revendication 47 caractérisé en ce que le pK_a de l'acide H^+X^- ($pK_a(HX/X^-)$) est inférieur à celui de la base neutre amphotère B de préférence d'au moins deux unités pK_a afin de permettre la protonation de la base par l'acide H^+X^- pour donner le sel $(BH^+)X^-$.

49) Composé suivant la revendication 47 caractérisé en ce que la base neutre amphotère B est préférentiellement mais sans se limiter à ses seuls exemples: une amine, une amide, une urée, une sulfonamide, une sulfamide, la guanidine..., un azole: pyrrole, imidazole, pyrazole, triazole, tétrazole... une diazine: l'adénine, la guanine, la cytosine..., substituée ou non.

- 50) Composé suivant les revendications 47 à 49 caractérisé en ce que l'on réalise un mélange binaire du sel $(BH^+)X^-$ et de la base neutre amphotère B.
- 5 51) Composé suivant la revendication 49 caractérisé en ce que le diagramme de phase du mélange binaire présente au moins un point eutectique dont le point de fusion est inférieur à la température de fusion de la base B et inférieur à la température de fusion du sel $(BH^+)X^-$.
- 10 52) Composé suivant les revendications 47 à 49 caractérisé en ce que l'on réalise un mélange binaire du sel $(BH^+)X^-$ et de l'acide H^+X^- .
- 15 53) Composé suivant la revendication 52 caractérisé en ce que le diagramme de phase du mélange binaire présente au moins un point eutectique dont le point de fusion est inférieur à la température de fusion de la base B et inférieur à la température de fusion de l'acide H^+X^- .
- 20 54) Composé suivant les revendications 50 à 53 caractérisé en ce qu'au-dessus de sa température de fusion, le sel fondu obtenu par fusion du mélange est un conducteur protonique anhydre.
- 25 55) Composé suivant les revendications 47 à 54 caractérisé en ce que l'acide H^+X^- et/ou la base B peuvent être portés par une trame polymérique.
- 30 56) Composé suivant les revendications 47 à 55 caractérisé en ce que l'on réalise un quelconque mélange de une ou plusieurs bases B, de un ou plusieurs acides HX.
- 35 57) Composé suivant les revendications 47 à 56 caractérisé en ce que l'on réalise un mélange de ce matériau ou de plusieurs matériaux de cette famille avec une matrice polymère.
- 58) Composé suivant les revendications 47 à 57 caractérisé en ce qu'au-dessus de son point de fusion le sel MX est un solvant pour effectuer des

réactions chimiques, photochimiques, électrochimiques, photoélectrochimiques...

59) Matériau suivant les revendications 47 à 58 caractérisé en ce qu'au
5 dessus de son point de fusion le sel MX est un solvant pour effectuer des réactions chimiques, photochimiques, électrochimiques, photoélectrochimiques...

60) Matériau suivant les revendications 47 à 59 caractérisé en ce qu'il
10 présente des propriétés piézoélectriques.

61) Matériau suivant les revendications 47 à 59 caractérisé en ce qu'il dissout des anions ou des cations quelconques.

15 62) Matériau suivant les revendications 1 à 61 caractérisé en ce que l'on réalise des solutions électrolytiques protiques ou aprotiques, ces électrolytes, mono ou polyphasiques, peuvent se présenter par un choix approprié du soluté (solide, liquide, sel fondu, verre, polymère,...), sous forme de liquides, de sels fondus, de verres, de gels ou de polymères ;
20 on considérera de la même façon les solutions électrolytiques obtenues par un quelconque mélange d'un ou plusieurs de ces sels et/ou de ces solutés cette description inclut par extension les électrolytes composites obtenus par l'incorporation de charges minérales (silice, alumine,...) ou organiques servant de renfort et/ou possédant des propriétés spécifiques,
25 par exemple par dispersion d'un électrolyte vitreux (Ormolytes,...) ou minérale (Li₃N,...).

63) Matériau suivant les revendications 1 à 62 telle que si il possède des propriétés électroactives celles-ci sont mises à profit pour catalyser les
30 réactions rédox de matériaux minéraux ou organiques électroactifs et plus particulièrement dans les électrodes de générateurs électrochimiques ou les systèmes électrochromes.

64) Matériau suivant l revendication 63 telle que si le matériau est libre
35 de se déplacer dans l'électrolyte, il joue le rôle de navette rédox permettant de protéger un générateur électrochimique d'une surcharge ou

d'une surdécharge, ou il permet de réaliser des systèmes électrochromes à colorants.

5 65) Applications des matériaux suivant les revendications 1 à 64 à la chimie organique ou minérale, la physico-chimie, l'électrochimie, la photochimie, la photoélectrochimie, la catalyse, à l'électrodéposition, à l'optique non-linéaire, à la chimie des colorants, aux polymères à conduction électronique, à la mise en œuvre des polymères, au laminage des métaux, à la pharmacie....