

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6533302号
(P6533302)

(45) 発行日 令和1年6月19日 (2019.6.19)

(24) 登録日 令和1年5月31日 (2019.5.31)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 4/60 (2006.01)

HO 1 M 4/60

HO 1 M 4/04 (2006.01)

HO 1 M 4/04

A

HO 1 G 11/30 (2013.01)

HO 1 G 11/30

CO 8 F 12/34 (2006.01)

CO 8 F 12/34

CO 8 F 12/22 (2006.01)

CO 8 F 12/22

請求項の数 11 (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-556813 (P2017-556813)
 (86) (22) 出願日 平成28年8月8日 (2016.8.8)
 (65) 公表番号 特表2018-522952 (P2018-522952A)
 (43) 公表日 平成30年8月16日 (2018.8.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/068865
 (87) 国際公開番号 W02017/032583
 (87) 国際公開日 平成29年3月2日 (2017.3.2)
 審査請求日 平成29年10月30日 (2017.10.30)
 (31) 優先権主張番号 15182449.7
 (32) 優先日 平成27年8月26日 (2015.8.26)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 501073862
 エボニック デグサ ゲーエムベーハー
 Evonik Degussa GmbH
 ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ
 ウザー シュトラッセ 1-11
 Rellinghauser Stras
 se 1-11, D-45128 Es
 sen, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100098501
 弁理士 森田 拓
 (74) 代理人 100116403
 弁理士 前川 純一

最終頁に続く

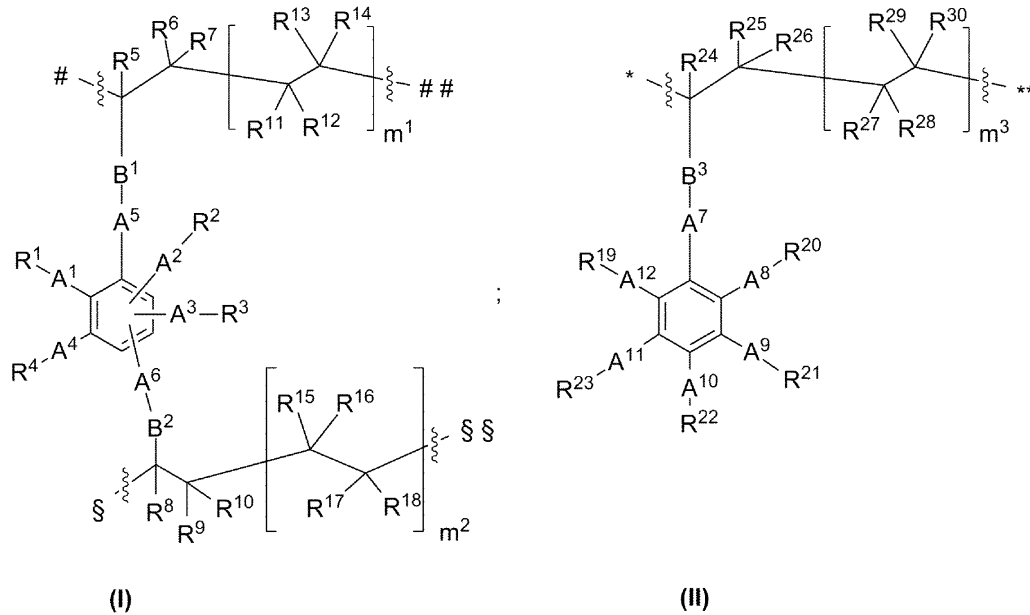
(54) 【発明の名称】 電荷貯蔵体としての特定のポリマーの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

n^1 回相互に連結した化学構造 (I) の繰り返し単位、または n^2 回相互に連結した化学
 構造 (II) の繰り返し単位：

【化 1】



10

を有するポリマーであって、

20

ここで、 n^1 および n^2 は、それぞれ相互に独立して、 ≥ 4 の整数であり、

ここで、 m^1 、 m^2 、 m^3 は、それぞれ相互に独立して、 ≥ 0 の整数であり、

ここで、化学構造 (I) の繰り返し単位は、ポリマー内で同じであるか、または少なくとも部分的に相互に異なっており、

ここで、化学構造 (I I) の繰り返し単位は、ポリマー内で同じであるか、または少なくとも部分的に相互に異なっており、

ここで、化学構造 (I) の繰り返し単位はポリマー内で、「##」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「#」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、かつ「§ §」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「§」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されており、

30

ここで、化学構造 (I I) の繰り返し単位はポリマー内で、「*」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「**」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されており、

ここで、基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、それぞれ相互に独立して、

水素、(ヘテロ)芳香族基、

ニトロ基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、ハロゲンから選択される少なくとも1つの基によって任意で置換された、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基を任意で有する、脂肪族基、

40

からなる群から選択されており、
ここで、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 のうち少なくとも2つは、それぞれ酸素原子または硫黄原子を表し、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 の残りは、それぞれ直接結合を表し、

ここで、 A^7 、 A^8 、 A^9 、 A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} のうち少なくとも2つは、それぞれ酸素原子または硫黄原子を表し、 A^7 、 A^8 、 A^9 、 A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} の残りは、それぞれ直接結合を表し、

ここで基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 の互いにオルト位にある少なくとも2つの基、および/または基 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} の互いにオルト位にある少なくとも2つの基はそれ

50

それぞれ、少なくとも1つの（ヘテロ）芳香族環によって、またはニトロ基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、ハロゲン、アルキル基から選択される少なくとも1つの基によって任意で置換された、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基を任意で有する脂肪族環によって、架橋されていてよく、

ここで、 A^1 が直接結合である場合の基 R^1 、 A^2 が直接結合である場合の基 R^2 、 A^3 が直接結合である場合の基 R^3 、 A^4 が直接結合である場合の基 R^4 、 A^{12} が直接結合である場合の基 R^{19} 、 A^8 が直接結合である場合の基 R^{20} 、 A^9 が直接結合である場合の基 R^{21} 、 A^{10} が直接結合である場合の基 R^{22} 、 A^{11} が直接結合である場合の基 R^{23} 、ならびに基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} はそれぞれまた、

ニトロ基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{COOR}^{36}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^{37}$ 、 $-\text{NR}^{38}\text{R}^{39}$

から成る群から選択されていてよく、ここで R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} は、それぞれ相互に独立して、水素、（ヘテロ）芳香族基、ならびにニトロ基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、ハロゲンから選択される少なくとも1つの基によって任意で置換された、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基を任意で有する、脂肪族基から成る群から選択されていてよく、

ここで基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、相互に独立して、式 $-\text{O}-\text{R}^{40}$ の基であってもよく、ここで R^{40} は、ニトロ基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、ハロゲンから選択される少なくとも1つの基によって任意で置換された、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基を任意で有する、脂肪族基であり、

ここで B^1 、 B^2 、 B^3 は、それぞれ相互に独立して、

$\&-(\text{CH}_2)_{p1}-\&\&$ 、ここで $p1$ は、1～4の整数であり、ここで少なくとも1個の $-\text{CH}_2-$ 基はまた、 $-\text{C}(=\text{O})-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-(\text{CH}_2)_{r1}-\text{B}^5-(\text{CH}_2)_{r2}-\&\&$ 、ここで B^5 は、（ヘテロ）芳香族の二価の6員環、3員環または5員環であり、 $r1$ 、 $r2$ は、それぞれ0または1であり、ここで $r1+r2 \leq 1$ であり、

$\&-(\text{CH}_2)_{q1}-\text{B}^6-(\text{CH}_2)_{q2}-\&\&$ 、ここで $B^6=\text{O}$ 、 S 、 NH であり、 $q1=0$ 、1、2であり、 $q2=1$ 、2、3であり、ここで $q1+q2 \leq 3$ であり、ここで $-\text{CH}_2-$ 基はまた、 $-\text{C}(=\text{O})-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\&\&$

から成る群から選択されており、

ここで、 A^5 が直接結合である場合の B^1 、 A^6 が直接結合である場合の B^2 、 A^7 が直接結合である場合の B^3 は、それぞれ相互に独立してまた、

$\&-(\text{CH}_2)_5-\&\&$ 、ここで少なくとも1個の $-\text{CH}_2-$ 基はまた、 $-\text{C}(=\text{O})-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-(\text{CH}_2)_{v1}-\text{B}^7-(\text{CH}_2)_{v2}-\&\&$ 、ここで、 $B^7=\text{O}$ 、 S 、 NH であり、 $v1=0$ 、1、2、3であり、 $v2=1$ 、2、3、4であり、ここで $v1+v2=4$ であり、ここで $-\text{CH}_2-$ 基はまた、 $-\text{C}(=\text{O})-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-(\text{CH}_2)_{t1}-\text{B}^8-(\text{CH}_2)_{t2}-\&\&$ 、ここで B^8 は、（ヘテロ）芳香族の二価の3員環、5員環または6員環であり、 $t1$ 、 $t2$ はそれぞれ、0、1または2であり、 $t1+t2 \leq 2$ であり、

$\&-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\&\&$ 、 $\&-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\&\&$ 、 $\&-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\&\&$ 、 $\&-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\&\&$ 、 $\&-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\&\&$ 、

から成る群から選択されていてよく、

ここで、 A^5 がOまたはSである場合の B^1 、 A^6 がOまたはSである場合の B^2 、 A^7 がOまたはSである場合の B^3 はそれぞれまた、直接結合であってよく、

ここで基 B^1 、 B^2 、 B^3 において、炭素原子または窒素原子に結合された水素原子の少なくとも1個は、ハロゲン原子またはアルキル基によって置換されていてよく、

ここで「&&」は、 B^1 については A^5 に対する結合を言い、 B^2 については A^6 に対する結合を言い、 B^3 については A^7 に対する結合を言い、

ここで「&」は、 B^1 については R^5 に対する結合を言い、 B^2 については R^8 に対する結合を言い、 B^3 については R^{24} に対する結合を言う、

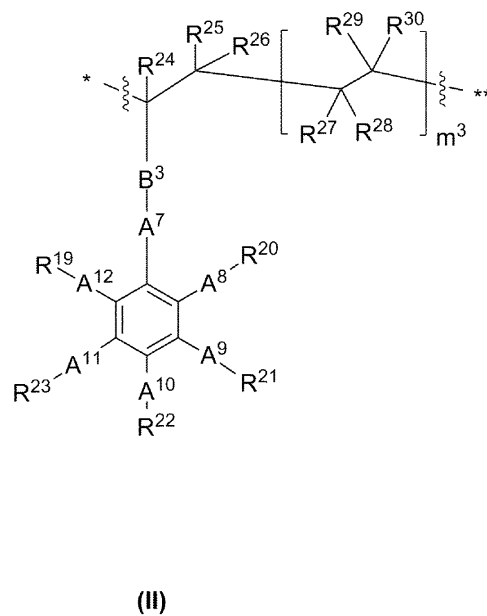
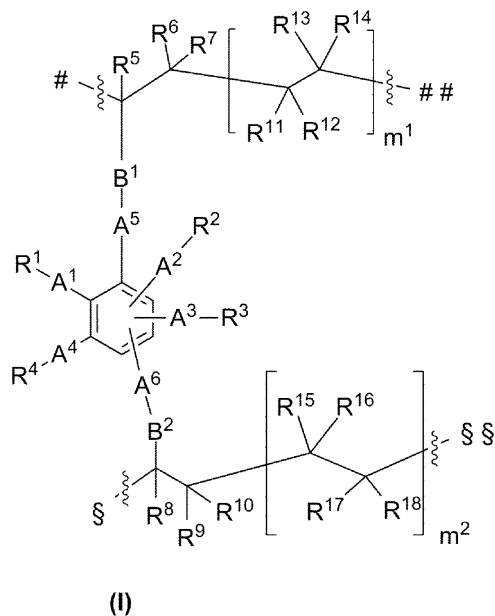
前記ポリマーを含む、電荷貯蔵体のためのレドックス活性電極材料。

10

【請求項2】

n^1 回相互に連結した化学構造 (I) の繰り返し単位、または n^2 回相互に連結した化学構造 (II) の繰り返し単位：

【化2】



20

30

を有するポリマーであって、

ここで、 n^1 および n^2 は、それぞれ相互に独立して、 ≥ 4 の整数であり、

ここで、 m^1 、 m^2 、 m^3 は、それぞれ相互に独立して、 ≥ 0 の整数であり、

ここで、化学構造 (I) の繰り返し単位は、ポリマー内で同じであるか、または少なくとも部分的に相互に異なっており、

ここで、化学構造 (II) の繰り返し単位は、ポリマー内で同じであるか、または少なくとも部分的に相互に異なっており、

ここで、化学構造 (I) の繰り返し単位はポリマー内で、「##」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「#」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、かつ「§§」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「§」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されており、

40

ここで、化学構造 (II) の繰り返し単位はポリマー内で、「*」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「**」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されており、

ここで、基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、それぞれ相互に独立して、

水素、フェニル、ベンジル、

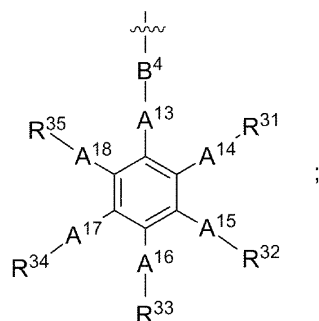
50

ニトロ基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、ハロゲンから選択される少なくとも1つの基によって任意で置換された、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基を任意で有する、脂肪族基、

から成る群から選択されており、

ここで基 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{17} は、それぞれ相互に独立して、一般構造 (III) の基：

【化 3】



(III)

であってもよく、

ここで基 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} は、相互に独立して、 R^1 について記載した意味を有し、

ここで、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 のうち少なくとも2つは、それぞれ酸素原子または硫黄原子を表し、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 の残りは、それぞれ直接結合を表し、

ここで、 A^7 、 A^8 、 A^9 、 A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} のうち少なくとも2つは、それぞれ酸素原子または硫黄原子を表し、 A^7 、 A^8 、 A^9 、 A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} の残りは、それぞれ直接結合を表し、

ここで、 A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} 、 A^{16} 、 A^{17} 、 A^{18} のうち少なくとも2つは、それぞれ酸素原子または硫黄原子を表し、 A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} 、 A^{16} 、 A^{17} 、 A^{18} の残りは、それぞれ直接結合を表し、

ここで基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 の互いにオルト位にある少なくとも2つの基、および／または基 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} の互いにオルト位にある少なくとも2つの基、および／または基 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} の互いにオルト位にある少なくとも2つの基はそれぞれまた、少なくとも1つの（ヘテロ）芳香族環によって、またはニトロ基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、ハロゲン、アルキル基から選択される少なくとも1つの基によって任意で置換された、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基を任意で有する脂肪族環によって、架橋されていてよく、

ここで、 A^1 が直接結合である場合の基 R^1 、 A^2 が直接結合である場合の基 R^2 、 A^3 が直接結合である場合の基 R^3 、 A^4 が直接結合である場合の基 R^4 、 A^{12} が直接結合である場合の基 R^{19} 、 A^8 が直接結合である場合の基 R^{20} 、 A^9 が直接結合である場合の基 R^{21} 、 A^{10} が直接結合である場合の基 R^{22} 、 A^{11} が直接結合である場合の基 R^{23} 、 A^{14} が直接結合である場合の基 R^{31} 、 A^{15} が直接結合である場合の基 R^{32} 、 A^{16} が直接結合である場合の基 R^{33} 、 A^{17} が直接結合である場合の基 R^{34} 、 A^{18} が直接結合である場合の基 R^{35} 、ならびに基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} はそれぞれまた、

ニトロ基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{COOR}^{36}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}$

10

20

30

40

50

³⁷、 $-\text{NR}^{38}\text{R}^{39}$

から成る群から選択されていてよく、ここで R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} は、それぞれ相互に独立して、水素、(ヘテロ)芳香族基、ならびにニトロ基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、ハロゲンから選択される少なくとも1つの基によって任意で置換された、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基を任意で有する、脂肪族基から成る群から選択されていてよく、

ここで基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、相互に独立して、式 $-\text{O}-\text{R}^{40}$ の基であってもよく、ここで R^{40} は、ニトロ基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、ハロゲンから選択される少なくとも1つの基によって任意で置換された、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基を任意で有する、脂肪族基であり、

ここで B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 は、それぞれ相互に独立して、

$\&-(\text{CH}_2)_{p1}-\&\&$ 、ここで $p1$ は、1~4の整数であり、ここで少なくとも1個の $-\text{CH}_2-$ 基はまた、 $-\text{C}(=\text{O})-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-(\text{CH}_2)_{r1}-\text{B}^5-(\text{CH}_2)_{r2}-\&\&$ 、ここで B^5 は、(ヘテロ)芳香族の二価の6員環、3員環または5員環であり、 $r1$ 、 $r2$ は、それぞれ0または1であり、ここで $r1+r2 \leq 1$ であり、

$\&-(\text{CH}_2)_{q1}-\text{B}^6-(\text{CH}_2)_{q2}-\&\&$ 、ここで $\text{B}^6=\text{O}$ 、 S 、 NH であり、 $q1=0$ 、1、2であり、 $q2=1$ 、2、3であり、ここで $q1+q2 \leq 3$ であり、ここで $-\text{CH}_2-$ 基はまた、 $-\text{C}(=\text{O})-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\&\&$

から成る群から選択されており、

ここで、 A^5 が直接結合である場合の B^1 、 A^6 が直接結合である場合の B^2 、 A^7 が直接結合である場合の B^3 、 A^{13} が直接結合である場合の B^4 は、それぞれ相互に独立してまた、

$\&-(\text{CH}_2)_5-\&\&$ 、ここで少なくとも1個の $-\text{CH}_2-$ 基はまた、 $-\text{C}(=\text{O})-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-(\text{CH}_2)_{v1}-\text{B}^7-(\text{CH}_2)_{v2}-\&\&$ 、ここで、 $\text{B}^7=\text{O}$ 、 S 、 NH であり、 $v1=0$ 、1、2、3であり、 $v2=1$ 、2、3、4であり、ここで $v1+v2=4$ であり、ここで $-\text{CH}_2-$ 基はまた、 $-\text{C}(=\text{O})-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-(\text{CH}_2)_{t1}-\text{B}^8-(\text{CH}_2)_{t2}-\&\&$ 、ここで B^8 は、(ヘテロ)芳香族の二価の3員環、5員環または6員環であり、 $t1$ 、 $t2$ はそれぞれ、0、1または2であり、 $t1+t2 \leq 2$ であり、

$\&-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\&\&$ 、 $\&-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\&\&$ 、 $\&-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\&\&$ 、 $\&-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\&\&$ 、 $\&-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\&\&$ 、

から成る群から選択されていてよく、

ここで、 A^5 が O または S である場合の B^1 、 A^6 が O または S である場合の B^2 、 A^7 が O または S である場合の B^3 、 A^{13} が O または S である場合の B^4 はそれぞれまた、直接結合であってよく、

ここで基 B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 において、炭素原子または窒素原子に結合された水素原子の少なくとも1個は、ハロゲン原子またはアルキル基によって置換されていてよく、

ここで「 $\&\&$ 」は、 B^1 については A^5 に対する結合を言い、 B^2 については A^6 に対する結合を言い、 B^3 については A^7 に対する結合を言い、 B^4 については A^{13} に対する結合を言い、

ここで「 $\&$ 」は、 B^1 については R^5 に対する結合を言い、 B^2 については R^8 に対する結合を言い、 B^3 については R^{24} に対する結合を言い、 B^4 については R^{12} または R^{14} または

10

20

30

40

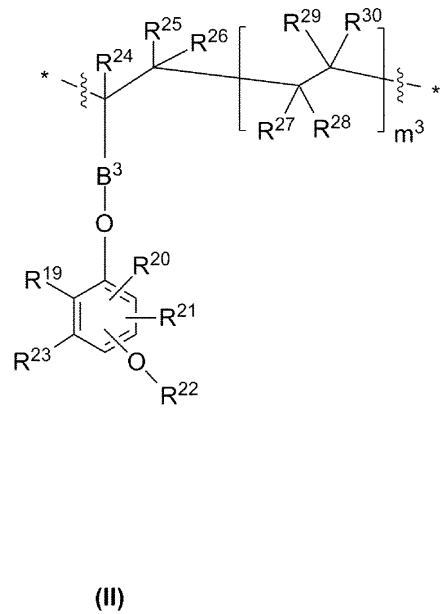
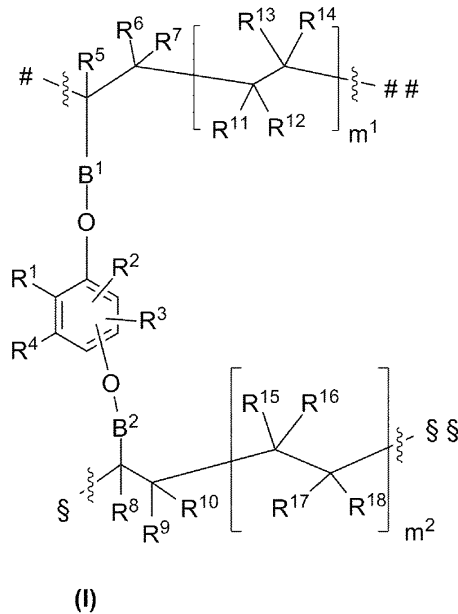
50

R^{16} または R^{18} に対する結合を言う、
前記ポリマーを含む、請求項1記載の電荷貯蔵体のためのレドックス活性電極材料。

【請求項3】

n^1 回相互に連結した化学構造(I)の繰り返し単位、または n^2 回相互に連結した化学構造(II)の繰り返し単位：

【化4】



10

20

を有するポリマーであって、

ここで、 n^1 および n^2 は、それぞれ相互に独立して、 ≥ 4 かつ ≤ 5000 の整数であり、

ここで、 m^1 、 m^2 、 m^3 は、それぞれ相互に独立して、 ≥ 0 かつ ≤ 5000 の整数であり、

ここで、化学構造(I)の繰り返し単位は、ポリマー内で同じであるか、または少なくとも部分的に相互に異なっており、

30

ここで、化学構造(II)の繰り返し単位は、ポリマー内で同じであるか、または少なくとも部分的に相互に異なっており、

ここで、化学構造(I)の繰り返し単位はポリマー内で、「##」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「#」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、かつ「§§」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「§」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されており、

ここで、化学構造(II)の繰り返し単位はポリマー内で、「*」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「**」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されており、

40

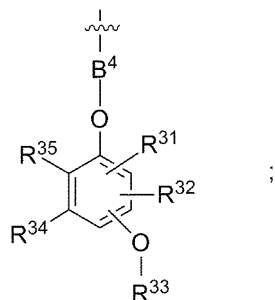
ここで基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、それぞれ相互に独立して、

水素、1～30個の炭素原子を有するアルキル基から成る群から選択されており、

ここで R^{22} は、1～30個の炭素原子を有するアルキル基であり、

ここで基 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{17} は、それぞれ相互に独立して、一般構造(III)の基：

【化 5】



10

であってもよく、

ここで基 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{34} 、 R^{35} は、それぞれ相互に独立して、水素、1～30個の炭素原子を有するアルキル基から成る群から選択されており、

ここで基 R^{33} は、1～30個の炭素原子を有するアルキル基であり、

ここで基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、それぞれまた、

ニトロ基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{O}-\text{R}^{40}$

から成る群から選択されていてよく、ここで R^{40} は、1～30個の炭素原子を有するアルキル基であり、

20

ここで B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 は、それぞれ相互に独立して、直接結合、

$\&-(\text{CH}_2)_{p1}-\&$ 、ここで $p1$ は、1～4の整数であり、ここで少なくとも1個の $-\text{CH}_2-$ 基はまた、 $-\text{C}(=\text{O})-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-(\text{CH}_2)_{r1}-B^5-(\text{CH}_2)_{r2}-\&$ 、ここで B^5 は、(ヘテロ)芳香族の二価の6員環、3員環または5員環であり、 $r1$ 、 $r2$ は、それぞれ0または1であり、ここで $r1 + r2 \leq 1$ であり、

$\&-(\text{CH}_2)_{q1}-B^6-(\text{CH}_2)_{q2}-\&$ 、ここで $B^6 = \text{O}$ 、 S 、 NH であり、 $q1 = 0$ 、1、2であり、 $q2 = 1$ 、2、3であり、ここで $q1 + q2 \leq 3$ であり、ここで $-\text{CH}_2-$ 基はまた、 $-\text{C}(=\text{O})-$ によって置き換えられていてよく、

30

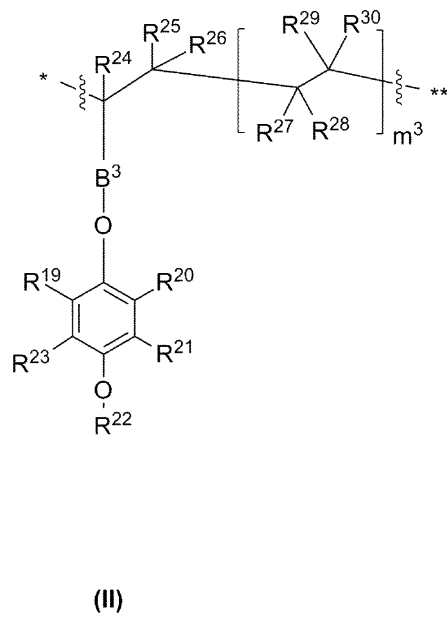
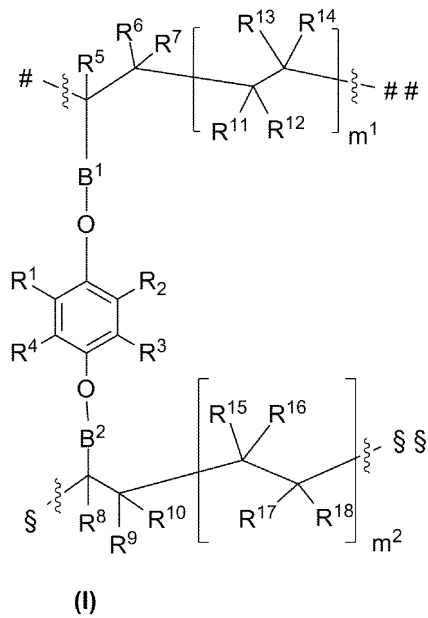
$\&-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\&$

から選択されている、前記ポリマーを含む、請求項2記載の電荷貯蔵体のためのレドックス活性電極材料。

【請求項4】

n^1 回相互に連結した化学構造(I)の繰り返し単位、または n^2 回相互に連結した化学構造(II)の繰り返し単位：

【化 6】



10

を有するポリマーであって、

20

ここで、 n^1 および n^2 は、それぞれ相互に独立して、 ≥ 10 かつ ≤ 1000 の整数であり、

ここで、 m^1 、 m^2 、 m^3 は、それぞれ相互に独立して、 ≥ 0 かつ ≤ 1000 の整数であり、

ここで、化学構造 (I) の繰り返し単位は、ポリマー内で同じであるか、または少なくとも部分的に相互に異なっており、

ここで、化学構造 (II) の繰り返し単位は、ポリマー内で同じであるか、または少なくとも部分的に相互に異なっており、

ここで、化学構造 (I) の繰り返し単位はポリマー内で、「##」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「#」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、かつ「§§」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「§」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されており、

30

ここで、化学構造 (II) の繰り返し単位はポリマー内で、「*」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「**」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されており、

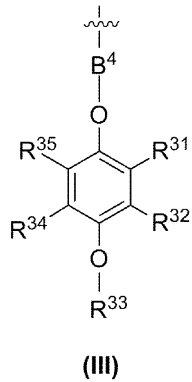
ここで基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、それぞれ相互に独立して、水素、1～8個の炭素原子を有するアルキル基から成る群から選択されており、

ここで R^{22} は、1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、

40

ここで基 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{17} は、それぞれ相互に独立してまた、一般構造 (III) の基：

【化 7】



10

であってもよく、

ここで基 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{34} 、 R^{35} は、それぞれ相互に独立して、水素、1～8個の炭素原子を有するアルキル基から成る群から選択されており、

ここで R^{33} は、1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、

ここで基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、それぞれまた、

ニトロ基、 $-CN$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-O-R^{40}$ から成る群から選択されていてよく、ここで R^{40} は、1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、

20

ここで B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 は、それぞれ相互に独立して、直接結合、

$\&- (CH_2)_{p1} - \&$ 、ここで $p1$ は、1～3の整数であり、

$\&- B^5 - (CH_2) - \&$ 、ここで B^5 はフェニレンであり、

$\&- (CH_2)_{q1} - B^6 - (CH_2)_{q2} - \&$ 、ここで $B^6 = O$ 、 S であり、 $q1 = 0$ 、 1 、 2 であり、 $q2 = 1$ 、 2 、 3 であり、ここで $q1 + q2 \leq 3$ であり、

$\&- O - C(=O) - NH - CH_2 - \&$

から成る群から選択されている、前記ポリマーを含む、請求項3記載の電荷貯蔵体のためのレドックス活性電極材料。

30

【請求項5】

$R^1 = R^3$ 、 $R^2 = R^4$ 、 $R^{19} = R^{21}$ 、 $R^{20} = R^{23}$ 、 $R^{31} = R^{34}$ 、 $R^{32} = R^{35}$ である、請求項4記載の電荷貯蔵体のためのレドックス活性電極材料。

【請求項6】

$R^1 = R^3 = H$ 、 $R^2 = R^4 = 1 \sim 8$ 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $R^{19} = R^{21} = H$ 、 $R^{20} = R^{23} = 1 \sim 8$ 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $R^{31} = R^{34} = H$ 、 $R^{32} = R^{35} = 1 \sim 8$ 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 は、それぞれ相互に独立して、直接結合、メチレン、エチレン、 n -プロピレン、 $\&- B^5 - CH_2 - \&$ (ここで $B^5 = 1$ 、4-フェニレンである) から成る群から選択されている、請求項5記載の電荷貯蔵体のためのレドックス活性電極材料。

40

【請求項7】

$R^1 = R^3 = H$ 、 $R^2 = R^4 = 1 \sim 6$ 個の炭素原子を有するアルキル基、 $R^{19} = R^{21} = H$ 、 $R^{20} = R^{23} = 1 \sim 6$ 個の炭素原子を有するアルキル基、 $R^{31} = R^{34} = H$ 、 $R^{32} = R^{35} = 1 \sim 6$ 個の炭素原子を有するアルキル基である、請求項6記載の電荷貯蔵体のためのレドックス活性電極材料。

【請求項8】

$R^1 = R^3 = H$ 、 $R^2 = R^4 = t\text{ert}$ -ブチル基、 $R^{19} = R^{21} = H$ 、 $R^{20} = R^{23} = t\text{ert}$ -ブチル基、 $R^{31} = R^{34} = H$ 、 $R^{32} = R^{35} = t\text{ert}$ -ブチル基である、請求項7記載の電荷貯蔵体のためのレドックス活性電極材料。

50

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のポリマーの、電荷貯蔵体のためのレドックス活性電極材料としての使用。

【請求項 10】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のポリマーの、電荷貯蔵体のための電極スラリーにおける使用。

【請求項 11】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のポリマーを含む、電荷貯蔵体のための電極スラリー。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマーに関し、またポリマーの、電極活物質の形態での、または電極スラリーにおける、電荷貯蔵体としての使用に関し、ここで電荷貯蔵体は特に、二次電池である。この二次電池は特に、高いセル電圧によって、高い出力密度、また単純でスケールアップ可能な加工法および製造法（例えばスクリーン印刷）によって特徴付けられる。

【0002】

背景技術

有機電池は、電荷を貯蔵するために電荷貯蔵有機材料を電極活物質として使用する、電気化学的なセルである。この二次電池は、その優れた特性、例えば迅速な充電性、長い寿命、軽量性、高い可撓性、および容易な加工性によって特徴付けられる。電荷を貯蔵するための電極活物質としては、従来技術で様々なポリマー構造が記載されており、それは例えば、活性単位として有機ニトロキシド基を有するポリマー化合物である（例えば国際公開第 2012/133202 号（WO 2012133202 A1）、国際公開第 2012/133204 号（WO 2012133204 A1）、国際公開第 2012/120929 号（WO 2012120929 A1）、国際公開第 2012/153866 号（WO 2012153866 A1）、国際公開第 2012/153865 号（WO 2012153865 A1）、特開 2012-221574 号公報（JP 2012-221574 A）、特開 2012-221575 号公報（JP 2012-221575 A）、特開 2012-219109 号公報（JP 2012-219109 A）、特開 2012-079639 号公報（JP 2012-079639 A）、国際公開第 2012/029556 号（WO 2012029556 A1）、国際公開第 2012/153865 号（WO 2012153865 A1）、特開 2011-252106 号公報（JP 2011-252106 A）、特開 2011-074317 号公報（JP 2011-074317 A）、特開 2011-165433 号公報（JP 2011-165433 A）、国際公開第 2011/034117 号（WO 2011034117 A1）、国際公開第 2010/140512 号（WO 2010140512 A1）、国際公開第 2010/104002 号（WO 2010104002 A1）、特開 2010-238403 号公報（JP 2010-238403 A）、特開 2010-163551 号公報（JP 2010-163551 A）、特開 2010-114042 号公報（JP 2010-114042 A）、国際公開第 2010/002002 号（WO 2010002002 A1）、国際公開第 2009/038125 号（WO 2009038125 A1）、特開 2009-298873 号公報（JP 2009-298873 A）、国際公開第 2009/077593 号（WO 2009077593 A1）、国際公開第 2009/145225 号（WO 2009145225 A1）、特開 2009-238612 号公報（JP 2009-238612 A）、特開 2009-230951 号公報（JP 2009-230951 A）、特開 2009-205918 号公報（JP 2009-205918 A）、特開 2008-234909 号公報（JP 2008-234909 A）、特開 2008-218326 号公報（JP 2008-218326 A）、国際公開第 2008/099557 号（WO 2008099557 A1）、国際公開第 2007/141913 号（WO 2007141913 A1）、米国特許出願公開第 2002/0041995 号明細書（US 20020041995 A1）、欧州特許出願公開第 1128453 号明細書（EP 1128453 A2）、A. Vlad, J. Rolland, G. Hauffman, B. Ernould, J. F. Gohy, ChemSusChem 2015, 8, 1692~1696）、または活性単位として有機フェノキシ基またはガルビノキシ基を有するポリマー化合物（例えば米国特許出願公開第 2002/0041995 号明細書（US 2002/0041995 A1）、および特開 2002-

20

30

40

50

1 1 7 8 5 2 号公報 (JP 2002-117852 A) である)。

【0003】

また、キノンを有するポリマー化合物 (例えば特開 2 0 0 9 - 2 1 7 9 9 2 号公報 (JP 2009-217992 A)、国際公開第 2 0 1 3 / 0 9 9 5 6 7 号 (WO 2013/099567 A1)、国際公開第 2 0 1 1 / 0 6 8 2 1 7 号 (WO 2011/068217 A1)、ジオンを有するポリマー化合物 (例えば特開 2 0 1 0 - 2 1 2 1 5 2 号公報 (JP 2010-212152 A))、またジシアノジイミンを有するポリマー化合物 (例えば特開 2 0 1 2 - 1 9 0 5 4 5 号公報 (JP 2012-190545 A)、特開 2 0 1 0 - 5 5 9 2 3 号公報 (JP 2010-55923 A)) も、電荷を貯蔵するための活性単位として知られている。

【0004】

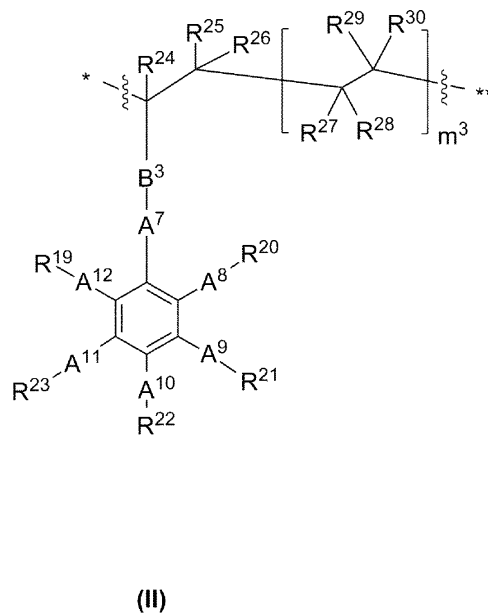
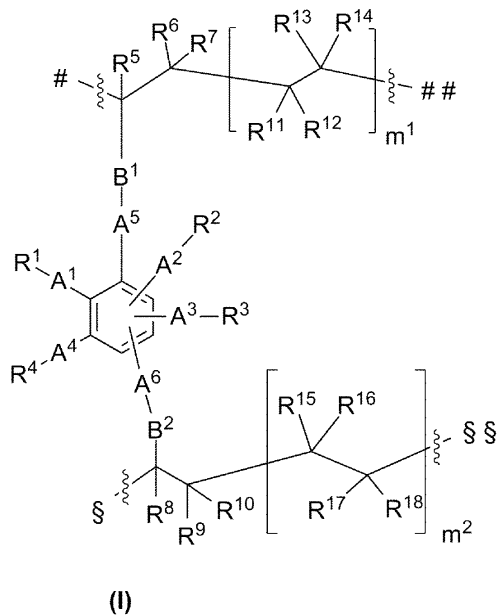
ジアルコキシベンゼンを有するポリマーも、数多くの様々な適用のために従来技術で記載されている。これには、半導体モジュールを閉鎖するためのエポキシ樹脂としての、ポリマーの適用が含まれる (例えば特開 2 0 1 3 - 0 9 8 2 1 7 号公報 (JP 2013098217 A)、特開 2 0 1 2 - 2 2 4 7 5 8 号公報 (JP 2012224758 A)、特開 2 0 1 1 - 2 3 1 1 5 3 号公報 (JP 2011231153 A)、特開 2 0 1 1 - 1 3 8 0 3 7 号公報 (JP 2011138037 A)、特開 2 0 1 0 - 2 8 2 1 5 4 号公報 (JP 2010282154 A)、特開 2 0 1 0 - 2 6 6 5 5 6 号公報 (JP 2010266556 A)、特開 2 0 1 0 - 0 7 7 3 0 3 号公報 (JP 2010077303 A)、特開 2 0 0 8 - 2 9 6 4 3 6 号公報 (JP 2008296436 A)、または国際公開第 2 0 0 4 / 0 9 8 7 4 5 号 (WO 2004098745 A1) に記載)。さらに、L i 電池の過充電を防止するために、ジアルコキシベンゼンを含有する非ポリマー化合物が「レドックスシャトル」添加剤として、L i イオン電池のために使用された (国際公開第 2 0 1 1 / 1 4 9 9 7 0 号 (WO 2011/149970 A2))。加えて、ジアルコキシベンゼンに基づく特定のポリマーを、電荷貯蔵体として使用することも記載されている (P. Nesvadba, L. B. Folger, P. Maire, P. Novak, Synth. Met. 2011, 161, 259~262、以下では“Nesvadba et al.”と省略、W. Weng, Z. C. Zhang, A. Abouimrane, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, K. Amine, Adv. Funct. Mater. 2012, 22, 4485~4492、以下では“Weng et al.”と省略)。しかしながら、Nesvadba et al.およびWeng et al.によって記載されたポリマーは、多くの欠点を有する。確かにこれらは、しばしば使用されるニトロキシド基を上回るレドックス電位を有し、これによって、ジアルコキシベンゼン含有ポリマーをカソード材料として使用する場合にはより高いセル電圧を可能にするものの、これらの文献に記載されたポリマーで製造された電池は、僅かな放電容量しか示さない。よって、さらに高いセル電圧、より高い容量、ひいてはより高い比エネルギーを達成可能なポリマーを提供することは追求に値し、従ってこれが本発明の課題である。その他には合成コストが、有機材料を活性電極材料として使用する可能性のためのさらなる基準である。よって本発明のさらなる課題は、できるだけ容易に合成可能なポリマーを提供することであった。

【0005】

発明の詳細な説明

意外なことに、上記課題を解決するポリマーが判明した。したがって本発明は、 n^1 回相互に連結した化学構造 (I) の繰り返し単位、または n^2 回相互に連結した化学構造 (I I) の繰り返し単位：

【化 1】



10

を有するポリマーに関し、

20

ここで、 n^1 および n^2 は、それぞれ相互に独立して、 ≥ 4 の整数であり、

ここで、 m^1 、 m^2 、 m^3 は、それぞれ相互に独立して、 ≥ 0 の整数であり、

ここで、化学構造 (I) の繰り返し単位は、ポリマー内で同じであるか、または少なくとも部分的に相互に異なっており、

ここで、化学構造 (II) の繰り返し単位は、ポリマー内で同じであるか、または少なくとも部分的に相互に異なっており、

ここで、化学構造 (I) の繰り返し単位はポリマー内で、「##」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「#」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、かつ「§ §」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「§」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されており、

30

ここで、化学構造 (II) の繰り返し単位はポリマー内で、「*」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「**」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されており、

ここで、基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、それぞれ相互に独立して、

水素、(ヘテロ)芳香族基、

ニトロ基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、ハロゲンから選択される少なくとも1つの基によって任意で置換された、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基を任意で有する、脂肪族基、

40

から成る群から選択されており、

ここで、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 のうち少なくとも2つは、それぞれ酸素原子または硫黄原子を表し、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 の残りは、それぞれ直接結合を表し、

ここで、 A^7 、 A^8 、 A^9 、 A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} のうち少なくとも2つは、それぞれ酸素原子または硫黄原子を表し、 A^7 、 A^8 、 A^9 、 A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} の残りは、それぞれ直接結合を表し、

ここで基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 の互いにオルト位にある少なくとも2つの基、および／または基 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} の互いにオルト位にある少なくとも2つの基はそれ

50

それぞれ、少なくとも1つの（ヘテロ）芳香族環によって、またはニトロ基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、ハロゲン、アルキル基から選択される少なくとも1つの基によって任意で置換された、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基を任意で有する脂肪族環によって、架橋されていてよく、

ここで、 A^1 が直接結合である場合の基 R^1 、 A^2 が直接結合である場合の基 R^2 、 A^3 が直接結合である場合の基 R^3 、 A^4 が直接結合である場合の基 R^4 、 A^{12} が直接結合である場合の基 R^{19} 、 A^8 が直接結合である場合の基 R^{20} 、 A^9 が直接結合である場合の基 R^{21} 、 A^{10} が直接結合である場合の基 R^{22} 、 A^{11} が直接結合である場合の基 R^{23} 、ならびに基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} はそれぞれまた、

ニトロ基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{COOR}^{36}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^{37}$ 、 $-\text{NR}^{38}\text{R}^{39}$

から成る群から選択されていてよく、ここで R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} は、それぞれ相互に独立して、水素、（ヘテロ）芳香族基、ならびにニトロ基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、ハロゲンによって任意で置換された、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸エステルから成る群から選択される少なくとも1つの基を任意で有する脂肪族基から成る群から選択されていてよく、

ここで基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、相互に独立して、式 $-\text{O}-\text{R}^{40}$ の基であってもよく、ここで R^{40} は、ニトロ基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、ハロゲンから選択される少なくとも1つの基によって任意で置換された、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基を任意で有する、脂肪族基であり、

ここで B^1 、 B^2 、 B^3 は、それぞれ相互に独立して、

$\&-(\text{CH}_2)_{p1}-\&$ 、ここで $p1$ は、1～4の整数であり、ここで少なくとも1個の $-\text{CH}_2-$ 基はまた、 $-\text{C}(=\text{O})-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-(\text{CH}_2)_{r1}-\text{B}^5-(\text{CH}_2)_{r2}-\&$ 、ここで B^5 は、（ヘテロ）芳香族の二価の6員環、3員環または5員環であり、 $r1$ 、 $r2$ は、それぞれ0または1であり、ここで $r1+r2 \leq 1$ であり、

$\&-(\text{CH}_2)_{q1}-\text{B}^6-(\text{CH}_2)_{q2}-\&$ 、ここで $\text{B}^6=\text{O}$ 、 S 、 NH であり、 $q1=0$ 、1、2であり、 $q2=1$ 、2、3であり、ここで $q1+q2 \leq 3$ であり、ここで $-\text{CH}_2-$ 基はまた、 $-\text{C}(=\text{O})-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\&$

から成る群から選択されており、

ここで、 A^5 が直接結合である場合の B^1 、 A^6 が直接結合である場合の B^2 、 A^7 が直接結合である場合の B^3 は、それぞれ相互に独立してまた、

$\&-(\text{CH}_2)_5-\&$ 、ここで少なくとも1個の $-\text{CH}_2-$ 基はまた、 $-\text{C}(=\text{O})-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-(\text{CH}_2)_{v1}-\text{B}^7-(\text{CH}_2)_{v2}-\&$ 、ここで、 $\text{B}^7=\text{O}$ 、 S 、 NH であり、 $v1=0$ 、1、2、3であり、 $v2=1$ 、2、3、4であり、ここで $v1+v2=4$ であり、ここで $-\text{CH}_2-$ 基はまた、 $-\text{C}(=\text{O})-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-(\text{CH}_2)_{t1}-\text{B}^8-(\text{CH}_2)_{t2}-\&$ 、ここで B^8 は、（ヘテロ）芳香族の二価の3員環、5員環または6員環であり、 $t1$ 、 $t2$ はそれぞれ、0、1または2であり、 $t1+t2 \leq 2$ であり、

$\&-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\&$ 、 $\&-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\&$ 、 $\&-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\&$ 、 $\&-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\&$ 、 $\&-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\&$ 、

10

20

30

40

50

から成る群から選択されていてよく、

ここで、 A^5 がOまたはSである場合の B^1 、 A^6 がOまたはSである場合の B^2 、 A^7 がOまたはSである場合の B^3 はそれぞれまた、直接結合であってよく、

ここで基 B^1 、 B^2 、 B^3 において、炭素原子または窒素原子に結合された水素原子の少なくとも1個は、ハロゲン原子またはアルキル基によって置換されていてよく、

ここで「&&」は、 B^1 については A^5 に対する結合を言い、 B^2 については A^6 に対する結合を言い、 B^3 については A^7 に対する結合を言い、

ここで「&」は、 B^1 については R^5 に対する結合を言い、 B^2 については R^8 に対する結合を言い、 B^3 については R^{24} に対する結合を言う。

【0006】

ここで本発明によるポリマーは特に、 $R^1 \sim R^{18}$ 、 $A^1 \sim A^6$ 、 B^1 、 B^2 、 m^1 、 m^2 について前述の意味を有する、 n^1 回相互に連結した化学構造(I)の繰り返し単位を有することができる。

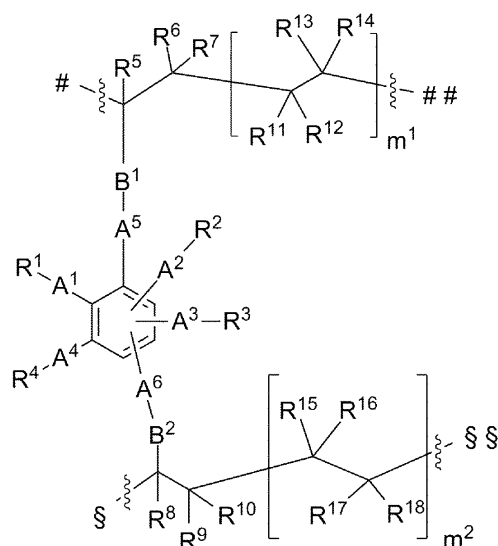
【0007】

あるいは、ここで本発明によるポリマーは特に、 $R^{19} \sim R^{30}$ 、 $A^7 \sim A^{12}$ 、 B^3 、 m^3 について前述の意味を有する、 n^2 回相互に連結した化学構造(II)の繰り返し単位を有することができる。

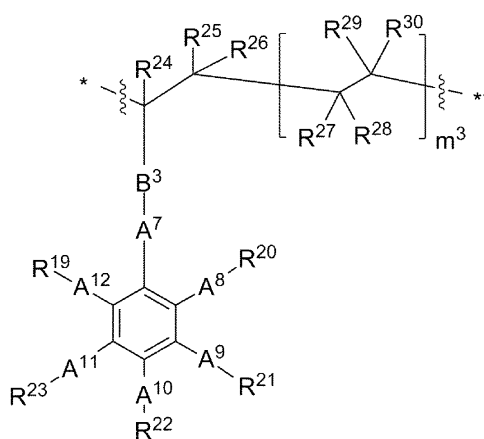
【0008】

2. 本発明は特に、 n^1 回相互に連結した化学構造(I)の繰り返し単位、または n^2 回相互に連結した化学構造(II)の繰り返し単位：

【化2】



(I)



(II)

を有するポリマーに関し、

ここで n^1 および n^2 は、それぞれ相互に独立して、 ≥ 4 の整数、特に ≥ 4 かつ ≤ 500 の整数であり、

ここで m^1 、 m^2 、 m^3 は、それぞれ相互に独立して、 ≥ 0 の整数、特に ≥ 0 かつ ≤ 500 の整数であり、

ここで、化学構造(I)の繰り返し単位は、ポリマー内で同じであるか、または少なくとも部分的に相互に異なっており、

ここで、化学構造(II)の繰り返し単位は、ポリマー内で同じであるか、または少なくとも部分的に相互に異なっており、

ここで、化学構造(I)の繰り返し単位はポリマー内で、「##」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「#」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結してい

10

20

30

40

50

るように、かつ「§ §」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「§」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されており、

ここで、化学構造 (I I) の繰り返し単位はポリマー内で、「*」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「**」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されており、

ここで、基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、それぞれ相互に独立して、

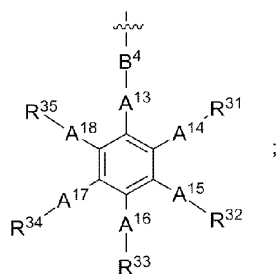
水素、フェニル、ベンジル、

ニトロ基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、ハロゲンから選択される少なくとも 1 つの基によって任意で置換された、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基を任意で有する、脂肪族基、
から成る群から、

特に水素、ならびにニトロ基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{ハロゲン}$ から成る群から選択される少なくとも 1 つの基によって任意で置換された、エーテル、チオエーテルから選択される少なくとも 1 つの基を任意で有するアルキル基から選択されており、好ましくは 1 ~ 30 個の炭素原子を有するアルキル基であり、

ここで基 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{17} は、それぞれ相互に独立して、一般構造 (I I I) の基：

【化 3】



(III)

であってもよく、

ここで基 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} は相互に独立して、 R^1 について記載した意味を有し、

ここで、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 のうち少なくとも 2 つ、特にちょうど 2 つは、それぞれ酸素原子または硫黄原子を表し、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 の残りは、それぞれ直接結合を表し、

ここで、 A^7 、 A^8 、 A^9 、 A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} のうち少なくとも 2 つ、特にちょうど 2 つは、それぞれ酸素原子または硫黄原子を表し、 A^7 、 A^8 、 A^9 、 A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} の残りは、それぞれ直接結合を表し、

ここで、 A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} 、 A^{16} 、 A^{17} 、 A^{18} のうち少なくとも 2 つ、特にちょうど 2 つは、それぞれ酸素原子または硫黄原子を表し、 A^{13} 、 A^{14} 、 A^{15} 、 A^{16} 、 A^{17} 、 A^{18} の残りは、それぞれ直接結合を表し、

ここで基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 の互いにオルト位にある少なくとも 2 つの基、および／または基 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} の互いにオルト位にある少なくとも 2 つの基、および／または基 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} の互いにオルト位にある少なくとも 2 つの基はそれぞれまた、少なくとも 1 つの (ヘテロ) 芳香族環によって、またはニトロ基、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OH}$ 、ハロゲン、アルキル基から選択される少なくとも 1 つの基によって任意で置換された、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸エステル

から選択される少なくとも1つの基を任意で有する少なくとも1つの脂肪族環によって、架橋されていてよく、

ここで、 A^1 が直接結合である場合の基 R^1 、 A^2 が直接結合である場合の基 R^2 、 A^3 が直接結合である場合の基 R^3 、 A^4 が直接結合である場合の基 R^4 、 A^{12} が直接結合である場合の基 R^{19} 、 A^8 が直接結合である場合の基 R^{20} 、 A^9 が直接結合である場合の基 R^{21} 、 A^{10} が直接結合である場合の基 R^{22} 、 A^{11} が直接結合である場合の基 R^{23} 、 A^{14} が直接結合である場合の基 R^{31} 、 A^{15} が直接結合である場合の基 R^{32} 、 A^{16} が直接結合である場合の基 R^{33} 、 A^{17} が直接結合である場合の基 R^{34} 、 A^{18} が直接結合である場合の基 R^{35} 、ならびに基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} はそれぞれまた、

10

ニトロ基、 $-CN$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-COOR^{36}$ 、 $-C(=O)NHR^{37}$ 、 $-NR^{38}R^{39}$

から成る群から選択されていてよく、ここで R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} は、それぞれ相互に独立して、水素、(ヘテロ)芳香族基、ならびにニトロ基、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-SH$ 、 $-OH$ 、ハロゲンから選択される少なくとも1つの基によって任意で置換された、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基を任意で有する、脂肪族基から成る群から選択されていてよく、

特にニトロ基、 $-CN$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ から成る群から選択されていてよく、

20

ここで基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、相互に独立して、式 $-O-R^{40}$ の基であってもよく、ここで R^{40} は、ニトロ基、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-SH$ 、 $-OH$ 、ハロゲンから選択される少なくとも1つの基によって任意で置換された、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基を任意で有する、脂肪族基であり、ここで R^{40} は特に、1~30個の炭素原子を有するアルキル基であり、

ここで、 B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 は、それぞれ相互に独立して、

$\&-(CH_2)_{p1}-\&\&$ 、ここで $p1$ は、1~4の整数であり、ここで少なくとも1個の $-CH_2-$ 基はまた、 $-C(=O)-$ によって置き換えられていてよく、

30

$\&-(CH_2)_{r1}-B^5-(CH_2)_{r2}-\&\&$ 、ここで B^5 は、(ヘテロ)芳香族の二価の6員環、3員環または5員環であり、 $r1$ 、 $r2$ は、それぞれ0または1であり、ここで $r1+r2 \leq 1$ であり、

$\&-(CH_2)_{q1}-B^6-(CH_2)_{q2}-\&\&$ 、ここで $B^6=O$ 、 S 、 NH であり、 $q1=0$ 、 1 、 2 であり、 $q2=1$ 、 2 、 3 であり、ここで $q1+q2 \leq 3$ であり、ここで $-CH_2-$ 基はまた、 $-C(=O)-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-O-C(=O)-NH-CH_2-\&\&$

から成る群から選択されており、

ここで、 A^5 が直接結合である場合の B^1 、 A^6 が直接結合である場合の B^2 、 A^7 が直接結合である場合の B^3 、 A^{13} が直接結合である場合の B^4 は、それぞれ相互に独立してまた、

40

$\&-(CH_2)_5-\&\&$ 、ここで少なくとも1個の $-CH_2-$ 基はまた、 $-C(=O)-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-(CH_2)_{v1}-B^7-(CH_2)_{v2}-\&\&$ 、ここで、 $B^7=O$ 、 S 、 NH であり、 $v1=0$ 、 1 、 2 、 3 であり、 $v2=1$ 、 2 、 3 、 4 であり、ここで $v1+v2=4$ であり、ここで $-CH_2-$ 基はまた、 $-C(=O)-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-(CH_2)_{t1}-B^8-(CH_2)_{t2}-\&\&$ 、ここで B^8 は、(ヘテロ)芳香族の二価の3員環、5員環または6員環であり、 $t1$ 、 $t2$ はそれぞれ、0、1または2であり、 $t1+t2 \leq 2$ であり、

50

$\&-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\&\&$ 、 $\&-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\&\&$ 、 $\&-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\&\&$ 、 $\&-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\&\&$ 、 $\&-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\&\&$ 、

から成る群から選択されていてよく、

ここで、 A^5 がOまたはSである場合の B^1 、 A^6 がOまたはSである場合の B^2 、 A^7 がOまたはSである場合の B^3 、 A^{13} がOまたはSである場合の B^4 はそれぞれまた、直接結合であってよく、

ここで基 B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 において、炭素原子または窒素原子に結合された水素原子の少なくとも1個は、ハロゲン原子またはアルキル基によって置換されていてよく、

ここで「 $\&\&$ 」は、 B^1 については A^5 に対する結合を言い、 B^2 については A^6 に対する結合を言い、 B^3 については A^7 に対する結合を言い、 B^4 については A^{13} に対する結合を言い、

ここで「 $\&$ 」は、 B^1 については R^5 に対する結合を言い、 B^2 については R^8 に対する結合を言い、 B^3 については R^{24} に対する結合を言い、 B^4 については R^{12} または R^{14} または R^{16} または R^{18} に対する結合を言う。

【0009】

ここで項目2に記載の本発明によるポリマーは特に、 $R^1 \sim R^{18}$ 、 $A^1 \sim A^6$ 、 B^1 、 B^2 、 m^1 、 m^2 について前述の意味を有する、 n^1 回相互に連結した化学構造(I)の繰り返し単位を有することができる。

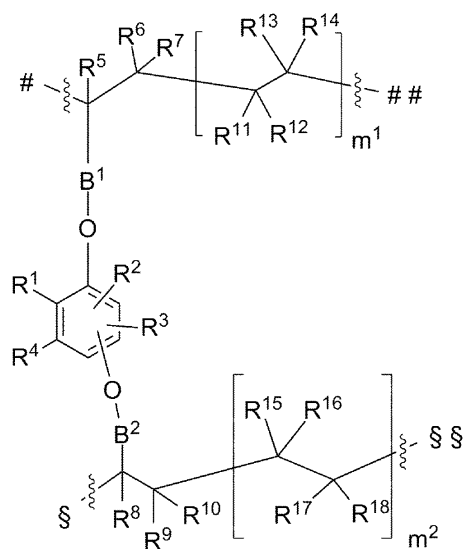
【0010】

あるいは、ここで本発明によるポリマーは特に、 $R^{19} \sim R^{30}$ 、 $A^7 \sim A^{12}$ 、 B^3 、 m^3 について前述の意味を有する、 n^2 回相互に連結した化学構造(II)の繰り返し単位を有することができる。

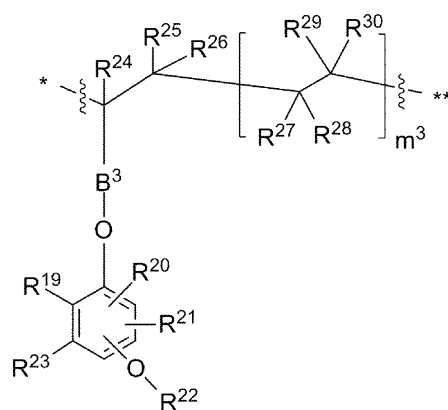
【0011】

3. 好ましい実施形態において本発明は、 n^1 回相互に連結した化学構造(I)の繰り返し単位、または n^2 回相互に連結した化学構造(II)の繰り返し単位：

【化4】



(I)



(II)

を有するポリマーに関し、

ここで n^1 および n^2 は、それぞれ相互に独立して、 ≥ 4 かつ ≤ 5000 の整数、特に ≥ 10 かつ ≤ 1000 の整数であり、

ここで m^1 、 m^2 、 m^3 は、それぞれ相互に独立して、 ≥ 0 かつ ≤ 5000 の整数、特に ≥ 0 かつ ≤ 1000 の整数であり、

ここで、化学構造 (I) の繰り返し単位は、ポリマー内で同じであるか、または少なくとも部分的に相互に異なっており、

ここで、化学構造 (I I) の繰り返し単位は、ポリマー内で同じであるか、または少なくとも部分的に相互に異なっており、

ここで、化学構造 (I) の繰り返し単位はポリマー内で、「##」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「#」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、かつ「§ §」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「§」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されており、

ここで、化学構造 (I I) の繰り返し単位はポリマー内で、「*」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「**」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されており、

10

ここで、基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、それぞれ相互に独立して、

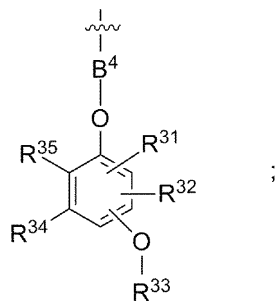
水素、1～30個炭素原子を有するアルキル基から成る群から、特に水素、1～8個の炭素原子を有するアルキル基から成る群から選択されており、

ここで R^{22} は、1～30個、特に1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、

ここで基 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{17} は、それぞれ相互に独立して、一般構造 (I I I) の基：

【化 5】

20



(III)

30

であってもよく、

ここで基 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{34} 、 R^{35} は、それぞれ相互に独立して、水素、1～30個の炭素原子を有するアルキル基から成る群から、特に水素、1～8個の炭素原子を有するアルキル基から成る群から選択されており、

ここで R^{33} は、1～30個、特に1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、

ここで基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、それぞれまた、

ニトロ基、 $-CN$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-O-R^{40}$

40

から成る群から選択されていてもよく、ここで R^{40} は、1～30個、好ましくは1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、

ここで B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 は、それぞれ相互に独立して、

直接結合、

$\&-(CH_2)_{p1}-\&$ 、ここで $p1$ は、1～4の整数であり、ここで少なくとも1個の $-CH_2-$ 基はまた、 $-C(=O)-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-(CH_2)_{r1}-B^5-(CH_2)_{r2}-\&$ 、ここで B^5 は、(ヘテロ)芳香族の二価の6員環、3員環または5員環であり、 $r1$ 、 $r2$ は、それぞれ0または1であり、ここで $r1+r2 \leq 1$ であり(ここで好ましくは、 $r1=0$ 、かつ $r2=1$ 、かつ=フェニレン、より好ましくは1，4-フェニレンである)

50

$\&-(\text{CH}_2)_{q1}-\text{B}^6-(\text{CH}_2)_{q2}-\&\&$ 、ここで $\text{B}^6=\text{O}$ 、 S 、 NH であり、 $q1=0$ 、 1 、 2 であり、 $q2=1$ 、 2 、 3 であり、ここで $q1+q2\leq 3$ であり、ここで $-\text{CH}_2-$ 基はまた、 $-\text{C}(=\text{O})-$ によって置き換えられていてよく、

$\&-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\&\&$

から選択されており、

ここで「 $\&\&$ 」は、 B^1 については A^5 =酸素に対する結合を言い、 B^2 については A^6 =酸素に対する結合を言い、 B^3 については A^7 =酸素に対する結合を言い、 B^4 については A^1 ³=酸素に対する結合を言い、

ここで「 $\&$ 」は、 B^1 については R^5 に対する結合を言い、 B^2 については R^8 に対する結合を言い、 B^3 については R^{24} に対する結合を言い、 B^4 については R^{12} または R^{14} または R^{16} または R^{18} に対する結合を言う。

10

【0012】

ここで項目3に記載の好ましい実施形態において、本発明によるポリマーは特に、 $\text{R}^1\sim\text{R}^{18}$ 、 B^1 、 B^2 、 m^1 、 m^2 について好ましい実施形態で記載した意味を有する、 n^1 回相互に連結した化学構造 (I) の繰り返し単位を有することができる。

【0013】

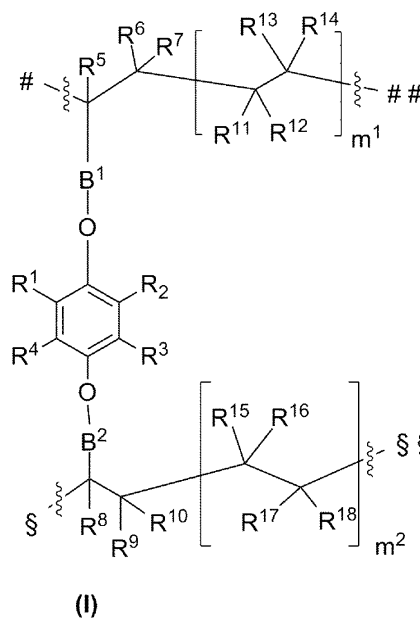
あるいは、ここで項目3に記載の好ましい実施形態において、本発明によるポリマーは特に、 $\text{R}^{19}\sim\text{R}^{30}$ 、 B^3 、 m^3 について好ましい実施形態で記載した意味を有する、 n^2 回相互に連結した化学構造 (II) の繰り返し単位を有することができる。

【0014】

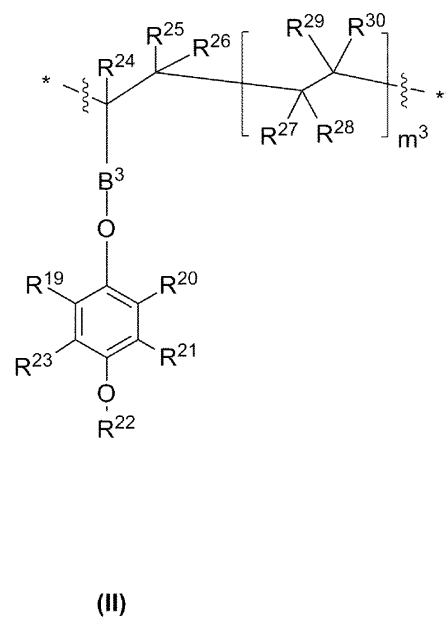
20

4. 好ましい実施形態において本発明は、 n^1 回相互に連結した化学構造 (I) の繰り返し単位、または n^2 回相互に連結した化学構造 (II) の繰り返し単位：

【化6】



;



;

30

40

を有するポリマーに関し、

ここで、 n^1 および n^2 は、それぞれ相互に独立して、 ≥ 10 かつ ≤ 1000 の整数であり、

ここで、 m^1 、 m^2 、 m^3 は、それぞれ相互に独立して、 ≥ 0 かつ ≤ 1000 の整数であり、

ここで、化学構造 (I) の繰り返し単位は、ポリマー内で同じであるか、または少なくとも部分的に相互に異なっており、

ここで、化学構造 (II) の繰り返し単位は、ポリマー内で同じであるか、または少なくとも部分的に相互に異なっており、

50

ここで、化学構造 (I) の繰り返し単位はポリマー内で、「##」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「#」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、かつ「§ §」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「§」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されており、

ここで、化学構造 (I I) の繰り返し単位はポリマー内で、「*」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「**」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されており、

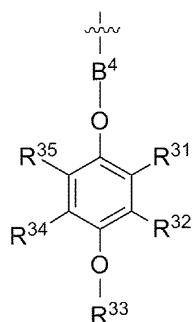
ここで基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、それぞれ相互に独立して、水素、1～8個の炭素原子を有するアルキル基から成る群から選択されており、

10

ここで R^{22} は、1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、

ここで基 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{17} は、それぞれ相互に独立して、一般構造 (I I I) の基：

【化 7】



(III)

20

であってもよく、

ここで基 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{34} 、 R^{35} は、それぞれ相互に独立して、水素、1～8個の炭素原子を有するアルキル基から成る群から選択されており、

30

ここで R^{33} は、1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、

ここで基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は、それぞれまた、

ニトロ基、 $-CN$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-O-R^{40}$ から成る群から選択されていてよく、ここで R^{40} は、1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり、

ここで B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 は、それぞれ相互に独立して、

直接結合、

$\&-(CH_2)_{p1}-\&$ 、ここで $p1$ は、1～3の整数であり、

$\&-B^5-(CH_2)-\&$ 、ここで B^5 はフェニレン、より好ましくは1,4-フェニレンであり、

40

$\&-(CH_2)_{q1}-B^6-(CH_2)_{q2}-\&$ 、ここで $B^6=O$ 、 S であり、 $q1=0$ 、1、2であり、 $q2=1$ 、2、3であり、ここで $q1+q2\leq 3$ であり、好ましくは $q1+q2\leq 2$ であり、

$\&-O-C(=O)-NH-CH_2-\&$

から成る群から選択されており、

ここで「&」は、 B^1 については A^5 =酸素に対する結合を言い、 B^2 については A^6 =酸素に対する結合を言い、 B^3 については A^7 =酸素に対する結合を言い、 B^4 については A^1 =酸素に対する結合を言い、

ここで「&」は、 B^1 については R^5 に対する結合を言い、 B^2 については R^8 に対する結

50

合を言い、 B^3 については R^{24} に対する結合を言い、 B^4 については R^{12} または R^{14} または R^{16} または R^{18} に対する結合を言う。

【0015】

ここで項目4に記載の好ましい実施形態において、本発明によるポリマーは特に、 $R^1 \sim R^{18}$ 、 B^1 、 B^2 、 m^1 、 m^2 について好ましい実施形態について記載した意味を有する、 n^1 回相互に連結した化学構造(I)の繰り返し単位を有することができる。

【0016】

あるいは、ここで項目4に記載の好ましい実施形態において、本発明によるポリマーは特に、 $R^{19} \sim R^{30}$ 、 B^3 、 m^3 について好ましい実施形態について記載した意味を有する、 n^2 回相互に連結した化学構造(II)の繰り返し単位を有することができる。

10

【0017】

より好ましくは、本発明によるポリマーにおいて、 $R^1 = R^3$ 、 $R^2 = R^4$ 、 $R^{19} = R^{21}$ 、 $R^{20} = R^{23}$ 、 $R^{31} = R^{34}$ 、 $R^{32} = R^{35}$ であり、ここで特に $R^5 \sim R^{18}$ 、および $R^{24} \sim R^{30}$ はそれぞれ、水素である。

【0018】

さらにより好ましくは、 $R^1 = R^3 = H$ 、 $R^2 = R^4 = 1 \sim 8$ 個、特に1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $R^{19} = R^{21} = H$ 、 $R^{20} = R^{23} = 1 \sim 8$ 個、特に1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、 $R^{31} = R^{34} = H$ 、 $R^{32} = R^{35} = 1 \sim 8$ 個、特に1～6個の炭素原子を有するアルキル基であり、 B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 は、それぞれ相互に独立して、直接結合、メチレン、エチレン、 n -プロピレン、 $\&-B_5-CH_2-\&$ （ここで B_5 は、1,4-フェニレンである）から成る群から、より好ましくは直接結合、メチレン、エチレン、 n -プロピレンから成る群から選択されており、好ましくは B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 はそれぞれ、直接結合またはメチレン、より好ましくは B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 はそれぞれ、メチレンであり、ここで特に $R^5 \sim R^{18}$ 、および $R^{24} \sim R^{30}$ はそれぞれ水素であり、ここで「 $\&$ 」および「 $\&$ 」は、前述の意味を有する）。

20

【0019】

本発明によるポリマーは、容易に製造可能であり、これらは、相応する電池のより高いセル電圧およびより高い容量を有する二次電池につながり、これはまた、複数回充電／放電サイクルをおこなったあとでもそうである。ここに記載したポリマーは、Nesvadba et al.およびWeng et al.が記載したものよりもコンパクトな構造を有する。それと言うのも、 B^1 と A^5 、または B^2 と A^6 、または B^3 と A^7 、または B^4 と A^{13} によって形成される「スパーサー」が、Nesvadba et al.およびWeng et al.が記載したポリマーにおけるスパーサーよりも短いからである。

30

【0020】

本発明によるポリマーは、 n^1 回相互に連結した化学構造(I)の繰り返し単位、または n^2 回相互に連結した化学構造(II)の繰り返し単位を有する。

【0021】

ここで、 n^1 および n^2 は、それぞれ相互に独立して、 ≥ 4 の整数、特に ≥ 4 かつ ≤ 5000 の整数、好ましくは ≥ 10 かつ ≤ 1000 の整数である。

【0022】

m^1 、 m^2 、 m^3 は、相互に独立して、 ≥ 0 の整数、特に ≥ 0 かつ ≤ 5000 の整数、好ましくは ≥ 0 かつ ≤ 1000 の整数である。

40

【0023】

ここで、平均モル質量（ポリスチレン標準でサイズ排除クロマトグラフィーによって特定、DIN 55672-2:2015-02）は、特に $700 \sim 2000000$ g/mol、好ましくは $1000 \sim 1000000$ g/mol、好ましくは $3000 \sim 300000$ g/molである。

【0024】

化学構造(I)の繰り返し単位は、ポリマー内で同じであるか、または少なくとも部分的に相互に異なっている。化学構造(II)の繰り返し単位は、ポリマー内で同じである

50

か、または少なくとも部分的に相互に異なっている。「少なくとも部分的に相互に異なっている」とは、少なくとも2つの繰り返し単位が、相互に異なることを意味する。

【0025】

これはつまり、特に化学構造(I)の場合、 n^1 回相互に連結された少なくとも2つの繰り返し単位が、基 $A^1 \sim A^6$ 、 $R^1 \sim R^{18}$ 、 B^1 、 B^2 の少なくとも1つにおいて、かつ／または m^1 、 m^2 の値において、かつ／または中心フェニル環における A^2 、 A^3 、 A^6 の位置において、異なるということである。

【0026】

これはつまり、特に化学構造(II)の場合、 n^2 回相互に連結された少なくとも2つの繰り返し単位が、基 $A^7 \sim A^{12}$ 、 $R^{19} \sim R^{30}$ 、 B^3 の少なくとも1つにおいて、かつ／または m^3 の値において、異なるということである。

10

【0027】

ここで、化学構造(I)の繰り返し単位はポリマー内で、「##」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「#」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、かつ「§§」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「§」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されている。

【0028】

ここで、化学構造(II)の繰り返し単位はポリマー内で、「*」によって示される特定の繰り返し単位の結合が、「**」によって示される隣接繰り返し単位の結合と連結しているように、相互に連結されている。

20

【0029】

本発明によるポリマーについて化学構造(I)において「#」および「§」で規定される結合に存在する、本発明によるポリマーの第一の繰り返し単位の末端基、また、本発明によるポリマーについて化学構造(I)において「#」および「##」で規定される結合に存在する、本発明によるポリマーの n^1 回目の繰り返し単位の末端基は、特に制限されず、本発明によるポリマーの製造方法で使用する重合法から得られる。よってこれは、開始剤の分解フラグメント、または繰り返し単位の分解フラグメントであり得る。これらの末端基は好ましくは、水素、ハロゲン、ヒドロキシ、非置換または $-CN$ 、 $-OH$ 、ハロゲンで置換された脂肪族基（特に、非置換または相応して置換されたアルキル基であり得る）、（ヘテロ）芳香族基であり、この（ヘテロ）芳香族基は好ましくは、フェニル基、ベンジル基または α -ヒドロキシベンジルである。

30

【0030】

本発明によるポリマーについて化学構造(II)において「*」で規定される結合に存在する、本発明によるポリマーの第一の繰り返し単位の末端基、また、本発明によるポリマーについて化学構造(II)において「**」で規定される結合に存在する、本発明によるポリマーの n^2 回目の繰り返し単位の末端基は、特に制限されず、本発明によるポリマーの製造方法で使用する重合法から得られる。よってこれは、開始剤の分解フラグメント、または繰り返し単位の分解フラグメントであり得る。これらの末端基は好ましくは、水素、ハロゲン、ヒドロキシ、非置換または $-CN$ 、 $-OH$ 、ハロゲンで置換された脂肪族基（特に、非置換または相応して置換されたアルキル基であり得る）、（ヘテロ）芳香族基であり、この（ヘテロ）芳香族基は好ましくは、フェニル基、ベンジル基または α -ヒドロキシベンジルである。

40

【0031】

B^1 の場合、「&&」は、 A^5 に対する結合を示す。これは、 B^1 と A^5 とを連結する化学結合である。 B^1 の場合、「&」は、 R^5 に対する結合を示す。これは、化学構造(I)において B^1 から延びるもうひとつの化学結合であり、つまり B^1 と、 R^5 につながる炭素原子とを連結する化学結合である。

【0032】

B^2 の場合、「&&」は、 A^6 に対する結合を示す。これは、 B^2 と A^6 とを連結する化学結合である。 B^2 の場合、「&」は、 R^8 に対する結合を示す。これは、化学構造(I)にお

50

いて B^2 から延びるもうひとつの化学結合であり、つまり B^2 と、 R^8 につながる炭素原子とを連結する化学結合である。

【0033】

B^3 の場合、「&&」は、 A^7 に対する結合を示す。これは、 B^3 と A^7 とを連結する化学結合である。 B^3 の場合、「&」は、 R^{24} に対する結合を示す。これは、化学構造（I I）において B^3 から延びるもうひとつの化学結合であり、つまり B^3 と、 R^{24} につながる炭素原子とを連結する化学結合である。

【0034】

B^4 の場合、「&&」は、 A^{13} に対する結合を示す。これは、 B^4 と A^{13} とを連結する化学結合である。 B^4 の場合、「&」は、 R^{12} または R^{14} または R^{16} または R^{18} に対する結合を示す。これは、化学構造（I I I）において、 B^4 から延びるもうひとつの化学結合、つまり R^{11} が化学構造（I I I）である場合、 B^4 と、 R^{12} につながる炭素原子とを連結させる化学結合であるか、または R^{13} が化学構造（I I I）である場合、 B^4 と、 R^{14} につながる炭素原子とを連結させる化学結合であるか、または R^{15} が化学構造（I I I）である場合、 B^4 と、 R^{16} につながる炭素原子とを連結させる化学結合であるか、または R^{17} が化学構造（I I I）である場合、 B^4 と、 R^{18} につながる炭素原子とを連結させる化学結合である。

【0035】

「ニトロ基、 $-NH_2$ 、 CN 、 SH 、 OH 、ハロゲンから選択される少なくとも1つの基によって任意で置換された、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基、リン酸エステルを任意で有する脂肪族基」とは、脂肪族基において炭素原子に結合された水素原子少なくとも1個が、ニトロ基、 $-NH_2$ 、 $-CN$ 、 $-SH$ 、 $-OH$ 、ハロゲンから選択される基によって置き換えられていてよく（しかしながら必須ではない）、かつ／または脂肪族基において、2個の sp_3 混成炭素原子によって、好ましくは2個の $-CH_2-$ 基によって、さらに好ましくは2個の $-CH_2CH_2-$ 基によって連結された少なくとも1個の $-CH_2-$ 基が、酸素原子（この場合には、エーテル基が存在する）、硫黄原子（この場合には、チオエーテル基が存在する）、 NH もしくは N -アルキル基（この場合には、アミノエーテル基が存在する）、 $-C(=O)-$ 基（この場合には、カルボニル基が存在する）、 $-C(=O)-O-$ 基（この場合には、カルボン酸エステル基が存在する）、 $-(C(=O))$ - $NH-$ 基または $-(C(=O))$ - N -アルキル基（この場合には、カルボン酸アミド基が存在する）、 $-SO_2-O-$ 基（この場合には、スルホン酸エステル基が存在する）、 $-OP(=O)(O_2)-O-$ 基（この場合には、リン酸エステルが存在する）によって、置換されていてよいことを意味する（しかしながら必須ではない）。

【0036】

本発明の意味合いにおいて脂肪族基とは、非環状または環状の、飽和または不飽和の、分枝状また非分枝状の、非芳香族炭化水素基である。

【0037】

本発明の意味合いにおいてこれは特に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、または飽和もしくは不飽和のシクロアルキル基から選択される炭化水素基であると理解される。

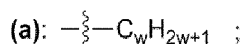
【0038】

本発明において明示的に二価と呼ばない場合、本発明の意味合いにおいて「脂肪族基」という呼称は、一価の脂肪族基であると理解されるべきである。

【0039】

本発明の意味合いにおいて「アルキル基」は、非分枝状または分枝状であり、一般化学構造（a）：

【化 8】



を有する 1 価の飽和炭化水素基である。

【0040】

ここで「 $-\text{C}_w\text{H}_{2w+1}$ 」という炭素原子鎖は、直鎖状であってよく、その場合にこれは、非分枝状アルキル基である。しかしながらこれはまた、分岐を有してもよく、この場合にこれは、分枝状アルキル基である。

【0041】

ここで化学構造 (a) における w は、整数、特に 1～30 の範囲の整数、好ましくは 1～18 の範囲の整数、より好ましくは 1～12 の範囲の整数、さらにより好ましくは 1～10 の整数、なにより好ましくは 1～8 の整数、最も好ましくは 1～6 の範囲の整数である。 w は、1～30 個の炭素原子を有する非分枝状または分枝状のアルキル基の場合、1～30 の範囲から選択されている。 w は、1～18 個の炭素原子を有する非分枝状または分枝状のアルキル基の場合、1～18 の範囲から選択されている。 w は、1～12 個の炭素原子を有する非分枝状または分枝状のアルキル基の場合、1～12 の範囲から選択されている。 w は、1～10 個の炭素原子を有する非分枝状または分枝状のアルキル基の場合、1～10 の範囲から選択されている。 w は、1～8 個の炭素原子を有する非分枝状または分枝状のアルキル基の場合、1～8 の範囲から選択されている。 w は、1～6 個の炭素原子を有する非分枝状または分枝状のアルキル基の場合、1～6 の範囲から選択されている。

【0042】

本発明の意味合いにおいて、「1～30 個の炭素原子を有する非分枝状または分枝状のアルキル基」は、特にメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、 n -ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1, 1-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、2, 3-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、1, 2, 2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル、 n -ドデシル、 n -トリデシル、 n -テトラデシル、 n -ペンタデシル、 n -ヘキサデシル、 n -ヘプタデシル、 n -オクタデシル、 n -ノナデシル、 n -エイコシル、 n -ヘンエイコシル、 n -ドコシル、 n -トリコシル、 n -テトラコシル、 n -ペンタコシル、 n -ヘキサコシル、 n -ヘプタコシル、 n -オクトコシル、 n -ノナコシル、 n -トリコンチルから選択されている。

【0043】

本発明の意味合いにおいて、「1～18 個の炭素原子を有する非分枝状または分枝状のアルキル基」は、特にメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、 n -ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1, 1-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、2, 3-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、1, 2, 2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル、 n -ドデシル、 n -トリデシル、 n -テトラデ

シル、*n*-ペンタデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-ヘプタデシル、*n*-オクタデシルから成る群から選択されている。

【0044】

本発明の意味合いにおいて、「1～12個の炭素原子を有する非分枝状または分枝状のアルキル基」は、特にメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、*n*-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1, 1-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、2, 3-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、1, 2, 2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシルから成る群から選択されている。

10

【0045】

本発明の意味合いにおいて、「1～10個の炭素原子を有する非分枝状または分枝状のアルキル基」は、特にメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、*n*-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1, 1-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、2, 3-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、1, 2, 2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシルから成る群から選択されている。

20

【0046】

本発明の意味合いにおいて、「1～8個の炭素原子を有する非分枝状または分枝状のアルキル基」は、特にメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、*n*-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1, 1-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、2, 3-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、1, 2, 2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチルから成る群から選択されている。

30

【0047】

本発明の意味合いにおいて、「1～6個の炭素原子を有する非分枝状または分枝状のアルキル基」は、特にメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、*n*-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1, 1-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、2, 3-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、1, 2, 2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピルから成る群から選択されている。

40

【0048】

50

1～30個の炭素原子を有するアルキル基は、本発明によれば特に、1～18個、好ましくは1～12個、好ましくは1～10個、より好ましくは1～8個、最も好ましくは1～6個の炭素原子を有するアルキル基である。

【0049】

1～6個の炭素原子を有するアルキル基は、本発明によれば特に、1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、より好ましくはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチルから選択されている。

【0050】

本発明の意味合いにおいて「アルケニル基」は、非分枝状または分枝状であり、アルキル基から、アルキル基において少なくとも1個のC_H-C_H単結合を、C=C二重結合により置換することによって得られる。

10

【0051】

本発明の意味合いにおいて「アルキニル基」とは、非分枝状または分枝状であり、アルキル基から、アルキル基において少なくとも1個のC_H₂-C_H₂単結合を、C≡C三重結合で置換することにより、またはアルケニル基から、アルケニル基において少なくとも1個のC_H₂-C_H₂単結合および／またはC_H=C_H二重結合を、それぞれC≡C三重結合で置換することによって得られる。

【0052】

飽和シクロアルキル基は、飽和環内に少なくとも3個の炭素原子が存在するアルキル基であり、これに加えてさらにまた、環に存在しない別の炭素原子を有することができる。これらは、これらの環炭素原子のいずれかによって、または環内に存在しない炭素原子によって、残りの分子と連結されていてよい。本発明の意味合いにおいて、シクロアルキル基は特に、シクロプロピル、シクロブチル、シクロプロピルメチル、シクロペンチル、シクロブチルメチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、シクロドデシル、シクロトリデシル、シクロテトラデシル、シクロペンタデシルから選択されている。

20

【0053】

不飽和シクロアルキル基(=シクロアルケニルまたはシクロアルキニル)は、飽和シクロアルキル基から、飽和シクロアルキル基における少なくとも1個のC_H-C_H単結合を、少なくとも1個のC=C二重結合によって置換し(シクロアルケニル)、かつ／またはC_H₂-C_H₂単結合をC≡C三重結合によって置換する(シクロアルキニル)ことによって得られる。

30

【0054】

本発明の意味合いにおいて(ヘテロ)芳香族基とは、ヘテロ芳香族または芳香族の基である。

【0055】

芳香族基は、炭素原子および少なくとも1個の芳香族環のみを有する。芳香族基は特に、アリール基、アラルキル基、アルカリール基から選択されている。アリール基は芳香族環のみを有し、芳香族環の炭素原子によって分子と連結されている。アリール基は好ましくは、フェニルである。

40

【0056】

アルカリール基は、少なくとも1個の芳香族環を有し、これを介してアルカリール基は残りの分子と連結されており、これに加えて、芳香族環にアルキル基も有する。アルカリール基は好ましくは、トリルである。

【0057】

アラルキル基は形式上、アルキル基の水素原子を、芳香族炭化水素環、好ましくはフェニルで置換することによって得られる。好ましいアラルキル基は、ベンジル、フェニルエチル、 α -メチルベンジルである。

【0058】

ヘテロ芳香族基は特に、ヘテロアリール基、ヘテロアラルキル基、アルキルヘテロアリ

50

ール基から選択されている。これは、芳香族環内に、またはヘテロアラルキル基の場合、もしくはアルキルヘテロアリアル基の場合には代替的に、もしくはさらに芳香族環外に、さらなる少なくとも1個のヘテロ原子、特に窒素、酸素、硫黄から成る群から選択されるヘテロ原子を有する芳香族基である。

【0059】

好ましい（ヘテロ）芳香族基は、先に規定した化学構造（I I I）の環、アゾール、イミダゾール、ピロール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チオフェン、フラン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、テトラジン、チアジン、ベンゾフラン、プリン、インドール、9-アントリル、9-フェナントリルから成る群から選択されている。

10

【0060】

本発明によるポリマーは、容易な低コストの方法で、また慣用の出発材料から良好に製造することができる。使用する重合の種類に応じて、モノマーは部分的に、市販で非常に低い価格で得られる出発物質から、1つの合成段階だけで、クロマトグラフィー分離法無しで製造することができ、これは専門文献で公知の製造法に対して明らかな進歩をもたらす。重合のためには、さらなるモノマーは必要ではなく、重合は、高価な金属触媒を必要とせず、製造法としては、容易な重合法を使用することができる。この際、大きなモル質量を有するポリマーが、非常に高い収率で得られる。小さなモル質量を有する重合性基の導入により、モノマーのモル質量を低く保つことができ、二次電荷貯蔵体の理論容量（モル質量に対して反比例する）を最大化することができる。さらに、これらのポリマーにおいて、レドックス活性基は相互に共役していない。その結果、電荷貯蔵体は、平坦な充電／放電プラトローを有する。これらの材料は従来技術によるものとは、市販で非常に低い価格で得られる出発物質から、部分的には1つの合成段階で、クロマトグラフィー分離法無しで容易に合成される点で異なる。さらに、本発明によるポリマーの高いレドックス電位は、公知の系よりも高いセル電圧とエネルギー密度を可能にし、より高い放電圧がもたらされる。

20

【0061】

本発明によるポリマーは、ホモポリマー、またコポリマーでもあり得る。ホモポリマーとは、1種のモノマーのみから合成されたポリマーである。コポリマーとは、2種以上のモノマーから合成されたポリマーである。合成において2種以上のモノマーを使用すると、本発明によるポリマーの繰り返し単位のモノマーは、ポリマー内においてランダムな分布で、ブロックとして、または交互に存在しうる。本発明によるポリマーは、直線状（構造（I I）のように）、また横方向に架橋して（構造（I）のように）、存在し得る。

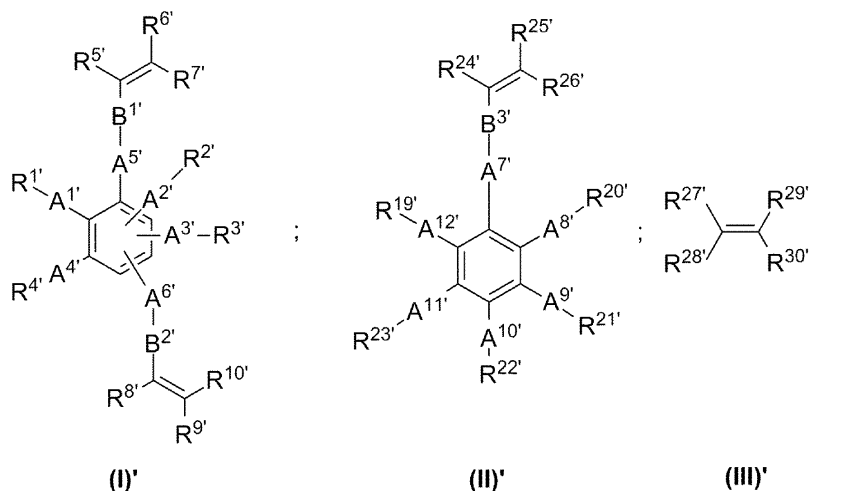
30

【0062】

本発明によるポリマーは、下記構造（I）'または（I I）'の化合物を、任意でまた構造（I I I）'とともに、当業者に公知のようにアニオン重合、カチオン重合、またはラジカル重合させることにより、合成することができる。構造（I）'または（I I）'において、基 $R^{1'}$ ～ $R^{10'}$ および $R^{19'}$ ～ $R^{30'}$ 、 $B^{1'}$ ～ $B^{3'}$ および $A^{1'}$ ～ $A^{12'}$ はそれぞれ、先に R^1 ～ R^{10} および R^{19} ～ R^{30} 、 B^1 ～ B^3 、および A^1 ～ A^{12} について記載した意味を有する。

40

【化 9】



10

【0063】

ここで構造 (I) のポリマーは、構造 (I) ' のモノマーのみを使用するアニオン重合、カチオン重合またはラジカル重合により得ることができ、こうして得られる構造 (I) のポリマーは、 $m^1 = m^2 = 0$ のホモポリマーである。

20

【0064】

ここで構造 (I) のポリマーは、構造 (I) ' および (II) ' のモノマーを使用するアニオン重合、カチオン重合またはラジカル重合によって得ることができ、こうして得られる構造 (I) のポリマーは、 $m^1, m^2 \geq 0$ のコポリマーであり、上記構造 (I) における基 R¹¹、R¹³、R¹⁵ または R¹⁷ は、それぞれ相互に独立して、前述の一般構造 (II) の基である。

【0065】

ここで構造 (I) のポリマーは、構造 (I) ' および (III) ' のモノマーを使用するアニオン重合、カチオン重合またはラジカル重合によって得ることができ、こうして得られる構造 (I) のポリマーは、 $m^1, m^2 \geq 0$ のコポリマーであり、上記構造 (I) における基 R¹¹、R¹³、R¹⁵、R¹⁷ は、一般構造 (III) の基でなくてもよい。

30

【0066】

ここで構造 (I) のポリマーは、構造 (I) '、(II) ' および (III) ' のモノマーを使用するアニオン重合、カチオン重合またはラジカル重合によって得ることができ、こうして得られる構造 (I) のポリマーは、 $m^1, m^2 \geq 0$ のコポリマーであり、上記構造 (I) における基 R¹¹、R¹³、R¹⁵、R¹⁷ は、それぞれ相互に独立して、前述の一般構造 (III) の基であってもよい。

【0067】

ここで構造 (II) のポリマーは、構造 (II) ' のモノマーのみを使用する、カチオン重合またはラジカル重合により得ることができ、こうして得られる構造 (II) のポリマーは、 $m^3 = 0$ のホモポリマーである。

40

【0068】

ここで構造 (II) のポリマーは、構造 (II) ' および (III) ' のモノマーを使用する、カチオン重合またはラジカル重合により得ることができ、こうして得られる構造 (II) のポリマーは、 $m^3 \geq 0$ のコポリマーである。

【0069】

構造 (I) ' および (II) ' の化合物は、公知の方法によって当業者に手に入り、例えばジヒドロキシベンゼンまたはジハロゲンベンゼンと酢酸ビニルまたはハロゲンアルカンとの反応によって、以下の式 (合成式 1) に記載のようにして手に入る。これらの例は、上記構造 (I) ' を用いて示されているが、上記構造 (II) ' の化合物の合成につい

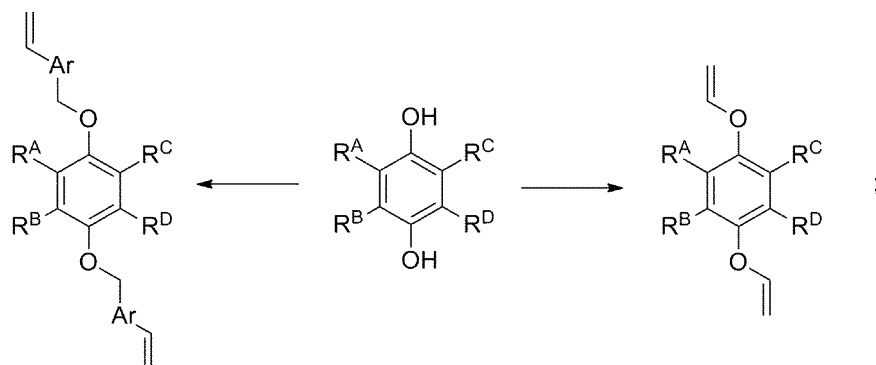
50

でも対応している。 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D は、構造 (I) ' からの $A^{1'}$ ~ $R^{1'}$ 、 $A^{2'}$ ~ $R^{2'}$ 、 $A^{3'}$ ~ $R^{3'}$ 、 $A^{4'}$ ~ $R^{4'}$ に相当する。Ar とは、芳香族の 3 員環、5 員環または 6 員環、例えばフェニレンを言う。

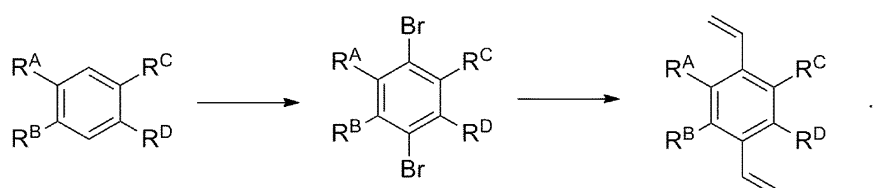
【0070】

合成式 1

【化 10】



10



20

【0071】

化学構造 (I) および (II) に記載の本発明によるポリマーは、当業者に慣用の重合法によって、例えばカチオン重合（ポリビニルエーテルと同様に）、ラジカル重合（ポリスチレンと同様に）、またはアニオン重合によって、それぞれモノマー (I) '、(II) ' および (III) ' から合成することができる。

【0072】

カチオン重合は、好ましくは $-30 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲で、有利には $-20 \sim 50^\circ\text{C}$ の温度範囲で溶媒中、 $0.1 \sim 100$ 時間の反応時間で、触媒、例えばルイス酸またはプロトン酸、好ましくは硫酸、硝酸、過塩素酸、ホウ素トリフルオロエーテル錯体、三塩化アルミニウム、四塩化スズ、または四塩化チタンを用いて行う。使用する溶剤について、何ら制限は無い。好ましい有機溶剤は、例えば N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキソラン、1, 2-ジクロロエタン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼンである。

30

【0073】

ラジカル重合は、制御されたラジカル重合法（例えば可逆的付加-開裂連鎖移動重合（ATRP）、またはニトロキシドを介した重合（NMP））の群から選択されていてよく、 $-30 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲、有利には $40 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度範囲で、溶剤中、 $0.1 \sim 100$ 時間の反応時間で、開始剤、例えばアゾ化合物または過酸化物、好ましくはベンゾイルペルオキシドまたは 2, 2'-アゾビスイソチロニトリルを使用して、実施することができる。使用する溶剤について、何ら制限は無い。好ましい有機溶剤は、例えば N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキソラン、1, 2-ジクロロエタン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼンである。

40

【0074】

アニオン重合は、好ましくは $-78 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲、有利には $-50 \sim 50^\circ\text{C}$ の

50

温度範囲で溶剤中、0.1～100時間の反応時間で、触媒、例えばルイス塩基または塩基、好ましくは金属アミド、例えばナトリウムアミドおよび LiC_2H_5 、アルコキシド、例えばメタノラートもしくはエタノラート、水酸化物、例えば水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウム、シアン化物、ホスフィン、アミンもしくは有機金属化合物、例えば n -ブチルリチウムまたはビニルマグネシウムブロミドを用いて、合成される。使用する溶剤について、何ら制限は無い。有機溶剤、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキソラン、ジエチルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル、トルエン、キシレン、クロロベンゼンまたは o -ジクロロベンゼンが好ましい。

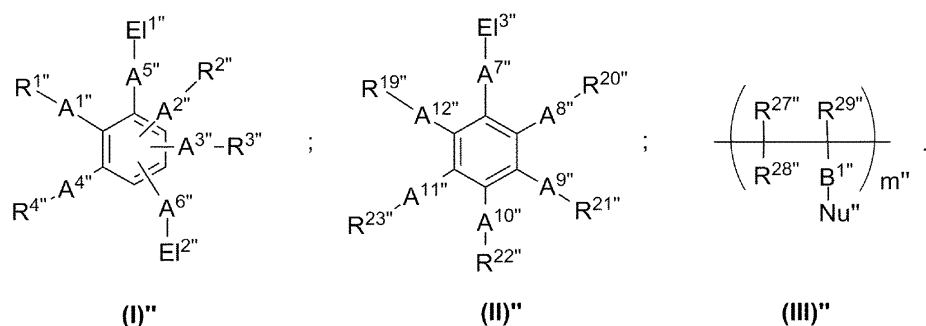
【0075】

カチオン重合、アニオン重合またはラジカル重合を導電性添加剤、例えば以下に記載する炭素材料（およびまたカーボンブラック、例えば「SuperP（登録商標）」）の存在下で行うことが有利であると実証されており、他のポリマーについては、「A. Vlad, J. Rolland, G. Hauffman, B. Ernould, J. F. Gohy, ChemSusChem 2015, 8, 1692～1696」に記載されている。

【0076】

あるいは、化学構造（I）および（II）に記載の本発明によるポリマーは、ポリマー類似反応によって製造することもできる。その際、以下の構造（I）' または（II）' の化合物を、ポリマー構造（III）' と反応させることができる：

【化11】



【0077】

構造（I）' または（II）' において、基 $\text{R}^{1'}$ ～ $\text{R}^{4'}$ 、 $\text{R}^{19'}$ ～ $\text{R}^{23'}$ 、 $\text{R}^{27'}$ ～ $\text{R}^{29'}$ 、および $\text{A}^{1'}$ ～ $\text{A}^{12'}$ はそれぞれ、 R^1 ～ R^4 、 R^{19} ～ R^{23} 、 R^{27} ～ R^{29} 、および A^1 ～ A^{12} について記載した意味を有する。 m' は、 m^3 について記載した意味を有する。

【0078】

Nu' は、求核性基、好ましくはヒドロキシであり、 $\text{E}1^{1'}$ 、 $\text{E}1^{2'}$ 、 $\text{E}1^{3'}$ はそれぞれ、求電子性基である。 $\text{A}^{5'}$ 、 $\text{A}^{6'}$ 、 $\text{A}^{7'}$ が酸素の場合、 $\text{E}1^{1'}$ 、 $\text{E}1^{2'}$ 、 $\text{E}1^{3'}$ は好ましくはそれぞれ、一価のハロアルキル基であり、ここでハロゲンは、好ましくは塩素、臭素またはヨウ素である。

【0079】

$\text{A}^{5'}$ 、 $\text{A}^{6'}$ 、 $\text{A}^{7'}$ が直接結合の場合、 $\text{E}1^{1'}$ 、 $\text{E}1^{2'}$ 、 $\text{E}1^{3'}$ は好ましくはそれぞれ、イソシアネート、カルボン酸、カルボニル基、無水カルボン酸、カルボン酸ハロゲン化物（ここでカルボン酸ハロゲン化物におけるハロゲンは、好ましくは塩素、臭素またはヨウ素である）、ハロアルキル基（ここでハロアルキル基におけるハロゲンは、好ましくは塩素、臭素またはヨウ素である）から選択される基である。

【0080】

$\text{A}^{5'}$ ～ $\text{E}1^{1'}$ 、 $\text{A}^{6'}$ ～ $\text{E}1^{2'}$ 、 $\text{A}^{7'}$ ～ $\text{E}1^{3'}$ はそれぞれ求核的に、基 Nu' によって攻撃され、このため構造（I）' または（II）' の化合物と、（III）' との間に共有結合が作製される。 $\text{B}^{1'}$ は、 $\text{E}1^{1'}$ 、 $\text{E}1^{2'}$ 、 $\text{E}1^{3'}$ および Nu' の間の反応によって生じる基が、 $\text{B}^{1'}$ とともに、 B^1 、 B^2 また

は B³ について記載された意味を有すると規定されている。

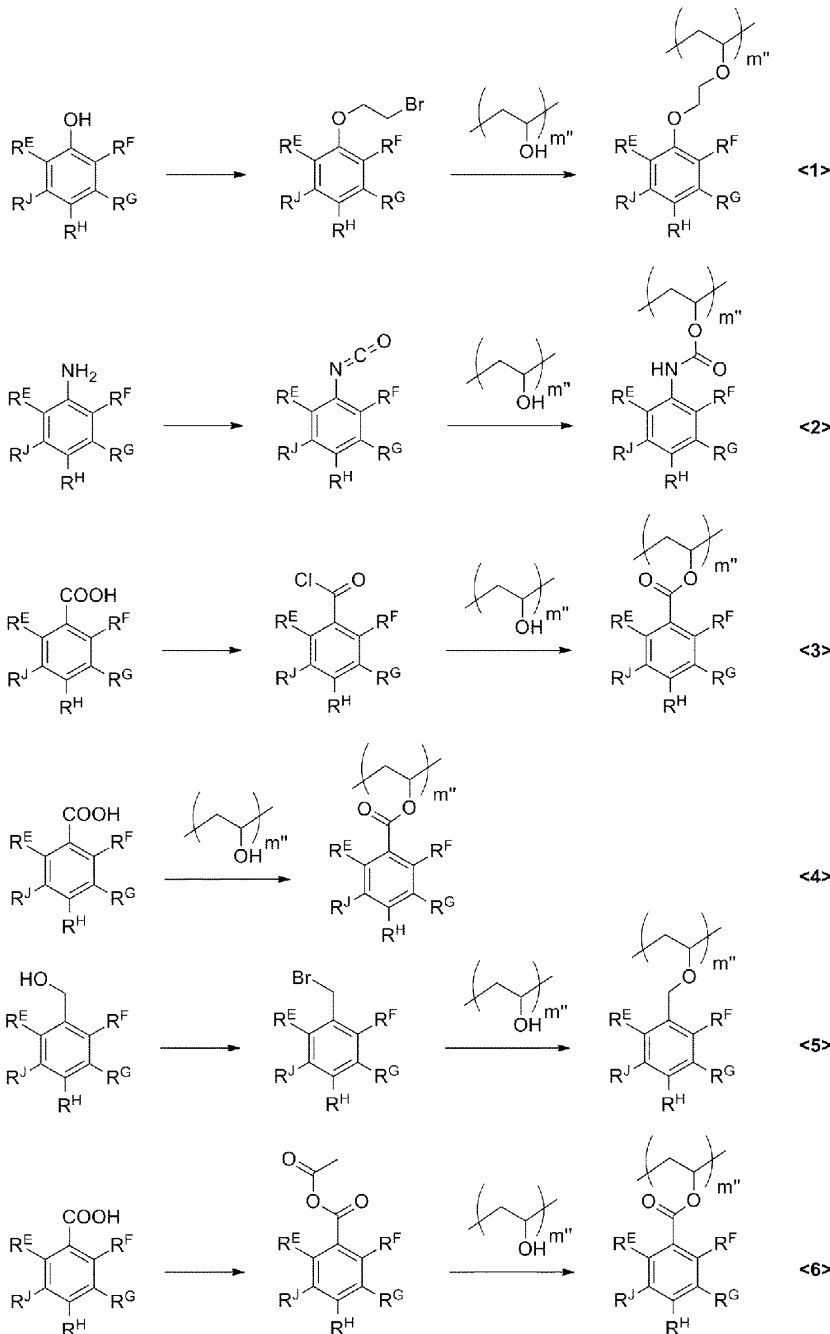
【0081】

以下の例（合成式 2 に示す）は、上記構造（I I）' ' を用いて示されているが、上記構造（I）' ' の化合物の反応についても対応している。R^E、R^F、R^G、R^H、R^Jは、構造（I I）' ' からの A¹²' ' - R¹⁹' '、A⁸' ' - R²⁰' '、A⁹' ' - R²¹' '、A¹⁰' ' - R²²' ' または A¹¹' ' - R²³' ' に相当する。

【0082】

合成式 2

【化 1 2】



【0083】

合成式 2 からの上記反応<1>~<6>において適用すべき反応条件は、当業者に慣用である。

【0084】

一般式（I I）' ' における A⁷' ' が直接結合に相当し、E¹³' ' がイソシアネート

10

20

30

40

50

基に相当する場合、ポリマー化合物との反応は、ウレタン合成の公知の方法とそのバリエーションに従って行うことができる（合成式2、反応<2>参照）。この場合に反応は好ましくは $-78 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、有利には $-40 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、溶剤中、 $0.1 \sim 100$ 時間の反応時間で行う。使用する溶剤について、何ら制限は無い。非プロトン性有機溶剤、例えばN, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンまたはo-ジクロロベンゼンが好ましい。

【0085】

一般式(I I)' 'における $A^{7'}$ が直接結合に相当し、 $E^{13'}$ がカルボン酸ハロゲン化物基に相当する場合、ポリマー化合物との反応は、カルボン酸エステル合成の公知の方法とそのバリエーションに従って行うことができる（合成式2、反応<3>参照）。この場合に反応は好ましくは、 $-78 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、有利には $-40 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、溶剤中、 $0.1 \sim 100$ 時間の反応時間で、触媒、例えばピリジン誘導体、例えば典型的には4-(ジメチルアミノ)ピリジン、またはカルボジイミド誘導体、例えば典型的にはN, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミドを用いて行う。使用する溶剤について、何ら制限は無い。非プロトン性有機溶剤、例えばN, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリジン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンまたはo-ジクロロベンゼンが好ましい。

【0086】

一般式(I I)' 'における $A^{7'}$ が直接結合に相当し、 $E^{13'}$ がカルボン酸基に相当する場合、ポリマー化合物との反応は、カルボン酸エステル合成の公知の方法とそのバリエーションに従って行うことができる（合成式2、反応<4>参照）。この場合に反応は好ましくは、 $-78 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、有利には $40 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、溶剤中、 $0.1 \sim 100$ 時間の反応時間で、触媒、例えばピリジン誘導体、例えば典型的には4-(ジメチルアミノ)ピリジン、またはカルボジイミド誘導体、例えば典型的にはN, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミドを用いて行う。使用する溶剤について、何ら制限は無い。非プロトン性有機溶剤、例えばN, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンまたはo-ジクロロベンゼンが好ましい。

【0087】

一般式(I I)' 'における $A^{7'}$ が直接結合に相当し、 $E^{13'}$ がハロアルキル基に相当する場合、ポリマー化合物との反応は、エーテル合成の公知の方法とそのバリエーションに従って行うことができる（合成式2、反応<5>参照、同じことが、 $E^{13'}$ =ベンジルハロゲン化物基について相当するが、合成式2では図示せず）。この場合に反応は好ましくは、 $-78 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、有利には $-40 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、溶剤中、 $0.1 \sim 100$ 時間の反応時間で、触媒、例えば塩基、例えば水素化ナトリウム、水酸化ナトリウム、カリウム-tert-ブチラート、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エンまたは1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナー5-エンを用いて行う。使用する溶剤について、何ら制限は無い。非プロトン性有機溶剤、例えばN, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンまたはo-ジクロロベンゼンが好ましい。

【0088】

一般式(I I)' 'における $A^{7'}$ が直接結合に相当し、 $E^{13'}$ が無水カルボン酸基に相当する場合、ポリマー化合物との反応は、カルボン酸エステル合成の公知の方法とそのバリエーションに従って行うことができる（合成式2、反応<6>参照）。この場合に反応は好ましくは、 $-78 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、有利には $-40 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範

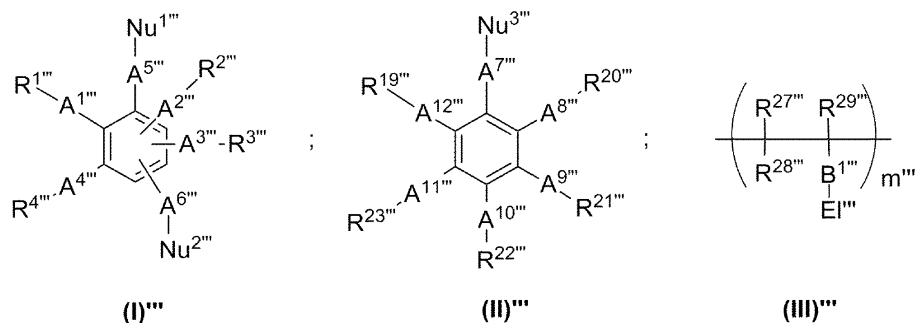
囲で、溶剤中、0.1～100時間の反応時間で、触媒、例えばピリジン誘導体、例えば典型的には4-(ジメチルアミノ)ピリジン、またはカルボジイミド誘導体、例えば典型的にはN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミドを用いて行う。使用する溶剤について、ほとんど制限は無い。非プロトン性有機溶剤、例えばN,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンまたはo-ジクロロベンゼンが好ましい。

【0089】

ポリマー類似反応ではまた、以下の構造(I)'''または(II)'''の化合物を、ポリマー構造(III)'''と反応させることができる：

10

【化13】



20

【0090】

構造(I)'''または(II)'''において、基R^{1'''}～R^{4'''}、R^{19'''}～R^{23'''}、R^{27'''}～R^{29'''}、およびA^{1'''}～A^{12'''}はそれぞれ、R¹～R⁴、R¹⁹～R²³、R²⁷～R²⁹、およびA¹～A¹²について記載した意味を有する。m'''は、m³について記載した意味を有する。

【0091】

A^{5'''}-Nu^{1'''}、A^{6'''}-Nu^{2'''}、A^{7'''}-Nu^{3'''}は、求核性基である。A^{5'''}、A^{6'''}、A^{7'''}が酸素の場合、Nu^{1'''}、Nu^{2'''}、Nu^{3'''}は好ましくは、それぞれ水素基である。A^{5'''}、A^{6'''}、A^{7'''}が直接結合の場合、Nu^{1'''}、Nu^{2'''}、Nu^{3'''}は好ましくは、それぞれヒドロキシルアルキル基またはチオアルキル基である。

30

【0092】

E^{1'''}は、求電子性の有機基、好ましくはハロゲンアルキル、より好ましくはクロロアルキル、ブromoアルキルまたはヨードアルキル、特にクロロアルキルであるか、またはB¹=直接結合の場合、ハロゲン基でもある。

【0093】

E^{1'''}はそれぞれ、A^{5'''}-Nu^{1'''}、A^{6'''}-Nu^{2'''}またはA^{7'''}-Nu^{3'''}によって攻撃され、このため構造(I)'''または(II)'''の化合物と、(III)'''との間に共有結合が作製される。さもなくばB^{1'''}は、E^{1'''}、E^{2'''}、E^{3'''}およびNu^{1'''}の間の反応によって生じる基が、B^{1'''}とともに、B¹、B²またはB³について記載された意味を有すると規定されている。

40

【0094】

以下の例(合成式3に示す)は、上記構造(II)'''を用いて示されているが、上記構造(I)'''の化合物の反応に対しても対応している。R^K、R^L、R^M、R^N、R^Pは、構造(II)'''からのA^{12'''}-R^{19'''}、A^{8'''}-R^{20'''}、A^{9'''}-R^{21'''}、A^{10'''}-R^{22'''}またはA^{11'''}-R^{23'''}に相当する。

【0095】

合成式3からの後述の反応<1>～<4>において適用すべき反応条件は、当業者に慣

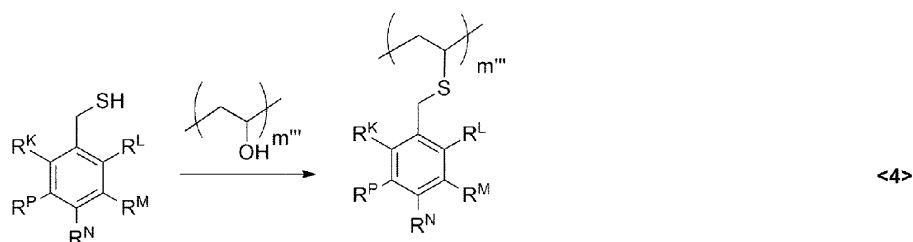
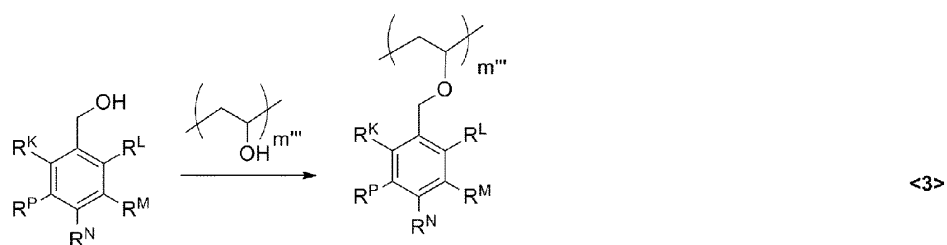
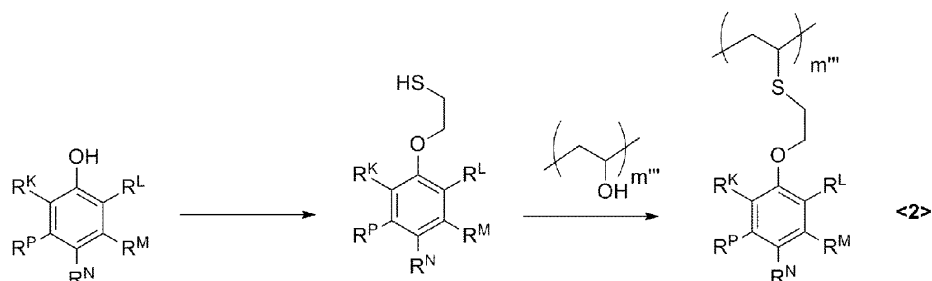
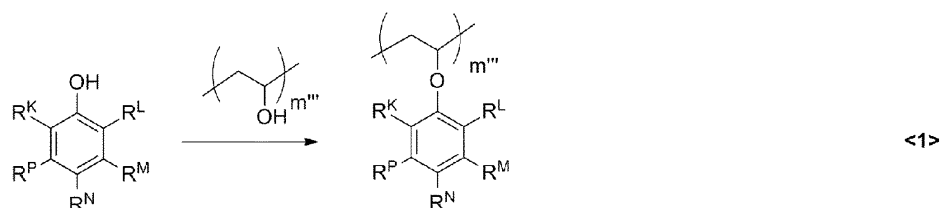
50

用である。

【0096】

合成式3

【化14】



【0097】

一般式 (I I) ' ' ' における $A^{7' ' '}$ - $Nu^{3' ' '}$ がヒドロキシ基 (合成式 3、反応<1>)、またはチオアルコキシ基 (合成式 3、反応<2>) であり、かつ $E1^{3' ' '}$ が同様にヒドロキシ基である場合、ポリマー化合物との反応は、エーテル合成の公知の方法、およびそのバリエーションによって行うことができる。この場合に反応は好ましくは、 $-78 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、有利には $-40 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、溶剤中、 $0.1 \sim 100$ 時間の反応時間で、触媒、例えば塩基、例えば水素化ナトリウム、水酸化ナトリウム、カリウム-tert-ブチラート、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカー-7-エンまたは 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナー-5-エンを用いて行う。使用する溶剤について、何ら制限は無い。非プロトン性有機溶剤、例えば N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンまたは o-ジクロロベンゼンが好ましい。

【0098】

同じように重合類似反応でも、アジドとポリアルキンとを反応させることができる (合

10

20

30

40

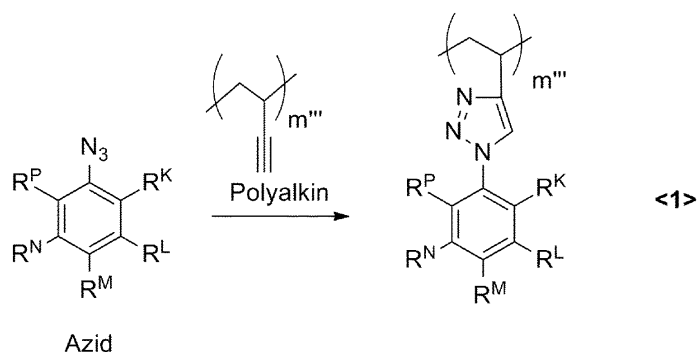
50

成式 4)。 m'''' は、 m^3 について記載した意味を有する。 R^K 、 R^L 、 R^M 、 R^N 、 R^P は、前述の意味を有する。

【0099】

合成式 4

【化15】



10

【0100】

ポリアルキンとの反応は、アジド／アルキンクリック反応の公知の手法およびそのバリエーションに従って、合成することができる（合成式 4、反応<1>参照）。上述の化合物は好ましくは、 $-78 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲、有利には $-40 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度範囲で、溶剤中、 $0.1 \sim 100$ 時間の反応時間で合成される。使用する溶剤について、何ら制限は無い。非プロトン性有機溶剤、例えば N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンまたは o-ジクロロベンゼンが好ましい。

20

【0101】

本発明によるポリマーは特に、電荷貯蔵体においてレドックス活性電極材料として使用するため、好ましくは電気エネルギーを貯蔵するため、さらに好ましくは正極素子として、適している。

【0102】

より好ましくは、ここでレドックス活性電極材料は、電荷貯蔵体、特に二次電池のための電極素子の少なくとも部分的な表面被覆として形成されている。ここで電極素子は、少なくとも 1 つの表面層および基材を含む。

30

【0103】

電気エネルギーを貯蔵するためのレドックス活性材料とは、電荷を例えば電子の収容または放出によって貯蔵および再度放出可能な材料である。この材料は例えば活性電極材料として、電荷貯蔵体において使用することができる。電気エネルギーを貯蔵するためのこのような電荷貯蔵体は、特に二次電池（または「蓄電池」とも呼ばれる）、レドックスフロー電池、スーパーキャパシタから成る群から選択されており、好ましくは二次電池である。

40

【0104】

電荷貯蔵体は好ましくは、二次電池である。二次電池は、セパレータによって相互に分離された負極と正極、また電極およびセパレータを取り囲む電解質を含む。

【0105】

セパレータは、イオン透過性の、電荷平衡を可能にする多孔質層である。セパレータの役割は、正極を負極から分離すること、および電荷平衡をイオンの置換によって可能にすることにある。二次電池のセパレータとしては、特に多孔質材料、好ましくはポリマー化合物、例えばポリオレフィン、ポリアミドまたはポリエステルから成る膜を使用する。さらに、多孔質セラミック材料からのセパレータを使用することができる。

【0106】

50

電解質の主な役割は、電荷平衡に必要なイオン伝導性を保証することである。二次電池の電解質は、液体でも、高いイオン導電性を有するオリゴマーまたはポリマーの化合物（「ゲル電解質」または「固体電解質」）であってもよい。しかしながら、オリゴマーまたはポリマーの化合物が好ましい。電解質が液状の場合、電解質は特に、1種以上の溶剤と、1種以上の導電性塩とから構成される。

【0107】

電解質の溶剤は、好ましくは相互に独立して、高い沸点および高いイオン導電性を有するが、低い粘度を有する1種以上の溶剤を含み、これは例えばアセトニトリル、ジメチルスルホキシド、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、酢酸エチル、1,3-ジオキソランまたは水である。

10

【0108】

電解質の導電性塩は、式 M^{e+} のカチオンと式 An^{f-} のアニオンから成る式 $(M^{e+})_a (An^{f-})_b$ のものであり、ここでeおよびfは、MおよびAnの電荷に応じた整数であり、aおよびbは、導電性塩の分子組成を表す整数である。

【0109】

上記導電性塩のカチオンとしては、正に帯電したイオン、好ましくは第一および第二主族の金属、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムまたはマグネシウム、また副族のその他の金属、例えば亜鉛、ならびに有機カチオン、例えば第四級アンモニウム化合物、例えばテトラアルキルアンモニウム化合物を使用する。好ましいカチオンは、リチウムである。

20

【0110】

上記導電性塩のアニオンとして好ましくは、無機アニオン、例えばヘキサフルオロホスホン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、トリフラート、ヘキサフルオロヒ酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、テトラフルオロアルミン酸イオン、テトラフルオロインダート、過塩素酸イオン、ビス（オキサラト）ホウ酸イオン、テトラクロロアルミン酸イオン、テトラクロロ没食子酸イオン、また有機アニオン、例えば $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、アルコラート、例えばtert-ブタノラートまたはイソプロピルアルコラート、またハロゲン化物イオン、例えばフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、またヨウ化物イオンを使用する。好ましいアニオンは、過塩素酸イオン、 ClO_4^- である。よって好ましい導電性塩は、 $LiClO_4$ である。

30

【0111】

イオン性液体を使用する場合、これは電解質の溶剤として、導電性塩として、また錯体電解質として使用することができる。

【0112】

この実施形態において、その際にレドックス活性電極材料は、電荷貯蔵体、特に二次電池のための電極素子の少なくとも部分的な表面被覆として形成されており、電極素子は、基材表面上にある層を少なくとも部分的に有する。この層は、特に電荷を貯蔵するためのレドックス活性材料としての本発明によるポリマー、および特に少なくともまた導電性添加剤、ならびに特にまた少なくとも1種の結合添加剤を含有する組成物を含む。

40

【0113】

この組成物（組成物に対する別称は「コンポジット」）を基材上に施与することは、当業者に公知の方法によって可能である。特に本発明によるポリマーは、電極スラリーによって基材に施与する。

【0114】

電極素子の基材は特に、導電性材料、好ましくは金属、炭素材料、酸化物物質から選択されている。

【0115】

好ましい金属は、白金、金、鉄、銅、アルミニウムまたはこれらの金属の組み合わせか

50

ら選択されている。好ましい炭素材料は、ガラス状炭素、黒鉛フィルム、グラフェン、炭素シートから選択されている。好ましい酸化物質は例えば、インジウムスズ酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）、アンチモン亜鉛酸化物（AZO）、フッ素錫酸化物（FTO）またはアンチモンスズ酸化物（ATO）から成る群から選択されている。

【0116】

電極素子の表面層は少なくとも、電荷を貯蔵するためのレドックス活性材料としての本発明によるポリマー、ならびに特に少なくとも導電性添加剤、および結合添加剤を含有する。

【0117】

導電性添加剤は特に、少なくとも1種の導電性材料、好ましくは炭素材料、導電性ポリマーから成る群から選択されるものであり、これは特に炭素材料である。炭素材料は特に、炭素繊維、カーボンナノチューブ、黒鉛、カーボンブラック、グラフェンから成る群から選択されており、特に好ましくは炭素繊維である。導電性ポリマーは特に、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）ポリスチレンスルホナート（＝PEDOT：PSS）、ポリアルセン（Polyarcene）から成る群から選択されている。

【0118】

結合添加剤は特に、結合特性を有する材料であり、好ましいポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスルホン、セルロース誘導体、ポリウレタンから成る群から選択されている。

【0119】

ここで本発明によるポリマーは、特に電極素子の基板上に電極スラリーで施与する。

【0120】

電極スラリーは溶液または懸濁液であり、本発明によるポリマー、ならびに特に前述の導電性添加剤、および前述の結合添加剤を含有する。

【0121】

電極スラリーは好ましくは、溶剤、および電気エネルギーを貯蔵するためのレドックス活性材料を含有するさらなる構成要素（これは特に、本発明によるポリマーである）、ならびに好ましくは導電性添加剤および結合添加剤も有する。

【0122】

さらなる構成要素において、電気エネルギーを貯蔵するためのレドックス活性材料（これは特に、本発明によるポリマーである）の割合は好ましくは、5～100質量%であり、導電性添加剤の割合は、0～80質量%、好ましくは5～80質量%であり、結合添加剤の割合は0～10質量%、好ましくは1～10質量%であり、ここでその合計は100質量%になる。

【0123】

電極スラリーのための溶剤としては、相互に独立して1種以上の溶剤、好ましくは高い沸点を有する溶剤、好ましくはN-メチル-2-ピロリドン、水、ジメチルスルホキシド、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、N，N'-ジメチルホルムアミド、N，N'-ジメチルアセトアミドから成る群から選択されるものを使用する。電気エネルギーを貯蔵するためのレドックス活性材料、特に本発明によるポリマーの濃度は、上記電極スラリーにおいて好ましくは0.1～10mg/ml、特に好ましくは0.5～5mg/mlである。

【0124】

本発明のポリマーを、電荷貯蔵体のためのレドックス活性材料として、正極素子として使用する場合、負極では電荷を貯蔵するためのレドックス活性材料として、本発明によるポリマーよりも低い電気化学電位でのレドックス反応を示す材料を使用する。このような

10

20

30

40

50

材料は好ましくは、炭素材料、特に黒鉛、グラフェン、カーボンブラック、炭素繊維、カーボンナノチューブから成る群から選択されているもの、金属または合金、特にリチウム、ナトリウム、マグネシウム、リチウム-アルミニウム、 Li-Si 、 Li-Sn 、 Li-Ti 、 Si 、 SiO 、 SiO_2 、 Si-SiO_2 錯体、 Zn 、 Sn 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 GeO 、 GeO_2 、 WO_2 、 MoO_2 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ および $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ から選択されているもの、ならびに有機レドックス活性材料から成る群から選択されている。有機レドックス活性材料の例は、安定的な有機ラジカルを有する化合物、有機硫黄単位を有する化合物、キノン構造を有する化合物、ジノン系を有する化合物、共役カルボン酸および共役カルボン酸塩、フタルイミド構造またはナフタルイミド構造を有する化合物、ジスルフィド化合物を有する化合物、ならびにフェナントレン構造を有する化合物およびその誘導体である。負極において上記レドックス活性オリゴマーまたはポリマー化合物を使用する場合、この化合物はまた、これらのオリゴマーまたはポリマー化合物、導電性添加剤、および結合添加剤から任意の比で成るコンポジット、つまり組成物であってよい。この場合にも導電性添加剤は特に、少なくとも1種の導電性材料、好ましくは炭素材料、導電性ポリマーから成る群から選択されるものであり、特に炭素材料である。炭素材料は特に、炭素繊維、カーボンナノチューブ、黒鉛、カーボンブラック、グラフェンから成る群から選択されており、特に好ましくは炭素繊維である。導電性ポリマーは特に、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン) ポリスチレンスルホナート (= PEDOT: PSS)、ポリアルセンから成る群から選択されている。この場合にも結合添加剤は特に、結合特性を有する材料であり、好ましいポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスルホン、セルロース誘導体、ポリウレタンから成る群から選択されている。

【0125】

このコンポジットは前述のように電極スラリーを用いて、塗膜形成するための公知の方法により、基材上の層として存在してよい。

【図面の簡単な説明】

【0126】

【図1】図面1 (= 図1) は、2 (0.1 Mの TBA PF_6 により CH_2Cl_2 中で1ミリモラー) のサイクリックボルタモグラムの、様々な測定速度 (mV/s で記載) で示す。x 軸は電位 V を表し、y 軸は電流を mA で表す。

【図2】図面2 (= 図2) は、5 (0.1 Mの TBA ClO_4 により CH_2Cl_2 中で1ミリモラー) のサイクリックボルタモグラムの、様々な測定速度 (mV/s で記載) で示す。x 軸は電位 V を表し、y 軸は電流を mA で表す。

【図3】図面3 (図3) は、測定電圧 V (y 軸) を、6 により製造した本発明による電極の、1回または2回または10回の充放電サイクル後の容量 (x 軸) に対して示す (充電速度 = 1 C、つまり60分での完全充電、段落4. 1)。グラフ中で黒塗りの記号は充電サイクルを示し、白塗りの記号は放電サイクルを示す。

【図4】図面4 (図4) は、測定電圧 V (y 軸) を、13 により製造した本発明によらない電極の、1回または2回または10回の充放電サイクル後の容量 (x 軸) に対して示す (充電速度 = 1 C、つまり60分での完全充電、段落4. 2)。グラフ中で黒塗りの記号は充電サイクルを示し、白塗りの記号は放電サイクルを示す。

【図5】図面5 (図5) は、測定電圧 V (y 軸) を、16 により製造した本発明によらない電極の、1回または2回または10回の充放電サイクル後の容量 (x 軸) に対して示す (充電速度 = 1 C、つまり60分での完全充電、段落4. 3)。グラフ中で黒塗りの記号は充電サイクルを示し、白塗りの記号は放電サイクルを示す。

【0127】

以下、本発明を図に示された実施例を用いて、製造および使用のためにより詳細に説明するが、本発明がこれに制限されることはない。

【0128】

実施例

1. 一般事項

1. 1 略号

AIBN: アゾビス(イソブチロニトリル)、DMAP: ジメチルアミノピリジン、DMF: ジメチルホルムアミド、NEt₃: トリエチルアミン、TBAClO₄: テトラブチルアンモニウムペルクロラート、TBAPF₆: テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファート、THF: テトラヒドロフラン、Tol.: トルエン。

【0129】

以下の反応式に記載する、括弧を付した数字は、その合成が記載されている段落をそれぞれ示す。

【0130】

1. 2 測定法

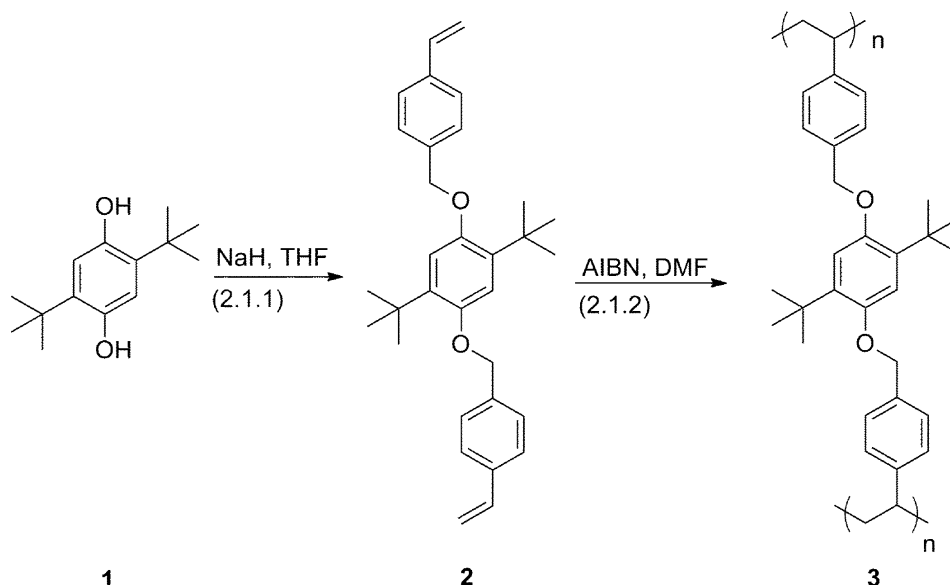
¹Hおよび¹³C-NMR分光分析を、Bruker AC 300 (300 MHz) の分光計で、298 Kで記録した。サイクリックボルタンメトリーおよびガルバノスタット実験については、Biologic VMP 3のポテンシオスタットを用いた。サイズ排除クロマトグラフィーは、Agilent 1200 series System (脱気器: PSS、ポンプ: G1310A、自動サンプラー: G1329A、炉: Techlab、DAD検出器: G1315D、RI検知器: G1362A、溶離剤: DMAc + 0.21% LiCl、1 ml/分、温度: 40℃、カラム: PSS GRAM guard/1000/30 Å) を用いて行った。

【0131】

2. 本発明による例

2. 1 E1: 4, 4'((2, 5-ジ-tert-ブチル-1, 4-フェニレン)ビス(オキシ))ビス(メチレン))ビス(ビニルベンゼン) 2 の合成および重合

【化16】



【0132】

2. 1. 1: 4, 4'((2, 5-ジ-tert-ブチル-1, 4-フェニレン)ビス(オキシ))ビス(メチレン))ビス(ビニルベンゼン) 2 の合成

THF中で0.5 Mの1の溶液(3 g、13.5 mmol)を、15 mLのTHF中のNaHの氷冷懸濁液(1.35 g、33.7 mmol、鉱油中で60%の分散液)に滴加し、完全に添加した後、1時間、室温で攪拌した。引き続き、4-ビニルベンジルクロリド(5.6 mL、40 mmol)を添加し、この反応混合物を48時間、50℃で攪拌した。この反応を水で停止させ、ジクロロメタンで抽出した。有機相はMgSO₄で乾燥さ

せ、溶剤は真空中で除去し、その残渣をヘキサン／ CH_2Cl_2 （４：１）中で沈殿させた。２が３．９５ｇ（８．７ｍｍｏｌ、６４％）、白色の固体として得られた。

【０１３３】

図面１（＝図１）は、２（ CH_2Cl_2 中で１ミリモラー、０．１ＭのＴＢＡＰＦ_６による）についてのサイクリックボルタモグラムを、様々な測定速度で示す。

【数１】

¹H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): δ 7.42 (8H), 6.90 (s, 2H), 6.72 (dd, 2H), 5.76 (d, 2H), 5.24 (d, 2H), 5.06 (s, 4H), 1.36 (s, 18H).

10

【０１３４】

２．１．２：４，４′（（２，５－ジ－tert－ブチル－１，４－フェニレン）ビス（オキシ））ビス（メチレン））ビス（ビニルベンゼン）２を重合させて、３にする

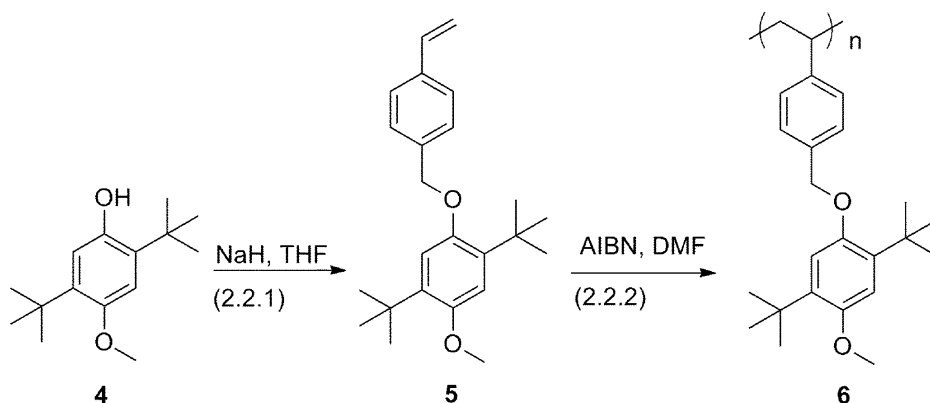
無水DMF中で０．５Ｍの２の溶液（１００ｍｇ、０．２２ｍｍｏｌ）、およびAIBN（１．８０ｍｇ、０．０１１ｍｍｏｌ）を９０分間、アルゴンで脱気した。脱気した溶液を１６時間、８０℃で攪拌した。このポリマーをメタノール中で沈殿させ、洗浄した。その際に３が７９ｍｇ（０．１７ｍｍｏｌ、７８．３％）、白色の固体として得られた。

【０１３５】

２．２ E 2：１，４－ジ－tert－ブチル－２－メトキシ－５－（（４－ビニルベンジル）オキシ）ベンゼン５の合成および重合

20

【化１７】



30

【０１３６】

２．２．１：１，４－ジ－tert－ブチル－２－メトキシ－５－（（４－ビニルベンジル）オキシ）ベンゼン５の合成

THF中で０．４Ｍの４の溶液（２ｇ、８．５ｍｍｏｌ）を、１０ｍＬのTHF中のNaHの氷冷懸濁液（５０７ｍｇ、１２．７ｍｍｏｌ、鉱油中で６０％の分散液）中に滴加し、完全に添加した後、さらに２時間、室温で攪拌した。引き続き、４－ビニルベンジルクロリド（３．６ｍＬ、２５．４ｍｍｏｌ）を添加し、この反応混合物を４８時間、５０℃で攪拌した。この反応を水で停止させ、ジクロロメタンで抽出した。有機相は MgSO_4 で乾燥させ、溶剤および４－ビニルベンジルクロリドは真空中で除去し、残渣はカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、トルエン／ヘキサン、１：１）によって精製した。５が１．９ｇ（５．４ｍｍｏｌ、６３．５％）、白色の固体として得られた。

40

【０１３７】

図面２（＝図２）は、 CH_2Cl_2 中の５（ CH_2Cl_2 中で１ミリモラー、０．１ＭのＴＢＡＣ IO_4 による）についてのサイクリックボルタンメトリーを、様々な測定速度で示す。

【数 2】

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): δ 7.45 (4H), 6.90 (2H), 6.75 (dd, 1H), 5.78 (d, 1H), 5.27 (d, 1H), 5.08 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 1.39 (d, 18H).

【0138】

2. 2. 2 : 1, 4-ジ-tert-ブチル-2-メトキシ-5-((4-ビニルベンジル)オキシ)ベンゼン5を重合させて、6にする

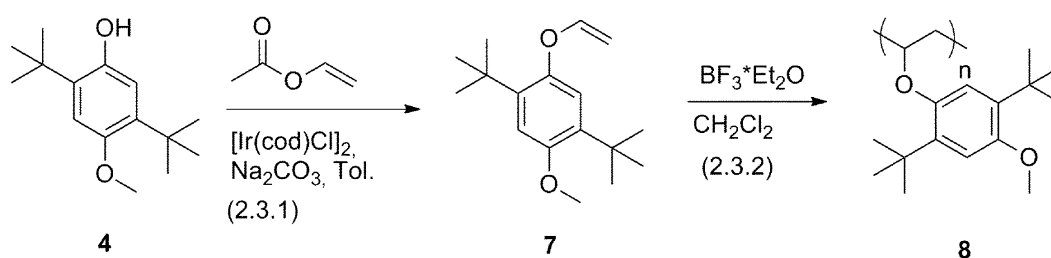
無水DMF中で1.0Mの5の溶液(100mg、0.28mmol)、およびAIBN(1.32mg、0.014mmol)を90分間、アルゴンで脱気した。脱気した溶液を16時間、80℃で攪拌した。このポリマーを、メタノール中で沈殿させた。その際に6が52mg(0.15mmol、51.7%)、白色の固体として得られた。

10

【0139】

2. 3 E3 : 1, 4-ジ-tert-ブチル-2-メトキシ-5-(エテニルオキシ)-ベンゼン7の合成および重合

【化18】



20

2. 3. 1 : 1, 4-ジ-tert-ブチル-2-メトキシ-5-(エテニルオキシ)-ベンゼン7の合成

2, 5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール4(591mg、2.5mmol)、 Na_2CO_3 (318mg、3mmol)および $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (16.8mg、0.025mmol)を、シュレンク内で真空引きした。引き続き、無水トルエン(2.5mL)および酢酸ビニル(0.29mL、3.125mmol)を添加した。この溶液を24時間、アルゴン下にて90℃で攪拌した。この反応溶液を、溶離剤としてトルエンを用いてカラムクロマトグラフィーによってシリカで精製した。7が202mg(31%)、黄色っぽい固体として得られた。

30

【数 3】

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): δ 6.95 (s, 1H), 6.91 (s, 1H), 6.60 (dd, 1H), 4.72 (d, 1H), 4.38 (d, 1H), 3.91 (s, 3H), 1.46 (s, 9H), 1.44 (s, 9H).

【0140】

2. 3. 2 : 1, 4-ジ-tert-ブチル-2-メトキシ-5-(エテニルオキシ)-ベンゼン7を重合させて、8にする

40

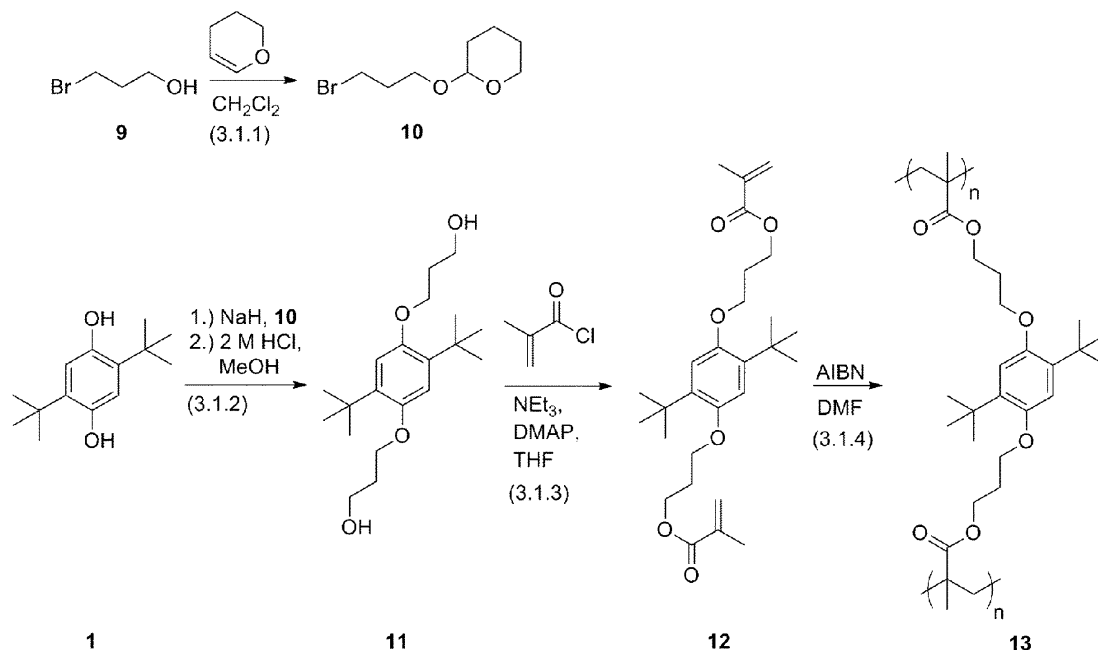
1, 4-ジ-tert-ブチル-2-メトキシ-5-(エテニルオキシ)-ベンゼン7(65.6mg、0.25mmol)7を、アルゴン雰囲気下、0.125mLの無水ジクロロメタン中に溶かし、-78℃に冷却した。引き続き、5mol%の BF_3 エタレート(1.6μL、12.5μmol)を添加した。この反応混合物を24時間、攪拌し、その際にゆっくりと室温に加熱した。ゲル状の溶液を1mLのジクロロメタンで希釈し、メタノール中で沈殿させた。この固体を遠心分離によって分離し、メタノールで洗浄し、真空中で乾燥させた。8が38.8mg(収率59%)、白色の粉末として得られた。

【0141】

3. 比較例

50

3. 1 V1: ((2, 5-ジ-tert-ブチル-1, 4-フェニレン)ビス(オキシ))ビス(プロパン-3, 1-ジイル)-ビス(2-メタクリレート) 12の合成
【化19】



【0142】

3. 1. 1 2-(3-ブロモプロポキシ)テトラヒドロ-2H-ピラン10の合成

CH₂Cl₂中で0.5 Mの1-ブロモ-3-ヒドロキシプロパン9 (10 g、72 mmol) 中に、p-トルエンスルホン酸水和物 (1.37 g、7.2 mmol)、およびジヒドロピラン (9.8 mL、107.9 mmol) を入れ、16時間、室温で攪拌した。この反応物を、水で抽出した。有機相はMgSO₄で乾燥させ、溶剤は真空中で除去し、残渣は真空蒸留によって精製した。10が12.2 g (54.7 mmol、76%)、無色の油として得られた。

【数4】

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm): δ 4.52 (s, 1H), 3.78 (m, 2H), 3.46 (m, 4H), 2.05 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 1.46 (m, 4H).

【0143】

3. 1. 2: 3, 3'-((2, 5-ジ-tert-ブチル-1, 4-フェニレン)ビス(オキシ))ビス(プロパン-1-オール) 11の合成

THF中で0.9 Mの1の溶液 (1 g、4.5 mmol) に、10 mLのTHF中のNaHの氷冷懸濁液 (450 mg、11.2 mmol、鉱油中で60%の分散液) に滴加し、完全に添加した後、さらに2時間、室温で攪拌した。引き続き、10 (5.02 g、22.5 mmol) を添加し、この反応混合物を24時間、50℃で攪拌した。この反応を水で停止させ、ジクロロメタンで抽出した。有機相はMgSO₄で乾燥させ、溶剤は真空中で除去した。さらに精製することなく、残渣を50 mLのメタノールに入れ、2 MのHClを20 mL添加した。保護基の脱離後 (DC対照)、生成物をジクロロメタンで抽出し、MgSO₄によって乾燥させ、溶剤を真空中で除去した。その残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル、1:1) で精製した。11が853 mg (2.5 mmol、56%)、白色の固体として得られた。

【数 5】

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): δ 6.85 (s, 2H), 4.10 (t, 4H), 3.92 (t, 4H), 2.09 (m, 4H), 1.37 (s, 18H).

【0144】

3. 1. 3: ((2, 5-ジ-tert-ブチル-1, 4-フェニレン)ビス(オキシ))ビス(プロパン-3, 1-ジイル)ビス(2-メチルアクリラート) 12 の合成

11 (505 mg, 1.5 mmol) および DMAP (18 mg, 0.15 mmol) を、不活性化した。10 mL の無水 THF、トリエチルアミン (820 μL , 5.9 mmol)、およびメタクリロイルクロリド (570 μL , 5.9 mmol) を冷却しながら添加し、16 時間、室温で撹拌した。この反応を水で停止させ、ジクロロメタンで抽出した。有機相は MgSO_4 で乾燥させ、溶剤は真空中で除去した。その残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル、4:1)で精製した。12 が 565 mg (1.2 mmol, 80.6%)、白色の固体として得られた。

【数 6】

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): δ 6.83 (s, 2H), 6.12 (s, 2H), 5.56 (s, 2H), 4.39 (t, 4H), 4.07 (t, 4H), 2.21 (m, 4H), 1.95 (s, 6H), 1.37 (s, 18H).

【0145】

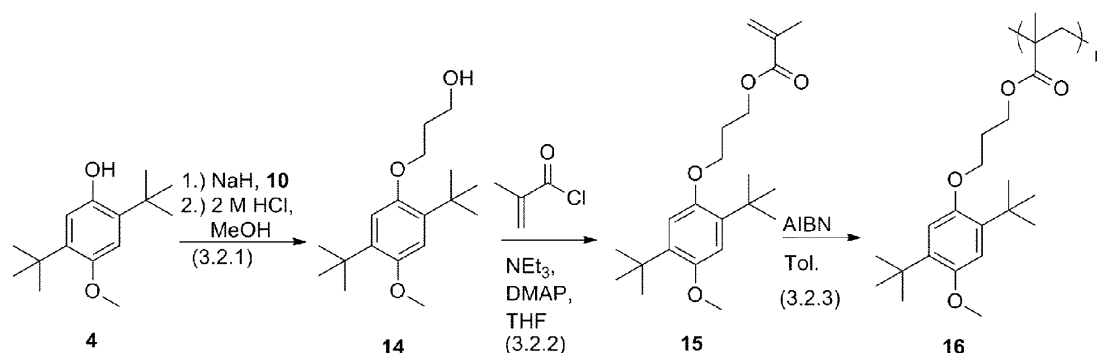
3. 1. 4: ((2, 5-ジ-tert-ブチル-1, 4-フェニレン)ビス(オキシ))ビス(プロパン-3, 1-ジイル)ビス(2-メチルアクリラート) 12 を重合して、13 にする

無水 DMF 中で 0.5 M の 12 の溶液 (100 mg, 0.210 mmol)、および AIBN (1.72 mg, 0.011 mmol) を 90 分間、アルゴンで脱気した。脱気した溶液を 16 時間、80 $^\circ\text{C}$ で撹拌した。このポリマーをメタノール中で沈殿させ、洗浄した。その際に 13 が 65 mg (0.178 mmol, 84.3%)、白色の固体として得られた。

【0146】

3. 2 V2: 3-((2, 5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノキシ)プロピル)メタクリラート 15 の合成および重合

【化 20】



【0147】

3. 2. 1: 3-((2, 5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノキシ)プロパン-1-オール) 14 の合成

THF 中で 0.8 M の 4 の溶液 (2 g, 8.5 mmol) を、10 mL の THF 中の NaH の氷冷懸濁液 (507 mg, 12.7 mmol、鉱油中で 60% の分散液) 中に滴加し、完全に添加した後、さらに 2 時間、室温で撹拌した。引き続き、10 (5.66 g、

25. 4 mmol) を添加し、この反応混合物を 48 時間、50 °C で撹拌した。この反応を水で停止させ、ジクロロメタンで抽出した。有機相は MgSO_4 で乾燥させ、溶剤は真空中で除去した。残渣を 50 mL のメタノールに入れ、2 M の HCl を 20 mL 添加した。保護基の脱離を成功裏に行った後、生成物をジクロロメタンで抽出し、 MgSO_4 によって乾燥させ、溶剤を真空中で除去した。その残渣をゲル濾過（シリカゲル、ヘキサン／酢酸エチル、4 : 1）で精製した。14 が 1.62 g (5.5 mmol、65%)、白色の固体として得られた。

【数 7】

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): δ 6.84 (2H), 4.11 (t, 2H), 3.92 (t, 2H), 3.81 (s, 3H), 2.09 (m, 2H), 1.37 (18H).

10

【0148】

3. 2. 2 : 3 - (2, 5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノキシ) プロピルメタクリレート 15 の合成

14 (500 mg、1.7 mmol) および DMAP (20.8 mg、0.17 mmol) を、不活性化した。10 mL の無水 THF、トリエチルアミン (940 μL 、6.8 mmol)、およびメタクリロイルクロリド (660 μL 、6.8 mmol) を冷却しながら添加し、16 時間、室温で撹拌した。この反応を水で停止させ、ジクロロメタンで抽出した。有機相は MgSO_4 で乾燥させ、溶剤は真空中で除去した。その残渣をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン／酢酸エチル、4 : 1）で精製した。15 が 545 mg (1.5 mmol、88.5%)、白色の固体として得られた。

20

【数 8】

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): δ 6.83 (2H), 6.12 (s, 1H), 5.56 (s, 1H), 4.39 (t, 2H), 4.07 (t, 2H), 3.80 (s, 3H), 2.21 (m, 2H), 1.95 (s, 3H), 1.36 (18H).

【0149】

3. 2. 3 : 3 - (2, 5-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノキシ) プロピルメタクリレート 15 を重合させて 16 にする

30

無水トルエン中で 0.5 M の 15 の溶液 (100 mg、0.275 mmol)、および AIBN (1.72 mg、0.13 mmol) を 90 分間、アルゴンで脱気した。脱気した溶液を 16 時間、80 °C で撹拌した。このポリマーを、メタノール中で沈殿させた。その際に 16 が 65 mg (0.18 mmol、64.5%)、白色の固体として得られた。

【0150】

4. 電極の製造

4. 1 : 6 を用いた電極の製造（本発明による例）

6（段落 2. 2. 2 で記載したように製造したもの）を乳鉢で微細な粉末に加工した。引き続き、5 mg の 6、および 5 mg のポリ（ビニリデンフルオリド）（PVDF; Sigma Aldrich 社製、結合添加剤として）に、0.5 mL の NMP（N-メチル-2-ピロリドン）を入れ、4 時間、撹拌した。この溶液を、40 mg の Super P（登録商標）（炭素粒子、Sigma Aldrich 社製、導電性添加剤として）を入れ、乳鉢内で 10 分間、均質なペーストが生じるまで混合した。これを、アルミニウムシート（15 μm 、MIT Corporation）に施与した。できあがった電極を 16 時間、45 °C にて真空中で乾燥させた。電極上の活性材料の割合は、乾燥させた電極の質量を基準として測定した。ボタン型セル（2032 型）を、アルゴン雰囲気下で構築した。MIT Corporation の精密ディスクカッターによって、適切な電極を打ち抜いた（直径 15 mm）。カソードとして使用する電極は、ボタン型セルの底部に配置し、多孔質ポリプロピレン膜（Celgard、MIT Corporation）によって、リチウムアノードと分離した。リチウムアノードに、引き続きステンレス鋼の重り（直径：15.5 mm、厚さ：0.3 mm、MIT Corporation）、およびステンレス鋼バ

40

50

ネ（直径：14.5 mm、厚さ：5 mm）を配置した。このボタン型セルを、電解質（EC/DMC 3/7、0.5 MのLiClO₄）で充填し、蓋で気密にしてから、これを電氣的なプレス機（MIT Corporation MSK-100D）で封止した。

【0151】

最初の放電サイクルにおいて、電池は67 mAh/gの容量（理論的に可能な容量の88%）を示し、10回の充電/放電サイクル後（充電速度1 C）に電池は、50 mAh/gの容量を示した（図面3 = 図3）。

【0152】

4. 2 : 13を用いた電極の製造（比較例）

13（段落3. 1. 4で記載したように製造したものを）を乳鉢で微細な粉末に加工した。引き続き、15 mgの13、および5 mgのポリ（ビニリデンフルオリド）（PVDF；Sigma Aldrich、結合添加剤として）に、0.5 mLのNMP（N-メチル-2-ピロリドン）を入れ、4時間、攪拌した。この溶液を、30 mgのSuper P（登録商標）（Sigma Aldrich、導電性添加剤として）を入れ、乳鉢内で10分間、均質なペーストが生じるまで混合した。これを、アルミニウムシート（15 μm、MIT Corporation）に施与した。できあがった電極を16時間、45℃にて真空中で乾燥させた。電極上の活性材料の割合は、乾燥させた電極の質量を基準として測定した。ボタン型セル（2032型）を、アルゴン雰囲気下で構築した。MIT Corporationの精密ディスクカッターによって、適切な電極を打ち抜いた（直径15 mm）。カソードとして使用する電極は、ボタン型セルの底部に配置し、多孔質ポリプロピレン膜（Celgard、MIT Corporation）によって、リチウムアノードと分離した。リチウムアノードに、引き続きステンレス鋼の重り（直径：15.5 mm、厚さ：0.3 mm、MIT Corporation）、およびステンレス鋼バネ（直径：14.5 mm、厚さ：5 mm）を配置した。このボタン型セルを、電解質（EC/DMC 3/7、0.5 MのLiClO₄）で充填し、蓋で気密にしてから、これを電氣的なプレス機（MIT Corporation MSK-100D）で封止した。

【0153】

最初の放電サイクルにおいて、電池は34 mAh/gの容量（理論的に可能な容量の60%）を示し、10回の充電/放電サイクル後（充電速度1 C）に電池は、24 mAh/gの容量を示した（図面4 = 図4）。

【0154】

4. 3 : 16を用いた電極の製造（比較例）

16（段落3. 2. 3で記載したように製造したものを）を乳鉢で微細な粉末に加工した。引き続き、5 mgの16、および5 mgのポリ（ビニリデンフルオリド）（PVDF；Sigma Aldrich、結合添加剤として）に、0.5 mLのNMP（N-メチル-2-ピロリドン）を入れ、4時間、攪拌した。この溶液を、40 mgのSuper P（登録商標）（Sigma Aldrich、導電性添加剤として）を入れ、乳鉢内で10分間、均質なペーストが生じるまで混合した。これを、アルミニウムシート（15 μm、MIT Corporation）に施与した。できあがった電極を16時間、45℃にて真空中で乾燥させた。電極上の活性材料の割合は、乾燥させた電極の質量を基準として測定した。ボタン型セル（2032型）を、アルゴン雰囲気下で構築した。MIT Corporationの精密ディスクカッターによって、適切な電極を打ち抜いた（直径15 mm）。カソードとして使用する電極は、ボタン型セルの底部に配置し、多孔質ポリプロピレン膜（Celgard、MIT Corporation）によって、リチウムアノードと分離した。リチウムアノードに、引き続きステンレス鋼の重り（直径：15.5 mm、厚さ：0.3 mm、MIT Corporation）、およびステンレス鋼バネ（直径：14.5 mm、厚さ：5 mm）を配置した。このボタン型セルを、電解質（EC/DMC 3/7、0.5 MのLiClO₄）で充填し、蓋で気密にしてから、これを電氣的なプレス機（MIT Corporation MSK-100D）で封止した。

【0155】

最初の放電サイクルにおいて、電池は55 mAh/gの容量（理論的に可能な容量の81%）を示し、10回の充電/放電サイクル後（速度1 C）に電池は、41 mAh/gの

容量を示した（図面 5 = 図 5）。

【0156】

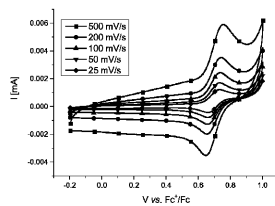
5. 結果

本発明によるポリマー（段落 4. 1、図面 3）製の電極によって得られた電池は、最初の充電／放電サイクルの後、 67 mA h/g の放電容量を示し、10 回の放電サイクル後に、 50 mA h/g の放電容量を示す。これは、従来技術のポリマー製の電極からのバッテリーによって達成される放電容量よりも明らかに高く、すなわち、段落 4. 2 による電池によっては、最初の充電／放電サイクル後に 34 mA h/g 、10 回の充電／放電サイクル後に 24 mA h/g 、段落 4. 3 に記載の電池によっては、最初の充電／放電サイクル後に 55 mA h/g 、10 回の充電／放電サイクル後に 41 mA h/g である。よって
10

本発明によるポリマーは、より高い放電電圧、またより高い放電容量を可能にし、これはまた、複数回の充電／放電サイクル後でもそうである。さらに、本発明によるポリマーは、明らかに低いコストで製造できた。

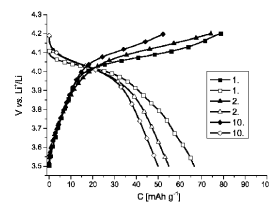
【図 1】

Fig. 1



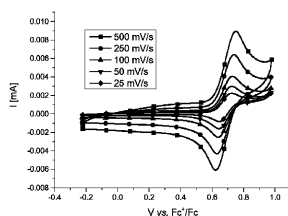
【図 3】

Fig. 3



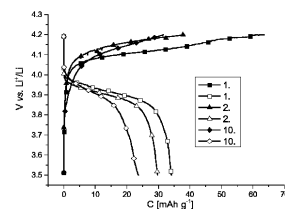
【図 2】

Fig. 2



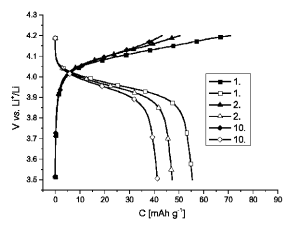
【図 4】

Fig. 4



【図 5】

Fig. 5



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 F	16/26	(2006.01)
C 0 8 F	20/30	(2006.01)
H 0 1 M	4/137	(2010.01)
C 0 8 L	25/18	(2006.01)
C 0 8 L	33/14	(2006.01)
C 0 8 L	29/10	(2006.01)

(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880
弁理士 上島 類

(72)発明者 ウルリヒ シューベアト
ドイツ連邦共和国 イェナ ボッツシュトラッセ 5

(72)発明者 アンドレアス ヴィルト
ドイツ連邦共和国 ハルタン・アム・ゼー ヨハネスシュトラッセ 6 1

(72)発明者 ベアンハート ホイプラー
ドイツ連邦共和国 ホーフ オイセレ バイロイターシュトラッセ 3 4

審査官 工藤 友紀

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 7 7 4 4 2 (J P, A)
特開 2 0 0 6 - 2 3 6 8 3 7 (J P, A)
国際公開第 2 0 1 2 / 1 5 7 7 1 3 (W O, A 1)
特開 2 0 0 4 - 3 3 1 5 3 7 (J P, A)
Hiroyoshi Kamogawa et al. , Syntheses of Polymerizable Hydroquinone Derivatives, Journal of Polymer Science, 1 9 7 6 年 5 月, Vol. 14, 1235-1240, <https://doi.org/10.1002/pol.1976.170140522>
J. V. Crivello et al., Synthesis and photopolymerization of monomers bearing isopropenylphenoxy groups, Journal of Polymer Science: Part A :Polymer Chemistry, 1 9 9 5 年 3 月, Vol.33, 653-663, <https://doi.org/10.1002/pola.1995.080330407>
Wei Weng et al., Smart Polymeric Cathode Material with Intrinsic Overcharge Protection Based on a 2,5 - Di - tert - butyl - 1,4 - dimethoxybenzene Core Structure, Adv. Funct. Mater, 2 0 1 2 年 6 月, 22, 4485-4492, <https://doi.org/10.1002/adfm.201200458>
Synthesis of a polymeric 2,5-di-t-butyl-1,4-dialkoxybenzene and its evaluation as a novel cathode material, Synthetic Metals, 2 0 1 1 年 2 月, 161, Synthetic Metals, <https://doi.org/10.1002/adfm.201200458>

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C 0 8 F 1 2 / 0 0 - 1 2 / 3 6
C 0 8 F 1 6 / 0 0 - 1 6 / 3 8
C 0 8 F 2 0 / 0 0 - 2 0 / 7 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)