世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6
C08G 65/22, 65/08, 77/18, 59/20, C08F 299/02, C08L 71/02, C08K 3/24, 5/42, H01M 6/18, 10/40, H01G 9/025

A1

(11) 国際公開番号 WO97/42251

(43) 国際公開日 1997年11月13日(13.11.97)

(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01522

(22) 国際出願日 1997年5月6日(06.05.97)

(30) 優先権データ

特願平8/113496	1996年5月8日(08.05.96)	JP
特願平8/173435	1996年7月3日(03.07.96)	JP
特願平8/183186	1996年7月12日(12.07.96)	JP
特願平8/246199	1996年9月18日(18.09.96)	JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
ダイソー株式会社(DAISO CO., LTD.)[JP/JP]
〒550 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号 Osaka, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
三浦克人(MIURA, Katsuhito)[JP/JP]
〒669-13 兵庫県三田市けやき台5丁目2番1号 Hyogo, (JP)
庄治 茂(SHOJI, Shigeru)[JP/JP]
〒660 兵庫県尼崎市大物町1丁目4番28号 Hyogo, (JP)
坂下尚彦(SAKASHITA, Takahiro)[JP/JP]
〒532 大阪府大阪市淀川区東三国3丁目9番22-811 Osaka, (JP)
的場康夫(MATOBA, Yasuo)[JP/JP]
〒662 兵庫県西宮市柏堂町9番8-104 Hyogo, (JP)

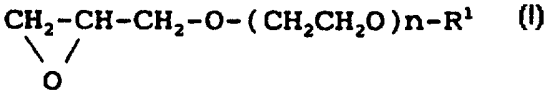
(74) 代理人
弁理士 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.)
〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル
青山特許事務所 Osaka, (JP)

(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO特許 (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

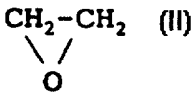
添付公開書類
国際調査報告書
補正書

(54)Title: CROSS-LINKED SOLID POLYELECTROLYTE AND USE THEREOF

(54)発明の名称 架橋高分子固体電解質及びその用途



(I)



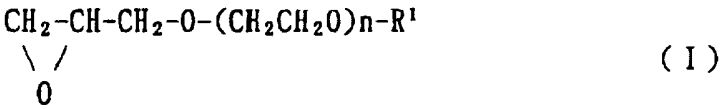
(II)

(57) Abstract

A cross-linked polyether copolymer comprising: (A) 1 to 98 % by mole of repeating units derived from a monomer represented by general formula (I); (B) 95 to 1 % by mole of repeating units derived from a monomer represented by formula (II); and (C) 0.005 to 15 % by mole of repeating units derived from a monomer having one epoxy group and, in addition, at least one reactive functional group. It can provide a solid polyelectrolyte excellent in ion conductivity, processability, moldability, mechanical strength, flexibility, and further heat resistance.

（５７）要約

（A）式（Ｉ）：



（Ｉ）

で示される単量体から誘導される繰り返し単位１～９８モル％、

（B）式（ＩＩ）：



（ＩＩ）

で示される単量体から誘導される繰り返し単位９５～１モル％、

（Ｃ）１つのエポキシ基および更に少なくとも１つの反応性官能基を有する単量体から誘導される繰り返し単位０．００５～１５モル％を有してなるポリエーテル共重合体の架橋体は、イオン伝導性に優れ、加工性、成形性、機械的強度や柔軟性、さらには耐熱性にも優れた高分子固体電解質を与える。

参考情報

ＰＣＴに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボズニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルギナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴー	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴィェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュー・ジーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LK	スリランカ				

明　細　書

架橋高分子固体電解質及びその用途

発明の分野

本発明は架橋が可能なポリエーテル共重合体、該重合体の架橋体および架橋された高分子固体電解質に関する。特に、本発明は、電池、キャパシター、センサー等の電気化学デバイス用材料として好適な高分子固体電解質に関する。

関連技術

従来、電池、キャパシター、センサーなどの電気化学デバイスを構成する電解質は、イオン伝導性の点から溶液またはペースト状のものが用いられているが、液漏れによる機器の損傷の恐れがあること、また電解液を含浸させるセパレーターを必要とするので、デバイスの超小型化、薄型化に限界があることなどの問題点が指摘されている。これに対し無機結晶性物質、無機ガラス、有機高分子系物質などの固体電解質が提案されている。有機高分子系物質は一般に加工性、成形性に優れ、得られる固体電解質が柔軟性、曲げ加工性を有し、応用されるデバイスの設計の自由度が高くなることなどの点からその進展が期待されている。しかしながら、イオン伝導性の面では他の材質より劣っているのが現状である。

たとえばエピクロルヒドリン系ゴムと低分子量のポリエチレングリコール誘導体の混合物に特定のアルカリ金属塩を含有させて高分子固体電解質に応用する試みが本出願人を含む特開平２－２３５９５７号公報に提案されているが、実用的に充分な伝導度の値は得られていない。

また、特開平３－４７８３３号及び同４－６８０６４号記載の、平均分

子量1,000～20,000の高分子化合物を架橋した高分子固体電解質は、実用温度範囲で比較的良好なイオン伝導性を示すが、機械的特性、イオン伝導性ともにより優れたものが求められている。

本出願人の特願平7－109616号記載のオリゴオキシエチレン側鎖を有するポリエーテル共重合体では、室温（例えば30℃）で優れたイオン導電性を示すが、架橋構造を有していないため、使用温度が高い(例えば60℃)と塑性変形によって不都合を生じ、例えば薄型電池などに用いた場合に正極と負極の短絡が懸念される。

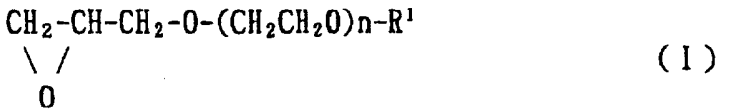
発明の要旨

本発明の1つの目的は、イオン伝導性に優れ、かつ高温下でも塑性変形又は流動性のない固体電解質を提供することにある。

本発明の別の目的は、上記固体電解質を与える重合体を提供することにある。

本発明は、

（A）式（I）：

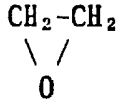


（I）

[式中、R^1は炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基及びテトラヒドロピラニル基より選ばれる基である。]

で示される単量体から誘導される繰り返し単位1～98モル%、

（B）式（II）：



（II）

で示される単量体から誘導される繰り返し単位９５～１モル%、

（C）１つのエポキシ基および少なくとも１つの反応性官能基を有する単量体から誘導される繰り返し単位０．００５～１５モル%を有してなるポリエーテル共重合体であって、

数平均分子量が5万～２００万であり、示差走査熱量計（ＤＳＣ）で測定したガラス転移温度が－６０℃以下、融解熱量が７０Ｊ／ｇ以下であるポリエーテル共重合体を提供する。

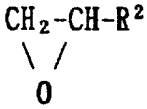
本発明は、前記共重合体を架橋した架橋体をも提供する。

さらに、本発明は、前記架橋体および電解質塩化合物を含んでなる高分子固体電解質を提供する。

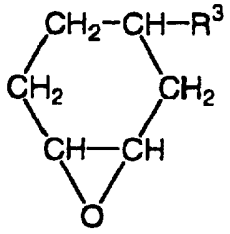
さらに加えて本発明は、該高分子固体電解質を用いた電池を提供する。

発明の詳細な説明

繰り返し単位（C）は、式（ＩＩＩ－１）または（ＩＩＩ－２）の単量体から誘導されるものであってよい。



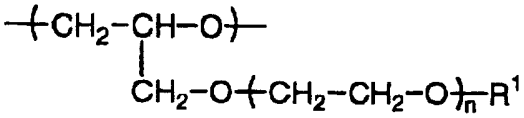
（III－1）



（ＩＩＩ－２）

［式中、R^2およびR^3は反応性官能基含有基である。］

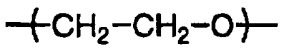
本発明の重合体は、（Ａ）式（Ｉ）の単量体から誘導された繰り返し単位：



（Ｉ'）

［式中、R^1は炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数３～８のシクロアルキル基、炭素数６～１４のアリール基、炭素数７～１２のアラルキル基及びテトラヒドロピラニル基より選ばれる基である。］

（Ｂ）式（ＩＩ）の単量体から誘導体された繰り返し単位：

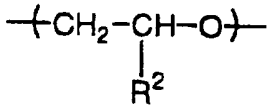


（ＩＩ'）

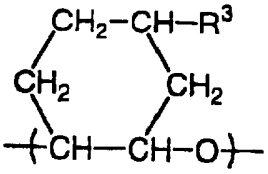
（Ｃ）１つのエポキシ基および少なくとも１つの反応性官能基を有する単量体から誘導された繰り返し単位

を有する。

式（ＩＩＩ－１）または（ＩＩＩ－２）の単量体から誘導された繰り返し単位（Ｃ）は、式（ＩＩＩ'－１）または（ＩＩＩ'－２）：



(III'-1)



(III'-2)

［式中、R^2およびR^3は反応性官能基含有基である。］
で示される。

構成単位（Ｃ）における反応性官能基が、（ａ）反応性ケイ素基、（ｂ）エポキシ基、（ｃ）エチレン性不飽和基または（ｄ）ハロゲン原子であることが好ましい。

本発明の架橋が可能な側鎖を有するポリエーテル共重合体の重合法は、本出願人の特開昭６３－１５４７３６号公報および特開昭６２－１６９８２３号公報に記載の方法と同様にして行われる。

重合反応は次のようして行える。開環重合用触媒として有機アルミニウムを主体とする触媒系、有機亜鉛を主体とする触媒系、有機錫－リン酸エステル縮合物触媒系などを用いて、各モノマーを溶媒の存在下又は不存在下、反応温度１０～８０℃、撹拌下で反応させることによってポリエーテル共重合体が得られる。なかでも、重合度、あるいは作られる共重合体の性質などの点から、有機錫－リン酸エステル縮合物触媒系が特に好ましい。重合反応において反応性官能基は反応せず、反応性官能基を有する共重合

体が得られる。

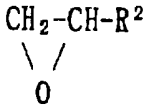
本発明のポリエーテル共重合体においては、繰り返し単位（A）、繰り返し単位（B）および繰り返し単位（C）のモル比が、（A）1～98モル%、好ましくは3～98モル%、例えば5～90モル%、（B）95～1モル%、好ましくは95～1モル%、例えば90～5モル%、及び（C）0.005～10モル%、好ましくは0.01～5モル%、例えば0.05～5モル%である。繰り返し単位（B）が95モル%を越えるとガラス転移温度の上昇とオキシエチレン鎖の結晶化を招き、結果的に固体電解質のイオン伝導性を著しく悪化させることとなる。一般にポリエチレンオキシドの結晶性を低下させることによりイオン伝導性が向上することは知られているが、本発明のポリエーテル共重合体の場合はイオン伝導性の向上効果は格段に大きいがわかった。一方、繰り返し単位（C）のモル比が0.005モル%より少ないと共重合体を充分に架橋することができず、高温域（例えば60℃）で固体状の電解質を得ることが困難となる。繰り返し単位(C)のモル比が15モル%より多いとフィルム成形ができなくなる。

ポリエーテル共重合体のガラス転移温度及び融解熱量は示差走査熱量計（DSC）により測定したものである。本発明においてはポリエーテル共重合体のガラス転移温度は－60℃以下、好ましくは－63℃以下、例えば－65℃以下である。ポリエーテル共重合体の融解熱量は70J／g以下、例えば60J／g以下、特に50J／g以下である。ガラス転移温度及び融解熱量が上記値を超えるものはイオン伝導性の低下を招く。

本発明のポリエーテル共重合体はブロック共重合体、ランダム共重合体何れの共重合タイプでも良い。ランダム共重合体の方がよりポリエチレンオキシドの結晶性を低下させる効果が大きいので好ましい。本発明のポリエーテル共重合体は、オリゴオキシエチレン側鎖及び架橋が可能な反応性

官能基を含む側鎖を有するポリエーテル共重合体である。本発明のポリエーテル共重合体は、通常、３種のモノマーから形成される３元共重合体であるが、４種以上のモノマーから形成される共重合体であってもよい。

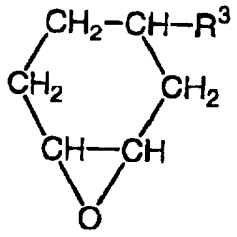
繰り返し単位（Ｃ）を形成する反応性ケイ素基を有する単量体は、式（III－ａ－１）：



（ＩＩＩ－ａ－１）

［式中、Ｒ²は反応性ケイ素含有基である。］

または式（III－ａ－２）：

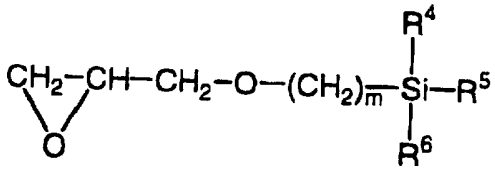


（ＩＩＩ－ａ－２）

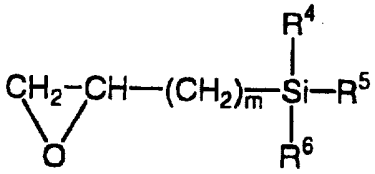
［式中、Ｒ³は反応性ケイ素含有基である。］

で示されることが好ましい。

（ＩＩＩ－ａ－１）で表される反応性ケイ素基含有モノマーは、好ましくは（ＩＩＩ－ａ－１－１）および（ＩＩＩ－ａ－１－２）で示される化合物である。

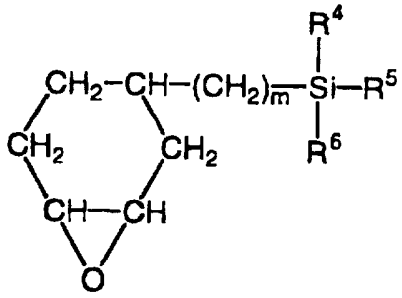


(III-a-1-1)



(III-a-1-2)

（ＩＩＩ－ａ－２）式で表される反応性ケイ素基含有モノマーは、好ましくは（ＩＩＩ－ａ－２－１）で示される化合物である。



(III-a-2-1)

式（ＩＩＩ－ａ－１－１）、（ＩＩＩ－ａ－１－２）および（ＩＩＩ－ａ－２－１）式においてR^4、R^5、R^6は各々同一であっても、異なっていてもよいが、少なくとも一個がアルコキシ基であり、残りがアルキル基である。ｍは１～６を表す。

（ＩＩＩ－ａ－１－１）式で表されるモノマーの例には、1-グリシドキシメチルトリメトキシシラン、1-グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、4-グリシドキシブチル

メチルジメトキシシラン、4-グリシドキシブチルメチルトリメトキシシラン、6-グリシドキシヘキシルメチルジメトキシシラン、6-グリシドキシヘキシルメチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

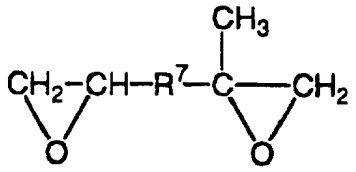
（ＩＩＩ－ａ－１－２）式で表されるモノマーの例には、3-(１，２－エポキシ）プロピルトリメトキシシラン、3-(１，２－エポキシ）プロピルメチルジメトキシシラン、3-(１，２－エポキシ）プロピルジメチルメトキシシラン、4-(１，２－エポキシ）ブチルトリメトキシシラン、4-(１，２－エポキシ）ブチルメチルジメトキシシラン、5-(１，２－エポキシ）ペンチルトリメトキシシラン、5-(１，２－エポキシ）ペンチルメチルジメトキシシラン、6-(１，２－エポキシ）ヘキシルトリメトキシシラン、6-(１，２－エポキシ）ヘキシルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

（ＩＩＩ－ａ－２－１）式で表されるモノマーの例には、1-(3、4-エポキシシクロヘキシル）メチルトリメトキシシラン、1-(3、4-エポキシシクロヘキシル）メチルメチルジメトキシシラン、2-(3、4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、2-(3、4-エポキシシクロヘキシル）エチルメチルジメトキシシラン、3-(3、4-エポキシシクロヘキシル）プロピルトリメトキシシラン、3-(3、4-エポキシシクロヘキシル）プロピルメチルジメトキシシラン、4-(3、4-エポキシシクロヘキシル）ブチルトリメトキシシラン、4-(3、4-エポキシシクロヘキシル）ブチルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

これらの中で、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、4-(１、２- エポキシ）ブチルトリメトキシシラン、5-(１、２－エポキシ）ペンチルトリメトキシシラン、及び2-(3、4- エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランが

特に好ましい。

繰り返し単位（C）を形成する２つのエポキシ基を有する単量体は、式（ＩＩＩ－b）：



(III-b)

[式中、R^7は、２価の有機基である。]

で示されることが好ましい。

式（ＩＩＩ－b）におけるR^7基が、

$-CH_2-O-(CHA^1-CHA^2-O)_m-CH_2-$、

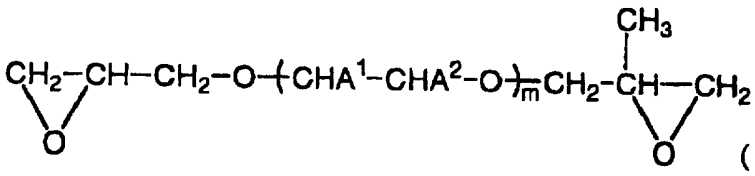
$-(CH_2)_m-$、

$-CH_2O-Ph-OCH_2-$

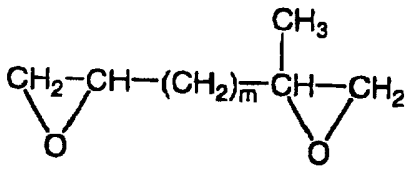
[式中、A^1およびA^2は水素またはメチル基であり、Phはフェニレン基であり、mは０～１２の数である。]

であることが好ましい。

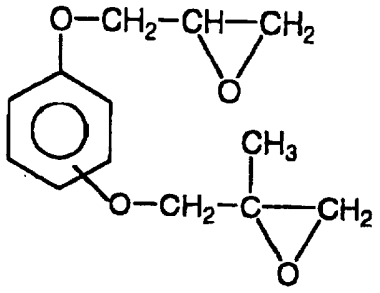
２つのエポキシ基を有する単量体は、次式（ＩＩＩ－b－１）、（ＩＩＩ－b－２）および（ＩＩＩ－b－３）で示される化合物であることが好ましい。



(III-b-1)



(III-b-2)



(III-b-3)

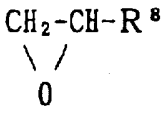
上記（ＩＩＩ－ｂ－１）（ＩＩＩ－ｂ－２）および（ＩＩＩ－ｂ－３）において、A^1、A^2は水素原子又はメチル基であり、ｍは０～１２の数を表す。

（ＩＩＩ－ｂ－１）で表されるモノマーには、２，３-エポキシプロピル-２'，３'-エポキシ-２'-メチルプロピルエーテル、エチレングリコール-２，３-エポキシプロピル-２'，３'-エポキシ-２'-メチルプロピルエーテル、及びジエチレングリコール-２，３-エポキシプロピル-２'，３'-エポキシ-２'-メチルプロピルエーテルなどが挙げられる。（ＩＩＩ－ｂ－２）式で表されるモノマーには、２-メチル-１，２，３，４-ジエポキシブタン、２-メチル-１，２，４，５-ジエポキシペンタン、及び２-メチル-１，２，５，６-ジエポキシヘキサンなどが挙げられる。（ＩＩＩ－ｂ－３）式で表されるモノマーには、ヒドロキノン-２，３-エポキシプロピル-２'，３'-エポキシ-２'-メチルプロピルエーテル、及びカテコール-２，３-エポキシプロピル-２'，３'-エポキシ-２'-メチルプロピルエーテルなどが挙げられる。

その中でも、特に２，３-エポキシプロピル-２'，３'-エポキシ-２'-メチルプロピルエーテル、及びエチレングリコール-２，３-エポキシプロピル-２'，３'-エポキシ-２'-メチルプロピルエーテルが好ましい。

繰り返し単位（Ｃ）を形成するエチレン性不飽和基を有する単量体は、

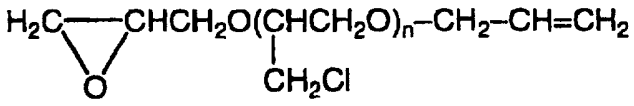
式（ＩＩＩ－ｃ）：



［式中、R^8はエチレン性不飽和基を有する基である。］

で示されることが好ましい。

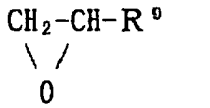
エチレン性不飽和基含有モノマーとしては、アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、α-テルピニルグリシジルエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アリルフェニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5-シクロオクテン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジル、クロトン酸グリシジル、グリシジル－４－ヘキセノエート、１～１２個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールグリシジルエーテルアクリレート、１～１２個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールグリシジルエーテルメタクリレート、１～１２個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールアリルグリシジルエーテル、または



（n＝1～12）

が用いられる。好ましくは、アリルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルが挙げられる。

ハロゲン原子を有する単量体（C）は、式（III－d）：

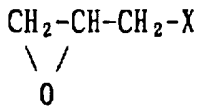


（III－d）

[式中、R^9は少なくとも1つのハロゲン原子を有する基である。]

で示されることが好ましい。

ハロゲン原子を有する単量体の例は、



[式中、Xはハロゲン原子、特に臭素(Br) またはヨウ素(I)である。]

である。

繰り返し単位（A）を形成する単量体（I）における側鎖部分のオキシエチレン単位の重合度nは1～12、例えば、1～6が好ましい。重合度nが12を越えると得られた固体電解質のイオン伝導性が低下し好ましくない。単量体（I）においてR^1は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、アリル基、シクロヘキシル基であってよい。

ポリエーテル共重合体の分子量は、加工性、成形性、機械的強度、柔軟性を得るためには数平均分子量5万～200万、好ましくは10万～200万のものが適する。数平均分子量が5万より小さいと、機械的強度を維持するため、また、高温での流動を防ぐために架橋密度を高くする必要が生じ、得られた電解質のイオン伝導性が低下する。また200万を越える

と加工性、成形性に問題を生ずる。 反応性官能基が反応性ケイ素基である共重合体の架橋方法としては、反応性ケイ素基と水との反応によって架橋できる。反応性を高めるには、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ジブチルスズアセチルアセトナート等のスズ化合物、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン化合物、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等のアルミニウム等のアルミニウム化合物などの有機金属化合物、あるいは、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、グアニン、ジフェニルグアニン等のアミン系化合物などを触媒として用いても良い。

反応性官能基がエポキシ基である共重合体の架橋方法においてはポリアミン類、酸無水物類などが用いられる。

ポリアミン類としては、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス-アミノプロピルピペラジン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、イソフタル酸ジヒドラジドなどの脂肪族ポリアミン、4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、2，4-トルイレンジアミン、m-トルイレンジアミン、o-トルイレンジアミン、キシリレンジアミンなどの芳香族ポリアミン等が挙げられる。ポリアミン

の添加量はポリアミンの種類により異なるが、通常、組成物全体の０．１～１０重量％の範囲である。

酸無水物類としては、無水マレイン酸、無水ドデセニルこはく酸、無水クロレンデック酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラメチレン無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。酸無水物類の添加量は酸無水物の種類により異なるが、通常、組成物全体の０．１～１０重量％の範囲である。これらの架橋には促進剤を用いても良く、ポリアミン類の架橋反応にはフェノール、クレゾール、レゾルシン、ピロガロール、ノニルフェノール、２，４，６－トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどがあり、酸無水物類の架橋反応にはベンジルジメチルアミン、２，４，６－トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、２-(ジメチルアミノエチル)フェノール、ジメチルアニリン、２-エチル-４-メチルイミダゾールなどがある。促進剤の添加量は促進剤により異なるが、通常、架橋剤の０．１～１０重量％の範囲である。

反応性官能基がエチレン性不飽和基である共重合体の架橋方法としては、有機過酸化物、アゾ化合物等から選ばれるラジカル開始剤、紫外線、電子線等の活性エネルギー線が用いられる。更には、水素化ケイ素を有する架橋剤を用いる事もできる。

有機過酸化物としては、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル等、通常架橋用途に使用されているものが用いられ、これらを列挙すれば、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-ト

リメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、α,α'-ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。有機過酸化物の添加量は有機過酸化物の種類により異なるが、通常、組成物全体の０．１～１０重量%の範囲内である。

アゾ化合物としてはアゾニトリル化合物、アゾアミド化合物、アゾアミジン化合物等、通常架橋用途に使用されているものが用いられ、これらを列挙すれば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチル-バレロニトリル、2,2-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2メチル-N-(2-ﾌﾟロペニル) プロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル) プロパ

ン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル) プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1H-1,3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6ーテトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル) プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン} 二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル) プロパン]、2,2'-アゾビス {2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド} 、2,2'-アゾビス {2メチル-N-[1,1-ビス (ヒドロキシメチル) エチル]プロピオンアミド} 、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド) ジハイドレート、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン) 、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジメチル、2,2'-アゾビスイソブチレート、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等が挙げられる。アゾ化合物の添加量はアゾ化合物の種類により異なるが、通常、組成物全体の０．１～１０重量%の範囲内である。

紫外線等の活性エネルギー線照射による架橋においては、（ＩＩＩ－ｃ）式で表されるモノマー成分のうちアクリル酸グリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジルエーテル、ケイ皮酸グリシジルエーテルが特に好ましい。また、増感助剤としてジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルーフェ

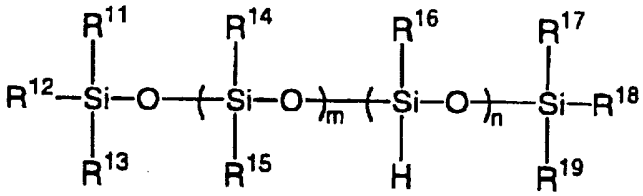
ニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン等のアセトフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルージフェニルサルファイド、 アルキル化ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロイド等のベンゾフェノン類、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、アジドピレン、3-スルホニルアジド安息香酸、4-スルホニルアジド安息香酸、2,6-ビス(4'-アジドベンザル) シクロヘキサノン-2,2'-ジスルホン酸（ナトリウム塩）、p-アジドベンズアルデヒド、p-アジドアセトフェノン、p-アジドベンゾイン酸、p-アジドベンザルアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトン、4,4'-ジアジドカルコン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)アセトン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)-2-プロパノン-2'-スルホン酸、1,3-ビス(4'-アジドシンナシリデン)-2-プロパノン等のアジド類等を任意に用いることができる。

紫外線架橋反応の架橋助剤としてエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリ

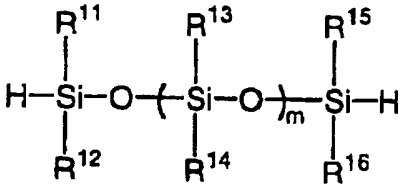
コールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、オリゴプロピレングリコールジアクリレート、オリゴプロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-グリセロールジメタクリレート、1,1,1-トリメチロールプロパンジメタクリレート、1,1,1-トリメチロールエタンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、1,2,6-ヘキサントリアクリレート、ソルビトールペンタメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミドジビニルベンゼン、ビニルメタクリレート、ビニルクロトネート、ビニルアクリレート、ビニルアセチレン、トリビニルベンゼン、トリアリルシアニルスルフィド、ジビニルエーテル、ジビニルスルホエーテル、ジアリルフタレート、グリセロールトリビニルエーテル、アリルメタリクレート、アリルアクレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、2－エチルヘキシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、エチレングリコールアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、マレイミド、フェニルマレイミド、p-キノンジオキシム、無水マレイン酸、イタコン酸、等を任意に用いることができる。

エチレン性不飽和基を架橋する水素化ケイ素を有する化合物としては、少なくとも2個の水素化ケイ素を有する化合物が用いられる。特にポリシロキサン化合物またはポリシラン化合物が良い。

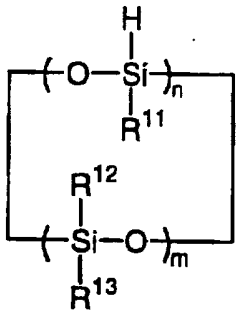
ポリシロキサン化合物としては（a－1）式もしくは（a－2）式で表される線状ポリシロキサン化合物、又は（a－3）式で表される環状ポリシロキサン化合物がある。



(a-1)



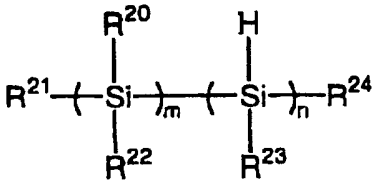
(a-2)



(a-3)

但し、（ａ－１）式～（ａ－３）式に於いてR^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18} および R^{19}は水素原子または炭素数１～１２のアルキル基またはアルコキシ基を表し、$n \geq 2$ 、 $m \geq 0$ 、$2 \leq m+n \leq 300$を表す。アルキル基としては、メチル基、エチル基などの低級アルキル基が好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基が好ましい。

シラン化合物としては（ｂ－１）式で表される線状シラン化合物が用いられる。



（ｂ－１）

但し、（ｂ－１）式に於いてR^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}及びR^{24}は水素原子または炭素数１～１２のアルキル基またはアルコキシ基を表し、n≧2 、 m≧0 、2≦m＋n≦１００を表す。

ヒドロシリル化反応の触媒の例としては、パラジウム、白金などの遷移金属あるいはそれらの化合物、錯体が挙げられる。また、過酸化物、アミン、ホスフィンも用いられる。最も一般的な触媒はジクロロビス（アセトニトリル）パラジウム（ＩＩ）、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム（Ｉ）、塩化白金酸が挙げられる。

ハロゲン原子（例えば、臭素またはヨウ素原子）含有の共重合体の架橋方法としては、ポリアミン類、メルカプトイミダゾリン類、メルカプトピリミジン類、チオウレア類、ポリメルカプタン類等の架橋剤が用いられる。ポリアミン類としては、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、エチレンジアミンカーバメート、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、2，4-トルイレンジアミン、m-トルイレンジアミン、o-トルイレンジアミン、キシリレンジアミン等が挙げられる。メルカプトイミダゾリン類としては２－メルカプトイミダゾリン、４－メチル－２－メルカプトイミダゾリン、５－エチル－４－ブチル－２－メルカプトイミダゾリン等が挙げられる。メルカプトピリミジン類としては２－メルカプトピリミジン、４，６－ジメチル－２－メルカプトピリミジン、５－ブチル－２－メルカプトピリミジン等が挙げられる。チオウレア類としてはチオウレア、エチレンチオウレア、ジブチルチオウレア、トリメチルチオウレア、トリエチルチオウレア、トリブ

チルチオウレアなどが挙げられる。ポリメルカプタン類としては2－ジブチルアミノ－4，6－ジメチルカプト－s－トリアジン、2－フェニルアミノ－4，6－ジメルカプトトリアジン、2，5－ジメルカプト－1，3，4－チアゾール、1，10－デカンジチオール、2，3－ジメチルカプトピラジン、2，3－ジメルカプトキノキサリン、6－メチルキノキサリン－2，3－ジチオカーボネート等が挙げられる。架橋剤の添加量は架橋剤の種類により異なるが、通常、組成物全体の0．1～30重量%の範囲である。

また、本発明組成物に更に受酸剤となる金属化合物を添加することは、ハロゲン含有ポリマーの熱安定性の見地から有効である。このような受酸剤となる金属酸化物としては、周期律表第　族金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、亜リン酸塩、周期律表　a族金属の酸化物、塩基性炭酸塩、塩基性カルボン酸塩、塩基性亜リン酸塩、塩基性亜硫酸塩、三塩基性硫酸塩等がある。具体的な例としては、マグネシア、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、生石灰、消石灰、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、フタル酸カルシウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸カルシウム、亜鉛華、酸化錫、リサージ、鉛丹、鉛白、二塩基性フタル酸鉛、二塩基性炭酸鉛、ステアリン酸錫、塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜リン酸錫、塩基性亜硫酸鉛、三塩基性硫酸鉛等を挙げることができる。上記酸受酸剤となる金属化合物の配合量は種類により異なるが、通常、組成物全体の0．1～30重量%の範囲である。

本発明において用いられる電解質塩化合物は、本発明のポリエーテル共重合体又は該共重合体の架橋体に可溶であることが好ましい。本発明においては、以下に挙げる塩化合物が好ましく用いられる。

即ち、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及び

グアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、AsF_6^-、PF_6^-、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p- キノジメタンイオン、$X^1SO_3^-$、$(X^1SO_2)(X^2SO_2)N^-$、$(X^1SO_2)(X^2SO_2)(X^3SO_2)C^-$、及び$(X^1SO_2)(X^2SO_2)YC^-$から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。但し、X^1、X^2、X^3及びYは電子吸引性基である。好ましくはX^1、X^2、及びX^3は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリール基であり、Yはニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基又はシアノ基である。X^1、X^2及びX^3は各々同一であっても、異なっていてもよい。金属陽イオンとしては遷移金属の陽イオンを用いる事ができる。好ましくはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びAg金属から選ばれた金属の陽イオンが用いられる。又、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びBa金属から選ばれた金属の陽イオンを用いても好ましい結果が得られる。電解質塩化合物として前述の化合物を2種類以上併用することは自由である。

本発明において、電解質塩化合物の使用量は、電解質塩化合物のモル数／オキシエチレン単位の総モル数（ポリエーテル共重合体の主鎖及び側鎖を含めたオキシエチレン単位の総モル数）の値が0.0001～5、好ましくは0.001～0.5の範囲がよい。この値が5を越えると加工性、成形性及び得られた固体電解質の機械的強度や柔軟性が低下し、さらにイオン伝導性も低下する。

本発明のポリエーテル共重合体、その架橋体、それ等から得られる架橋

高分子固体電解質を使用する際に難燃性が必要な場合には、難燃剤を使用できる。難燃剤として、臭素化エポキシ化合物、テトラブロムビスフェノールA、塩素化パラフィン等のハロゲン化物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、リン酸エステル、ポリリン酸塩、及びホウ酸亜鉛から選択して有効量を添加する。

本発明の高分子固体電解質の製造方法は特に制約はないが、通常、（1）共重合体と電解質塩化合物を機械的に混合した後に、或いは共重合体および電解質塩化合物を溶剤に溶解させて混合し溶剤を除去した後に、共重合体を架橋する方法、又は（2）共重合体を架橋した後に、架橋共重合体と電解質塩化合物を機械的に混合するか、或いは架橋共重合体と電解質塩化合物を溶剤に溶解させて混合した後、溶剤を除去する方法によって製造される。機械的に混合する手段としては、各種ニーダー類、オープンロール、押出機などを任意に使用できる。溶剤を使用して製造する場合は各種極性溶媒、例えばテトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が単独、或いは混合して用いられる。溶液の濃度は特に制限はないが１～５０重量％が好ましい。

反応性官能基が反応性ケイ素基である場合に、架橋反応に用いられる水の量は、雰囲気中の湿気によっても容易に起こるので特に制限されない。短時間冷水又は温水浴に通すか、又はスチーム雰囲気にさらす事で架橋する事もできる。

反応性官能基がエポキシ基含有基である共重合体の場合に、ポリアミン又は酸無水物を利用した場合、１０～２００℃の温度の条件下１０分～２０時間で架橋反応が終了する。

反応性官能基がエチレン性不飽和基である場合に、ラジカル開始剤を利

用すると、１０℃～２００℃の温度条件下１分～２０時間で架橋反応が終了する。また、紫外線等のエネルギー線を利用する場合、一般には増感剤が用いられる。通常、１０℃～１５０℃の温度条件下０．１秒～１時間で架橋反応が終了する。水素化ケイ素を有する架橋剤では１０℃～１８０℃の温度条件下１０分～１０時間で架橋反応が終了する。

本発明の共重合体および該共重合体の架橋体は高分子固体電解質として有用な前駆体となる。該高分子固体電解質は機械的強度と柔軟性に優れており、その性質を利用して大面積薄膜形状の固体電解質とすることが容易に得られる。例えば本発明の高分子固体電解質を用いた電池の作製が可能である。この場合、正極材料としてはリチウムーマンガン複合酸化物、コバルト酸リチウム、五酸化バナジウム、ポリアセン、ポリピレン、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリピロール、ポリフラン、ポリアズレン等がある。負極材料としてはリチウムがグラファイトあるいはカーボンの層間に吸蔵された層間化合物、リチウム金属、リチウムー鉛合金等がある。本発明の架橋高分子電解質は電池において使用できる。また高いイオン伝導性を利用してアルカリ金属イオン、Ｃｕイオン、Ｃａイオン、及びＭｇイオン等の陽イオンのイオン電極の隔膜としての利用も考えられる。本発明の高分子固体電解質は特に電池、キャパシター、センサー等の電気化学デバイス用材料として好適である。

発明の好ましい態様

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

元素分析及び^{1}H　NMRスペクトルにより、共重合体のモノマー換算組成を分析した。共重合体の分子量測定にはゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行い、標準ポリスチレン換算により分子量を算出した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定は株式会社島津製作所の測定装置ＲＩＤ－６Ａ、昭和電工（株）製ショウデックスカラムＫＤ－８０７、ＫＤ－８０６、ＫＤ－８０６M及びＫＤ－８０３、及び溶媒ＤＭＦを用いて６０℃で行った。ガラス転移温度、融解熱量は理学電気（株）製示差走査熱量計ＤＳＣ８２３０Ｂを用い、窒素雰囲気中、温度範囲－１００～８０℃、昇温速度１０℃／ｍｉｎで測定した。導電率σの測定は２０℃、１ｍｍＨｇで７２時間真空乾燥したフィルムを白金電極ではさみ、電圧０．５Ｖ、周波数範囲５Ｈｚ～１ＭＨｚの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。固体電解質フィルムの柔軟性は２５℃に於いてフィルムを１８０度に折り曲げた時の折損の有無により評価した。

製造例（触媒の製造）

撹拌機、温度計及び蒸留装置を備えた３つ口フラスコにトリブチル錫クロライド１０ｇ及びトリブチルホスフェート３５ｇを入れ、窒素気流下に撹拌しながら２５０℃で２０分間加熱して留出物を留去させ残留物として固体状の縮合物質を得た。以後これを重合用触媒として使用した。

実施例１

内容量３Ｌのガラス製４つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として前記触媒の製造例で得られた縮合物質１ｇと水分１０ｐｐｍ以下に調整した3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン２．１３ｇとトリエチレングリコールグリシジルメチルエーテル２２４ｇ及び溶媒としてｎ－ヘキサン９８０ｇを仕込み、エチレンオキシド４０ｇはトリエチレングリコールグリシジルメチルエーテルの重合率をガスクロマトグラフィー

で追跡しながら、逐次添加した。重合反応は、２０℃で１０時間行った。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り出した後、常圧下４０℃で２４時間、更に減圧下４５℃で１０時間乾燥してポリマー２２０ｇを得た。この重合体のガラス転移温度はー７０℃、数平均分子量は４０万、融解熱量は３Ｊ/ｇであった。得られた結果は第１表に示した。

実施例２～６

第１表に示すモノマーを用いて実施例１と同様の触媒および操作により共重合を行った。得られた結果は第１表に示した。

実施例７

実施例１で得た共重合体１ｇ、触媒ジブチルスズジラウレート５ｍｇをテトラヒドロフラン２０ｍｌに溶解し、水 １０μｌを加えて１５分間撹拌を行った。常圧下で溶媒を除去した後、６０℃で１０時間乾燥して架橋体を得た。この架橋体は有機溶剤には不溶であるが、ベンゼン、テトラヒドロフランなどの溶剤では膨潤する。

実施例８

実施例７で得た架橋体１ｇを過塩素酸リチウム１００ｍｇを含むテトラヒドロフラン溶液５ｍｌに２０時間含浸させた後、１６０℃、２０Ｋｇｗ／ｃｍ^2 で１０分間加熱、加圧し、フィルムを得た。このフィルムは柔軟性があり、導電率は２０℃で１．５ｘ１０$^{-4}$、６０℃で５．１ｘ１０$^{-4}$（Ｓ/ ｃｍ）であった。

実施例９～１１

実施例１～３で得られたポリエーテル共重合体１ｇをテトラヒドロフラン２０ｍｌに溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が０．０５となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロ

フラン溶液を混合し、この混合液に反応性ケイ素基含有成分に対して３倍モル量の水を加えた。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、１６０℃、２０ＫｇＷ／ｃｍ^2 で１０分間加熱、加圧し、フィルムを得た。得られた結果は第２表に示した。

実施例１２～１４

実施例４～６で得られたポリエーテル共重合体１ｇ、及び触媒ジブチルスズジラウレート５ｍｇをテトラヒドロフラン２０ｍｌに溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が０．０５となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合し、この混合液に反応性ケイ素基含有成分に対して等量の水を加えた。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で、１００℃で３時間放置することによって、フィルムを得た。得られた結果は第２表に示した。

比較例１～３

実施例１と同様の方法で第３表に示す構造単位からなる共重合体を合成した。比較例１及び３では実施例９と同様の方法でフィルムを得た。比較例２では水を添加しない事以外は実施例９と同様の方法でフィルムを得た。得られた結果は第３表に示した。

本発明のポリエーテル共重合体から得られる架橋高分子固体電解質のイオン導電性及び機械的特性が優れていることは比較例と対比して明らかである。

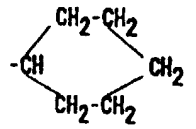
実施例１５

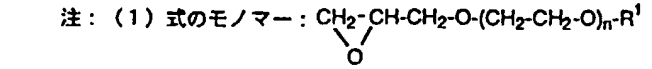
電解質として実施例９で得られた架橋高分子固体電解質、負極としてリチウム金属箔、及び正極としてコバルト酸リチウム（ＬｉＣｏＯ$_2$）を用いて二次電池を構成した。架橋高分子固体電解質のサイズは 10 mm X 10

mm X 1 mm である。リチウム箔のサイズは 10 mm X 10 mm X 0.1 mmである。コバルト酸リチウムは所定量の炭酸リチウム及び炭酸コバルト粉体を混合した後９００℃で５時間焼成する事により調製した。次にこれを粉砕し、得られたコバルト酸リチウム８５重量部に対してアセチレンブラック１２重量部と実施例９で得られた架橋高分子固体電解質３重量部を加え乳鉢で混合した後、これを300 Kgw ／cm^2 の圧力で 10 mm X 10 mm X 2 mm にプレス成形して電池の正極とした。

実施例９で得られた架橋高分子固体電解質をリチウム金属箔とコバルト酸リチウム板ではさみ、界面が密着するように 10 Kgw／cm^2 の圧力をかけながら電池の充放電特性を調べた。初期の端子電圧 3.2 Vでの放電電流は 0.4 mA／cm^2 であり、0.3 mA／cm^2 で充電可能であった。本実施例の電池は容易に薄いものに作製できるので、軽量でしかも大容量の電池になる。

第1表

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
仕込みモノマー（モル%）						
（1）式のモノマー	52.5	11.95	9	10.95	10.9	15.9
エチレンオキシド	47	88	89	89	89	83.8
3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン	0.5					0.3
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン		0.05		0.05	0.1	
2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン			2			
（1）式側鎖部分のオキシエチレン単位						
重合度n	3	4	2	2	8.5	2
置換基R^1	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_2-CH=CH_2$	$-(CH_2)_3-CH_3$	$-CH_3$	
生成共重合体の組成（モル%）						
（1）式のモノマー	49.5	9.95	8	9.95	9.9	14.7
エチレンオキシド	50	90	90	90	90	85
3－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン	0.5					0.3
3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン		0.05		0.05	0.1	
2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン			2			
共重合体の数平均分子量	40万	58万	33万	40万	17万	39万
共重合体のガラス転移点（℃）	-70	-67	-67	-68	-63	-61
共重合体の融解熱量（J／g）	3	42	38	14	10	7

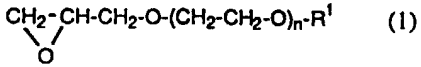
注：（1）式のモノマー： (I)

第２表

	実施例					
	９	１０	１１	１２	１３	１４
用いた共重合体	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	実施例６
固体電解質フィルムの柔軟性	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず
固体電解質フィルムの導電率（Ｓ／ｃｍ）						
２０℃	$2.8X10^{-4}$	$4.5X10^{-4}$	$0.3X10^{-4}$	$0.2X10^{-4}$	$2.1X10^{-4}$	$0.1X10^{-4}$
６０℃	$8.9X10^{-4}$	$9.2X10^{-4}$	$4.8X10^{-4}$	$2.8X10^{-4}$	$7.3X10^{-4}$	$1.8X10^{-4}$

第３表

	比較例		
	1	2	3
生成共重合体の組成（モル%）			
（1）式の構造単位		10	10
エチレンオキシド	99.5	90	70
３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	0.5		20
（1）式側鎖部分のオキシエチレン単位			
重合度n	2	2	2
置換基R^1	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$
共重合体の数平均分子量	98万	30万	溶媒に不溶
共重合体のガラス転移点（℃）	-60	-68	測定できず
共重合体の融解熱量（Ｊ／ｇ）	160	40	
固体電解質フィルムの柔軟性	折損せず	折損せず	フイルム形成不能
固体電解質フィルムの導電率（S/cm）			
２０℃	$1.5X10^{-5}$	$4.5X10^{-4}$	測定できず
６０℃	$8.0X10^{-6}$	塑性変形のため測定困難	測定できず

注：（1）式のモノマー：

(1)

差替え用紙（規則26）

実施例１６

内容量３Ｌのガラス製４つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として製造例の縮合物質１ｇと水分１０ｐｐｍ以下に調整した2，3-エポキシプロピル-2'，3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル１０．４７ｇとトリエチレングリコールグリシジルメチルエーテル１８４ｇ及び溶媒としてｎ－ヘキサン９００ｇを仕込み、エチレンオキシド４０ｇはトリエチレングリコールグリシジルメチルエーテルの重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加した。重合反応は、２０℃で８時間行った。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り出した後、常圧下４０℃で２４時間、更に減圧下４５℃で１０時間乾燥してポリマー１９５ｇを得た。この重合体のガラス転移温度は－７０℃、数平均分子量は３２万、融解熱量は３Ｊ/ｇであった。^{1}Ｈ ＮＭＲスペクトルによるこの重合体のモノマー換算組成分析結果は第１表の実施例１のとおりである。

実施例１７～２１

第４表に示すモノマーを用いて実施例１６と同様の触媒および操作により共重合を行った。得られた結果は第４表に示した。

実施例２２

実施例１６で得た共重合体１ｇ、及びジエチレントリアミン５０ｍｇをテトラヒドロフラン２０ｍｌに溶解し、４０℃で２時間反応を行った。減圧下で溶媒を除去した後、６０℃で６時間乾燥して架橋体を得た。この架橋体は有機溶剤には不溶であるが、ベンゼン、テトラヒドロフランなどの溶剤では膨潤する。

実施例２３

実施例２２で得られた架橋体１ｇを過塩素酸リチウム１００ｍｇを含む

テトラヒドロフラン溶液５ｍｌに２０時間含浸させた後、１６０℃、２０ＫｇＷ／ｃｍ²で１０分間加熱、加圧し、フィルムを得た。このフィルムは柔軟性があり、導電率は２０℃で1.３ｘ１０⁻⁴、６０℃で4.６ｘ１０⁻⁴(Ｓ/ｃｍ)であった。

実施例２４～２６

有機錫－リン酸エステル縮合物触媒系で重合した実施例１６～１８のポリエーテル共重合体１ｇ、及び無水マレイン酸 １５０ｍｇをテトラヒドロフラン２０ｍｌに溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が０.０５となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、１６０℃、２０ＫｇＷ／ｃｍ²で１時間加熱、加圧し、フィルムを得た。得られた結果を第５表に示す。

実施例２７～２９

実施例１９～２１のポリエーテル共重合体１ｇ、及びジエチレントリアミン５０ｍｇをテトラヒドロフラン２０ｍｌに溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が０.０５となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で、１００℃で１０時間放置することによって、フィルムを得た。得られた結果を第２表に示す。

比較例４～６

実施例１６と同様の方法で得られた第６表に示すポリエーテル共重合体を用い、フィルム成形を行った。比較例４及び６では実施例２４と同様の方法でフィルムを得た。比較例５では、架橋剤を無添加にした以外は実施例９と同様の方法でフィルムの成形を行った。

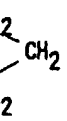
本発明のポリエーテル共重合体から得られる架橋高分子固体電解質のイオン導電性及び機械的特性が優れていることは比較例と対比して明らかである。

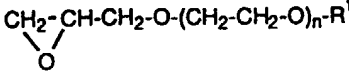
実施例３０

電解質として実施例２４で得られた架橋高分子固体電解質、負極としてリチウム金属箔、及び正極としてコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）を用いて二次電池を構成した。架橋高分子固体電解質のサイズは 10 mm X 10 mm X 1 mmである。リチウム箔のサイズは 10 mm X 10 mm X 0.1 mmである。コバルト酸リチウムは所定量の炭酸リチウム及び炭酸コバルト粉体を混合した後９００℃で５時間焼成する事により調製した。次にこれを粉砕し、得られたコバルト酸リチウム８５重量部に対してアセチレンブラック１２重量部と実施例２４で得られた架橋高分子固体電解質３重量部を加え乳鉢で混合した後、これを300 KgW ／cm^2 の圧力で 10 mm X 10 mm X 2 mm にプレス成形して電池の正極とした。

実施例２４で得られた架橋高分子固体電解質をリチウム金属箔とコバルト酸リチウム板ではさみ、界面が密着するように 10 KgW／cm^2 の圧力をかけながら電池の充放電特性を調べた。初期の端子電圧 3.2 Vでの放電電流は 0.4 mA／cm^2 であり、0.3 mA／cm^2 で充電可能であった。本実施例の電池は容易に薄いものに作製できるので、軽量でしかも大容量の電池になる。

第4表

	実施例					
	16	17	18	19	20	21
仕込みモノマー（モル%）						
（1）式のモノマー	46	11	10	15	9	5
エチレンオキシド	50	85	86	77	89	88
2,3－エポキシプロピル－2',3'－エポキシ－2'－メチルプロピルエーテル	4				2	
ジエチレングリコール2,3－エポキシプロピル－2',3'－エポキシ－2'－メチルプロピルエーテル				8		7
2－メチル－1,2,3,4－ジエポキシエタン			4			
カテコール－2,3－エポキシプロピル－2',3'－エポキシ－2'－メチルプロピルエーテル		4				
（1）式側鎖部分のオキシエチレン単位						
重合度n	3	4	3	2	8.5	2
置換基R'	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_2-CH=CH_2$	$-(CH_2)_3-CH_3$	$-CH_3$	
生成共重合体（モル%）						
（1）式のモノマー	45	10	12	15	9	5
エチレンオキシド	52	86	85	78	89	89
2,3－エポキシプロピル－2',3'－エポキシ－2'－メチルプロピルエーテル	4				2	
ジエチレングリコール2,3－エポキシプロピル－2',3'－エポキシ－2'－メチルプロピルエーテル				7		6
2－メチル－1,2,3,4－ジエポキシエタン			3			
カテコール－2,3－エポキシプロピル－2',3'－エポキシ－2'－メチルプロピルエーテル		4				
共重合体の数平均分子量	32万	38万	35万	28万	16万	26万
共重合体のガラス転移点（℃）	-70	-67	-67	-68	-62	-60
共重合体の融解熱量（J／g）	3	29	39	13	12	13

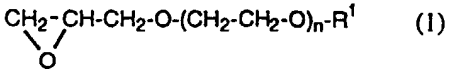
注：（1）式のモノマー： (1)

第５表

	実施例					
	２４	２５	２６	２７	２８	２９
用いた共重合体	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	実施例６
生成共重合体（モル％）						
固体電解質フィルムの柔軟性	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず
固体電解質フィルムの導電率（Ｓ／ｃｍ）						
２０℃	$2.8X10^{-4}$	$6.5X10^{-4}$	$1.2X10^{-4}$	$3.2X10^{-4}$	$1.9X10^{-4}$	$9.1X10^{-5}$
６０℃	$8.9X10^{-4}$	$9.8X10^{-4}$	$5.0X10^{-4}$	$6.8X10^{-4}$	$6.8X10^{-4}$	$1.2X10^{-4}$

第6表

	比較例		
	4	5	6
共重合体の組成（モル%）			
（1）式の構造単位		10	10
エチレンオキシド	96	90	60
2,3－エポキシプロピル－2',3'－エポキシ－2'－メチルプロピルエーテル	4		30
（1）式側鎖部分のオキシエチレン単位			
重合度n	2	2	2
置換基R'	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$
共重合体の数平均分子量	90万	30万	溶媒に不溶
共重合体のガラス転移点（℃）	-60	-68	測定できず
共重合体の融解熱量（J／g）	162	40	
固体電解質フィルムの柔軟性	折損せず	折損せず	フイルム形成不能
固体電解質フィルムの導電率（S/cm）			
20℃	$1.3X10^{-6}$	$4.5X10^{-4}$	測定できず
60℃	$8.6X10^{-6}$	塑性変形のため測定困難	測定できず

注：（1）式のモノマー：　(I)

差替え用紙（規則26）

実施例３１～３７および比較例７～９

有機錫－リン酸エステル縮合物触媒系で重合した第７表及び第８表のポリエーテル共重合体１ｇ、及び架橋剤ジクミルパーオキサイド０．０１５ｇをテトラヒドロフラン２０mlに溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が０．０５となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、１６０℃、２０Kg W／cm^2で１０分間加熱、加圧し、フィルムを得た。

実施例３８

第４表に示すポリエーテル共重合体１ｇ、及び架橋剤1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン０．０２ｇをテトラヒドロフラン２０mlに溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が０．０５となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、１４５℃、２０Kg／cm^2で１０分間加熱、加圧し、フィルムを得た。

実施例３９

第７表に示すポリエーテル共重合体１ｇ、及び架橋剤ベンゾイルパーオキサイド０．０２ｇをテトラヒドロフラン２０mlに溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が０．０５となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、８０℃、２０Kg／cm^2で５時間加熱、加圧し、フィルムを得た。

実施例４０

第７表に示すポリエーテル共重合体１ｇ、及び架橋剤ジクミルパーオキ

サイド0.015gをアセトニトリル20mlに溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が0.05となるようにリチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドのアセトニトリル溶液を混合した後、実施例31～37と同様の方法でフィルムを得た。

実施例41

第7表に示すポリエーテル共重合体1g、及び架橋剤アゾビスイソブチロニトリル0.02gをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で、100℃で2時間放置することによって、フィルムを得た。

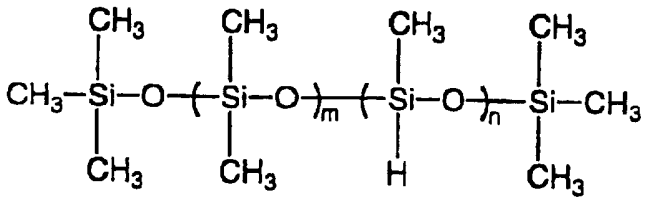
実施例42

第7表に示すポリエーテル共重合体1g、及び増感剤2,2－ジメトキシー1,2－ジフェニルエタンー1－オン0.02gをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、可溶性電解質塩化合物のモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で紫外線(30mW/cm^2,360nm)を10分間照射してフィルムを得た。

実施例43

第7表に示すポリエーテル共重合体1g、及び（11）式で示されるポリシロキサン0.2gをトルエン10mlに溶解し、これに塩化白金酸1重量%を含むイソプロピルアルコール溶液を加え、可溶性電解質塩化合物のモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が0.05となるようにリチウ

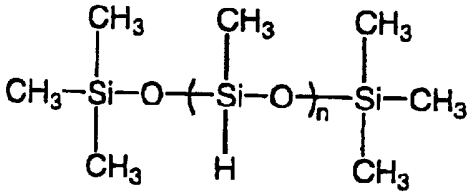
ムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドのトルエン溶液を混合した後、実施例１～７と同様の方法でフィルムを得た。（１１）式に於いてＭｎは数平均分子量を表す。以下（１２）及び（１３）式も同様である。



(Mn 2180, n/(m+n)=0.33)　(11)

実施例４４

第７表に示すポリエーテル共重合体１ｇ、及び（１２）式で示されるポリシロキサン０．２ｇをトルエン１０mlに溶解し、これに塩化白金酸１重量％を含むイソプロピルアルコール溶液を加え、可溶性電解質塩化合物のモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が０．０５となるようにリチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドのトルエン溶液を混合した後、実施例３１～３７と同様の方法でフィルムを得た。

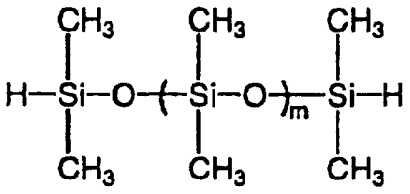


(Mn 2190)　(12)

実施例４５

第７表に示すポリエーテル共重合体１ｇ、及び（１３）式で示されるポリシロキサン０．２ｇをトルエン１０mlに溶解し、これに塩化白金酸１重量％を含むイソプロピルアルコール溶液を加え、可溶性電解質塩化合物のモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が０．０５となるようにリチウ

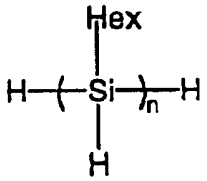
ムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドのトルエン溶液を混合した後、実施例３１～３７と同様の方法でフィルムを得た。



(Mn 1000) (13)

実施例４６

第７表に示すポリエーテル共重合体１ｇ、及び（１４）式で示されるポリヒドロシラン(n=8)０．２ｇをトルエン１０mlに溶解し、これに塩化白金酸１重量%を含むイソプロピルアルコール溶液を加え、可溶性電解質塩化合物のモル数／エチレンオキシド単位の総モル数が０．０５となるようにリチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドのトルエン溶液を混合した後、実施例３１～３７と同様の方法でフィルムを得た。



(Hex= n-ヘキシル基, n=8) (14)

比較例１０および１１

有機錫－リン酸エステル縮合物触媒系で重合した第８表に示すポリエーテル共重合体を用い、架橋剤を加えずに実施例３１～３７と同様の方法でフィルムを得た。

比較例１２

第８表のモノマー成分と４８%ＫＯＨ水溶液をオートクレーブ中１２０

℃で２時間撹拌し、重合したポリエーテル共重合体１ｇと架橋剤ジクミルパーオキサイド０．０３ｇを用い、実施例３１～３７と同様の方法でフィルムを得た。

実施例３１～４６及び比較例７～１２の結果を第７表及び第８表に記載する。第７～８表中、ガラス転移点、融解熱量は理学電気（株）製示差走査熱量計ＤＳＣ８２３０Ｂを用い、窒素雰囲気中、温度範囲－１００～８０℃、昇温速度１０℃／minで測定した。導電率σの測定は２０℃、１mmHgで７２時間真空乾燥したフィルムを白金電極ではさみ、電圧０．５Ｖ、周波数範囲５Ｈｚ～１ＭＨｚの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。固体電解質フィルムの柔軟性は、フィルムを１８０度に折り曲げて折損の有無を評価した。

実施例４７

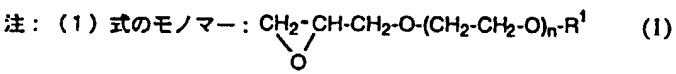
電解質として実施例３３で得られた架橋高分子固体電解質、負極としてリチウム金属箔、及び正極としてコバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）を用いて二次電池を構成した。架橋高分子固体電解質のサイズは 10 mm X 10 mm X 1 mmである。リチウム箔のサイズは 10 mm X 10 mm X 0.1 mmである。コバルト酸リチウムは所定量の炭酸リチウム及び炭酸コバルト粉体を混合した後９００℃で５時間焼成する事により調製した。次にこれを粉砕し、得られたコバルト酸リチウム８５重量部に対してアセチレンブラック１２重量部と実施例３３で得られた架橋高分子固体電解質３重量部を添加し乳鉢で混合した後300 KgW ／cm^2 の圧力で 10 mm X 10 mmX 2 mm にプレス成形して電池の正極とした。

実施例３３で得られた架橋高分子固体電解質をリチウム金属箔とコバルト酸リチウム板ではさみ、界面が密着するように 10 Kgw／cm^2 の圧力をかけながら電池の充放電特性を調べた。初期の端子電圧 3.2 Vでの放電電

流は 0.4 mA／cm^2 であり、0.3 mA／cm^{2}で充電可能であった。本実施例の電池は容易に薄いものに作製できるので、軽量でしかも大容量の電池になる。

第7表

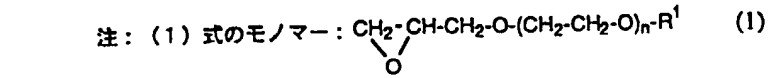
	実施例						
	31	32	33	34	35	36	37
共重合体の組成（モル%）							
（1）式のモノマー成分	98	44.5	9	51	49	8	
エチレンオキシド	0	55	90	48	50	90	94
アリルグリシジルエーテル	2	0.5	1	1	1		
メタクリル酸グリシジル						2	
テトラエチレングリコール グリシジルエーテルアクリレート							6
（1）式側鎖部分のオキシエチレン単位の重合度n	2	2	2	3	8.5	2	2
共重合体の数平均分子量	20万	30万	35万	25万	30万	80万	40万
共重合体のガラス転移点（℃）	-74	-71	-67	-71	-70	-66	-63
共重合体の融解熱量（J／g）	0	0	47	0	3	44	56
固体電解質フィルムの柔軟性	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず
固体電解質フィルムの導電率（S／cm）							
20℃	$3.1X10^{-4}$	$3.0X10^{-4}$	$1.6X10^{-4}$	$3.5X10^{-4}$	$3.2X10^{-4}$	$1.1X10^{-4}$	$6.5x10^{-5}$
60℃	$2.0X10^{-3}$	$1.8X10^{-3}$	$9.5X10^{-4}$	$2.5X10^{-3}$	$2.0X10^{-4}$	$8.9X10^{-4}$	$5.2X10^{-4}$

注：（1）式のモノマー：

(1)

第7表（つづき）

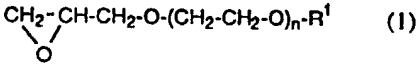
	実施例								
	38	39	40	41	42	43	44	45	46
共重合体の組成（モル%）									
（1）式のモノマー成分	9	9	9	12	10	20	20	20	20
エチレンオキシド	90	90	90	87	89	77	77	77	77
アリルグリシジルエーテル	1	1	1	1		3	3	3	3
メタクリル酸グリシジル					1				
（1）式側鎖部分のオキシエチレン単位の重合度n	2	2	2	2	2	3	3	3	3
共重合体の数平均分子量	35万	35万	35万	35万	50万	25万	25万	25万	25万
共重合体のガラス転移点（℃）	-67	-67	-67	-68	-66	-70	-70	-70	-70
共重合体の融解熱量（J／g）	47	47	47	30	42	12	12	12	12
固体電解質フィルムの柔軟性	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず	折損せず
固体電解質フィルムの導電率（S／cm）									
20℃	1.4×10^{-4}	1.6×10^{-4}	3.1×10^{-4}	2.8×10^{-4}	2.5×10^{-4}	5.8×10^{-4}	5.1×10^{-4}	4.7×10^{-4}	3.5×10^{-4}
60℃	9.3×10^{-4}	9.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	1.9×10^{-3}	1.8×10^{-3}	2.2×10^{-3}	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	1.9×10^{-3}

注：（1）式のモノマー：

差替え用紙（規則26）

第8表

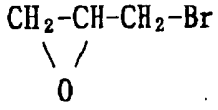
	比較例					
	7	8	9	10	11	12
共重合体の組成（モル%）						
（1）式の構造単位				100	10	7
エチレンオキシド	62	98	56		90	86
アリルグリシジルエーテル	38	2	2			7
エピクロロヒドリン			42			
（1）式側鎖部分のオキシエチレン単位の重合度n				2	2	2
共重合体の数平均分子量	15万	95万	20万	10万	30万	5千
共重合体のガラス転移点（℃）	-71	-62	-48	-74	-68	-69
共重合体の融解熱量（J／g）	0	153	0	0	40	25
固体電解質フィルムの柔軟性	折損	折損せず	折損せず	液状	折損せず	折損
固体電解質フィルムの導電率（S/cm）						
20℃	4.9×10^{-6}	1.8×10^{-6}	3.8×10^{-6}	液状	4.5×10^{-4}	3.8×10^{-5}
60℃	3.0×10^{-5}	9.4×10^{-6}	2.4×10^{-5}	液状	塑性変形のため測定困難	1.1×10^{-4}

注：（1）式のモノマー：　(1)

差替え用紙（規則26）

実施例４８

内容量３Ｌのガラス製４つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として製造例の縮合物質１ｇと水分１０ｐｐｍ以下に調整したエピブロモヒドリン



２０ｇとトリエチレングリコールグリシジルメチルエーテル２１２ｇ及び溶媒としてｎ－ヘキサン１０００ｇを仕込み、エチレンオキシド１１０ｇはトリエチレングリコールグリシジルメチルエーテルの重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加した。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り出した後、常圧下４０℃で２４時間、更に減圧下４５℃で１０時間乾燥してポリマー２９８ｇを得た。１Ｈ ＮＭＲスペクトルおよび臭素含量の測定により、重合体のモノマー換算組成を求めた。

仕込みモノマー(モル%)	
エチレンオキシド	70
トリエチレングリコールグリシジルメチルエーテル	27
エピブロモヒドリン	4
生成共重合体(モル%)	
エチレンオキシド	72
トリエチレングリコールグリシジルメチルエーテル	25
エピブロモヒドリン	3
共重合体の数平均分子量	37万
共重合体のガラス転移点(℃)	-69
共重合体の融解熱量(J/g)	18

実施例４９

実施例４８で得られた共重合体１ｇ、架橋剤エチレンチオウレア０．０１５ｇ、及び二塩基性フタル酸鉛０．０５ｇをアセトニトリル２０ｍｌに溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のオキシエチレン単位の総モル数）が０．０７となるように過塩素酸リチウムのアセトニトリル溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、１７０℃、６０Kgw／cm^2で１５分間加熱、加圧し、フィルムを得た。

固体電解質フイルムの柔軟性: 折損せず

固体電解質フイルムの導電率(S/cm):

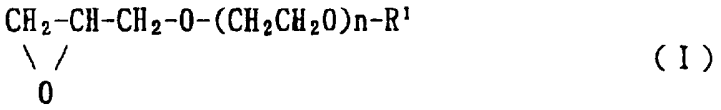
２０(℃)	2.8×10^{-4}
６０(℃)	1.2×10^{-3}

発明の効果

本発明の高分子固体電解質は加工性、成形性、機械的強度、柔軟性や耐熱性などに優れており、かつそのイオン伝導性は著しく改善されている。したがって固体電池をはじめ、大容量コンデンサー、表示素子、例えばエレクトロクロミックディスプレイなど電子機器へ応用できる。

請 求 の 範 囲

1．（A）式（I）：

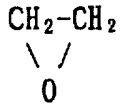


（I）

［式中、R^1は炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数３～８のシクロアルキル基、炭素数６～１４のアリール基、炭素数７～１２のアラルキル基及びテトラヒドロピラニル基より選ばれる基である。］

で示される単量体から誘導される繰り返し単位１～９８モル%、

（B）式（II）：



（II）

で示される単量体から誘導される繰り返し単位９５～１モル%、

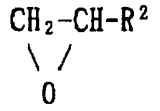
（C）１つのエポキシ基および更に少なくとも１つの反応性官能基を有する単量体から誘導される繰り返し単位０．００５～１５モル%を有してなるポリエーテル共重合体であって、

数平均分子量が５万～２００万であり、示差走査熱量計（ＤＳＣ）で測定したガラス転移温度が－６０℃以下、融解熱量が７０Ｊ／ｇ以下であるポリエーテル共重合体。

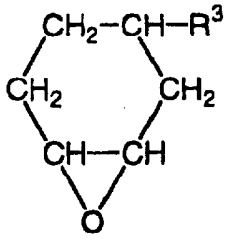
2．構成単位（C）における反応性官能基が、（a）反応性ケイ素基、

（ｂ）エポキシ基、（ｃ）エチレン性不飽和基または（ｄ）ハロゲン原子である請求項１に記載の共重合体。

３．繰り返し単位（Ｃ）が、式（ＩＩＩ－１）または（ＩＩＩ－２）:



（ＩＩＩ－１）

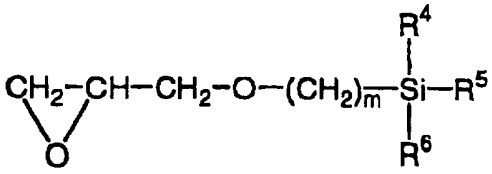


（ＩＩＩ－２）

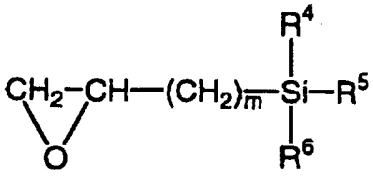
［式中、R^2およびR^3は反応性官能基を含有する基である。］

の単量体から誘導されるものである請求項１に記載の共重合体。

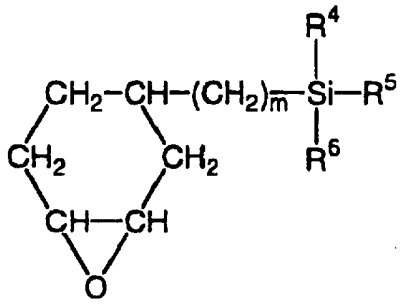
４．繰り返し単位（Ｃ）を形成する反応性ケイ素基を有する単量体が、式（III－ａ－１－１）、(III－ａ－１－２)または(III－ａ－２－１）：



(III-a-1-1)



(III-a-1-2)



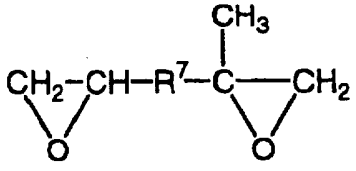
(III-a-2-1)

[式中、R^4、R^5、R^6は各々同一であっても、異なっていてもよいが、少なくとも一個がアルコキシ基であり、残りがアルキル基である。mは1～6を表す。]

で示される請求項1に記載の共重合体。

5．繰り返し単位（C）を形成する反応性ケイ素基を有する単量体は、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、4-(1、2-エポキシ)ブチルトリメトキシシラン、5-(1、2－エポキシ)ペンチルトリメトキシシラン、及び2-(3、4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランである請求項1に記載の共重合体。

6．繰り返し単位（C）を形成する2つのエポキシ基を有する単量体が、式（III－b）：



(III-b)

[式中、R^7は、2価の有機基である。]

で示されるものである請求項1に記載の共重合体。

7．式（ＩＩＩ－ｂ）におけるR^7基が、

$-CH_2-O-(CHA^1-CHA^2-O)_m-CH_2-$、

$-(CH_2)_m-$、

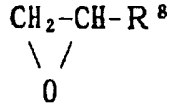
$-CH_2O-Ph-OCH_2-$

［式中、A^1およびA^2は水素またはメチル基であり、Ｐｈはフェニレン基であり、ｍは０～１２の数である。］

である請求項６に記載の共重合体。

8．繰り返し単位（Ｃ）を形成する２つのエポキシ基を有する単量体が、2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、及びエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルである請求項１に記載の共重合体。

9．繰り返し単位（Ｃ）を形成するエチレン性不飽和基を有する単量体が、式（ＩＩＩ－ｃ）：



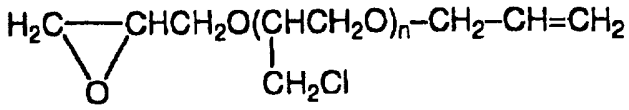
（ＩＩＩ－ｃ）

［式中、R^8はエチレン性不飽和基を有する基である。］

で示される請求項１に記載の共重合体。

１０．繰り返し単位（Ｃ）を形成するエチレン性不飽和基を有する単量体が、アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、α-テルピニルグリシジルエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アリルフェニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、1,2-エポキ

シ-5,9-シクロドデカジエン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5-シクロオクテン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジル、クロトン酸グリシジル、グリシジル－４－ヘキセノエート、１～１２個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールグリシジルエーテルアクリレート、１～１２個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールグリシジルエーテルメタクリレート、１～１２個のオキシエチレン鎖を持つオリゴエチレングリコールアリルグリシジルエーテル、または



（ｎ＝１～１２）

である請求項１に記載の共重合体。

１１．繰り返し単位（Ｃ）を形成するハロゲン原子を有する単量体が、式（ＩＩＩ－ｄ）：

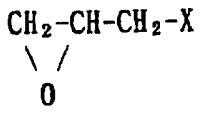


（ＩＩＩ－ｄ）

[式中、R^9は少なくとも１つのハロゲン原子を有する基である。]

で示される請求項１に記載の共重合体。

１２．ハロゲン原子を有する単量体が、



[式中、Xは、臭素原子（Ｂｒ）またはヨウ素原子（Ｉ）である。]
である請求項１に記載の共重合体。

１３．ポリエーテル共重合体が、繰り返し単位（Ａ）３～９８モル%、繰り返し単位（Ｂ）９５～１モル%、及び繰り返し単位（Ｃ）０．０１～５モル%からなる請求項１に記載の共重合体。

１４．請求項１～１３のいずれかに記載のポリエーテル共重合体を、該共重合体の反応性官能基の反応性を利用して、架橋した架橋体。

１５．請求項１４に記載の架橋体、および電解質塩化合物を含んでなる高分子固体電解質。

１６．電解質塩化合物がポリエーテル共重合体に可溶性である請求項１５に記載の高分子固体電解質。

１７．電解質塩化合物が金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、AsF_6^-、PF_6^-、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、$X^1SO_3^-$、$(X^1SO_2)(X^2SO_2)N^-$、$(X^1SO_2)(X^2SO_2)(X^3SO_2)C^-$、及び$(X^1SO_2)(X^2SO_2)YC^-$（但し、$X^1$、$X^2$、$X^3$、及びＹは電子吸引性基である。）から選ばれた陰イオンとからなる化合物である請求項１５又は１６に記載の高分子固体電解質。

１８．X^1、X^2、及びX^3は各々独立して炭素数が１から６迄のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリール基であり、Ｙがニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基、又はシアノ基である請求項

１７に記載の高分子固体電解質。

１９．金属陽イオンがＬｉ，Ｎａ，Ｋ，Ｒｂ，Ｃｓ，Ｍｇ，Ｃａ、及びＢａから選ばれた金属の陽イオンである請求項１７に記載の高分子固体電解質。

２０．金属陽イオンが遷移金属の陽イオンである請求項１７に記載の高分子固体電解質。

２１．金属陽イオンが、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、及びＡｇから選ばれた金属の陽イオンである請求項１７に記載の高分子固体電解質。

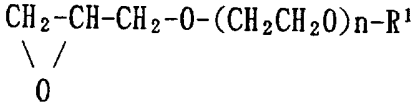
２２．電解質塩化合物とポリエーテル共重合体の配合割合が電解質塩化合物のモル数／オキシエチレン単位の総モル数の値が０．０００１～５である請求項１５に記載の高分子固体電解質。

２３．請求項１５又は１６に記載の高分子固体電解質を用いた電池。

補正書の請求の範囲

［１９９７年１０月３日（０３．１０．９７）国際事務局受理：出願当初の請求の範囲１は補正された；他の請求の範囲は変更なし。（１頁）］

１．（補正後）（Ａ）式（Ｉ）：

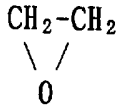


（Ｉ）

［式中、R^1は炭素数１～１２のアルキル基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数３～８のシクロアルキル基、炭素数６～１４のアリール基、炭素数７～１２のアラルキル基及びテトラヒドロピラニル基より選ばれる基である。］

で示される単量体から誘導される繰り返し単位１～９８モル％、

（Ｂ）式（ＩＩ）：



（ＩＩ）

で示される単量体から誘導される繰り返し単位９５～１モル％、

（Ｃ）１つのエポキシ基および更に少なくとも１つの反応性官能基を有する単量体から誘導される繰り返し単位０．００５～１５モル％を有してなるポリエーテル共重合体であって、

共重合体の数平均分子量が５万～２００万であり、共重合体の示差走査熱量計（ＤＳＣ）で測定したガラス転移温度が－６０℃以下、共重合体の融解熱量が７０Ｊ／ｇ以下であり、共重合体がランダム共重合体であるポリエーテル共重合体。

２．構成単位（Ｃ）における反応性官能基が、（ａ）反応性ケイ素基、

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP97/01522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl^6 C08G65/22, 65/08, 77/18, 59/20, C08F299/02, C08L71/02, C08K3/24, 5/42, H01M6/18, 10/40, H01G9/025
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl^6 C08G65/02-32, 77/04-46, 59/00-72, C08F299/02, C08L71/02-03, C08K, H01M6/18, 10/40, H01G9/025

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-304051, A (Yuasa Corp., Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), November 16, 1993 (16. 11. 93), Claim; column 3, line 43 to column 4, line 43; column 5, lines 13 to 25; column 5, line 44 to column 6, line 34; column 7, lines 2 to 15 (Family: none)	1 - 23
A	JP, 2-295004, A (Hitachi Maxell, Ltd.), December 5, 1990 (05. 12. 90), Claim; page 4, lower right column, lines 1 to 11 (Family: none)	1 - 23
A	JP, 3-47833, A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), February 28, 1991 (28. 02. 91), Claim; page 3, upper left column, lines 1 to 8, lower left column, line 17 to lower right column, line 11 & EP, 392839, A1 & CA, 2014442, A & US, 5116541, A & DE, 69020777, E & KR, 9501854, B1	1 - 23

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
August 11, 1997 (11. 08. 97)	August 19, 1997 (19. 08. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP97/01522

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 62-169823, A (Osaka Soda Co., Ltd.), July 27, 1987 (27. 07. 87), Claim & EP, 222586, A1 & US, 4711950, A & DE, 3650211, G	1 - 14
A	US, 3297783, A (F.E. Bailey, Jr.), January 10, 1967 (10. 01. 67), Claim; column 3, line 9 to column 4, line 62 (Family: none)	1 - 14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９７／０１５２２

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Int.Cl⁶　Ｃ０８Ｇ６５／２２，６５／０８，７７／１８，５９／２０，Ｃ０８Ｆ２９９／０２
Ｃ０８Ｌ７１／０２，Ｃ０８Ｋ３／２４，５／４２
Ｈ０１Ｍ６／１８，１０／４０，Ｈ０１Ｇ９／０２５

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））
Int.Cl⁶　Ｃ０８Ｇ６５／０２－３２，７７／０４－４６，５９／００－７２，Ｃ０８Ｆ２９９／０２
Ｃ０８Ｌ７１／０２－０３，Ｃ０８Ｋ
Ｈ０１Ｍ６／１８，１０／４０，Ｈ０１Ｇ９／０２５

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報　　１９２６－１９９７年
日本国公開実用新案公報　１９７１－１９９５年
日本国登録実用新案公報　１９９４－１９９７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

ＷＰＩ／Ｌ

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	ＪＰ，５－３０４０５１，Ａ（株式会社ユアサコーポレーション，第一工業製薬株式会社），１６．１１月．１９９３（１６．１１．９３），特許請求の範囲，第３欄４３行－第４欄４３行，第５欄１３－２５行，第５欄４４行－第６欄３４行，第７欄２－１５行（ファミリーなし）	１－２３
A	ＪＰ，２－２９５００４，Ａ（日立マクセル株式会社），５．１２月．１９９０（０５．１２．９０），特許請求の範囲，第４頁右下欄１－１１行（ファミリーなし）	１－２３
A	ＪＰ，３－４７８３３，Ａ（第一工業製薬株式会社），２８．２月．１９９１（２８．０２．９１），特許請求の範囲，第３頁左上欄１－８行，第３頁左下欄１７行－右下欄１１行　&ＥＰ，３９２８３９，Ａ１&ＣＡ，２０１４４４２，Ａ&ＵＳ，５１１６５４１，Ａ&ＤＥ，６９０２０７７７，Ｅ&ＫＲ，９５０１８５４，Ｂ１	１－２３

☒ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
１１．０８．９７

国際調査報告の発送日　19.08.97

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９０４２
大熊　幸治　印

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９２年７月）

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９７／０１５２２

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	ＪＰ，６２－１６９８２３，Ａ（大阪曹達株式会社），２７．７月．１９８７（２７．０７．８７），特許請求の範囲　＆ＥＰ，２２２５８６，Ａ１＆ＵＳ，４７１１９５０，Ａ＆ＤＥ，３６５０２１１，Ｇ	１－１４
A	ＵＳ，３２９７７８３，Ａ（F.E.Bailey,Jr.），１０．１月．１９６７（１０．０１．６７），特許請求の範囲，第３欄９行－第４欄６２行（ファミリーなし）	１－１４