

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-530602

(P2010-530602A)

(43) 公表日 平成22年9月9日 (2010.9.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/60 (2006.01)	HO 1 M 4/60	5 E 0 7 8
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58 1 O 1	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/48 1 O 2	
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 2	
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 46 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2010-512633 (P2010-512633)
 (86) (22) 出願日 平成20年6月9日 (2008.6.9)
 (85) 翻訳文提出日 平成22年2月19日 (2010.2.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/057138
 (87) 国際公開番号 W02008/155247
 (87) 国際公開日 平成20年12月24日 (2008.12.24)
 (31) 優先権主張番号 07110574.6
 (32) 優先日 平成19年6月19日 (2007.6.19)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

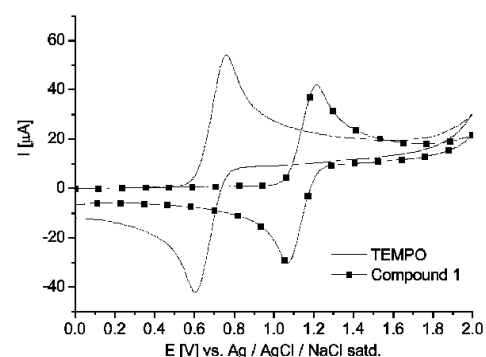
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用ニトロキシド含有電極材料

(57) 【要約】

本発明は、動作原理として、ピペラジン - 2 , 6 - ジオン、ピペラジン - 2 - オン、またはモルホリン - 2 - オン構造単位を含有する立体障害ニトロキシドラジカル、立体障害オキソアンモニウムカチオン、立体障害ヒドロキシルアミン、または立体障害アミノキシドアニオンの酸化および還元サイクルを使用した安定な二次電池に関する。本発明のさらなる態様は、かかる二次電池を提供する方法、それぞれの化合物を活性成分として二次電池内で用いる使用、および選択された新規の化合物である。

Figure 1

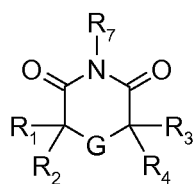


【特許請求の範囲】

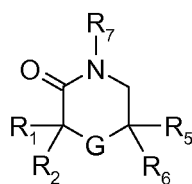
【請求項 1】

正極または負極の少なくとも 1 つにおいて可逆性の酸化 / 還元サイクルによる活物質の電極反応を使用する二次電池において、活物質が化学式 I a ~ I c の化合物：

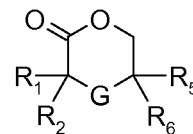
【化 1】



(Ia)



(Ib)



(Ic)

10

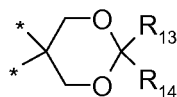
[式中、

G は $>N-O\cdot$ 、 $>N^+=OAn^-$ 、 $>N-O^-Li^+$ または $>N-OH$ である；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は独立して CH_3 または C_2H_5 、 C_5-C_6 -シクロアルキル、ベンジル、フェニル、または R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 、または R_5 と R_6 とが一緒になり、独立して C_5 -または C_6 -シクロアルキリデンである、

あるいは R_5 と R_6 とが結合した炭素原子と一緒に

【化 2】



20

基を形成するか、あるいは

R_5 は $-CH_2-X-R_{15}$ である；

R_7 は、 H 、 OH 、 $-CN$ 、 $-ハロゲン$ 、 C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{10} アリール、 C_7-C_{11} アラルキル、 C_2-C_{18} アルケニル、 C_2-C_{18} アルキニル、 C_5-C_6 シクロアルキル、グリシジル、 $-N_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR_8$ 、 $-NR_8R_9$ 、 $-CO-OR_8$ 、 $-CO-R_8$ 、 $-CO-NH-R_8$ 、 $-CON(R_8)(R_9)$ 、 $-O-CO-R_8$ 、 $-SR_8$ 、 $-S(=O)R_8$ 、 $-S(=O)_2R_8$ 、 $-S-OR_8$ 、 $-S(=O)OR_8$ 、 $-S(=O)_2OR_8$ 、 $-SiR_8R_9R_{10}$ 、 $-S(=O)_2OR_{11}$ または $-PO(OR_{11})(OR_{12})$ である、

30

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニル、およびシクロアルキルは、中断されていないか、あるいは 1 つまたはそれより多くのヘテロ原子基、好ましくは O 、 NR_8 、 $Si(R_8)(R_9)$ 、 PR_8 、または S によって中断されている、あるいは

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニルおよびシクロアルキルは、置換されていないか、あるいは 1 つまたはそれより多くのヘテロ原子基によって、好ましくは F 、 Cl 、 $-COOR_8$ 、 $-CONHR_8$ 、 $-CON(R_8)(R_9)$ 、 OR_8 、 $-OC(O)R_8$ 、 $-OC(O)OR_8$ 、 $-OC(O)NHR_8$ 、 $-OC(O)N(R_8)(R_9)$ 、 $-NHC(O)R_8$ 、 $-NR_8C(O)R_9$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $NHC(O)NHR_8$ 、 $-NR_8C(O)N(R_9)(R_{10})$ 、 $-NHCOOR_{10}$ 、 $-N(R_8)(R_9)$ 、 $-NR_8COOR_{10}$ 、 $-N^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ 、 $S^+(R_8)(R_9)An^-$ または $P^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ によって置換されている、あるいは

40

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニルおよびシクロアルキルは、1 つまたはそれより多くのヘテロ原子基、好ましくは O 、 NR_8 、 $Si(R_8)(R_9)$ 、 PR_8 または S によって中断され、且つ、1 つまたはそれより多くのヘテロ原子基、好ましくは F 、 Cl 、 $-COOR_8$ 、 $-CONHR_8$ 、 $-CON(R_8)(R_9)$ 、 OR_8 、 $-OC(O)R_8$ 、 $-OC(O)OR_8$ 、 $-OC(O)NHR_8$ 、 $-OC(O)N(R_8)(R_9)$ 、 $-NHC(O)R_8$ 、 $-NR_8C(O)R_9$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $NHC(O)NHR_8$ 、 $-NR_8C(O)N(R_9)(R_{10})$ 、 $-NHCOOR_{10}$ 、 $-N(R_8)(R_9)$ 、 $-NR_8COOR_{10}$ 、

50

- $N^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ 、 $S^+(R_8)(R_9)An^-$ または $P^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ によって置換されている、あるいは

R_7 は、1つまたはそれより多くの構造単位(I a) ~ (I c)が取り付けられた多価のコアである；あるいは

R_7 は、1、2または3つの構造単位(I a)が取り付けられた1, 3, 5 - トリアジンのコアである；

R_8 、 R_9 および R_{10} は独立してH、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_6 - C_{10}$ アリール、 $C_7 - C_{11}$ アラルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルケニル、 $C_2 - C_{18}$ アルキニル、 $C_5 - C_6$ シクロアルキル、 $C_4 - C_{12}$ シクロアルケニルまたは $C_5 - C_{12}$ ビシクロアルケニルである；

R_{11} および R_{12} は独立してH、 NH_4 、Li、Na、Kまたは R_8 について定義された通りである；

R_{13} 、 R_{14} は独立して、Hまたは $C_1 - C_4$ - アルキルであるか、あるいは R_{13} と R_{14} とが結合した炭素原子と一緒に $C_4 - C_8$ - シクロアルキルピラジカルを形成する；

R_{15} はH、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_6 - C_{10}$ アリール、 $C_7 - C_{11}$ アラルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルケニル、 $C_2 - C_{18}$ アルキニル、 $C_5 - C_6$ シクロアルキル、グリシジル、 $-CO-O$ 、 $-CO-R_8$ 、 $-CO-NH-R_8$ 、 $-CON(R_8)(R_9)$ 、 $-S(=O)_2R_8$ 、 $-S(=O)OR_8$ 、 $-S(=O)_2OR_8$ 、 $-SiR_8R_9R_{10}$ 、 $-S(=O)_2OR_{11}$ または $-PO(OR_{11})(OR_{12})$ である、

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニル、およびシクロアルキルは、中断されていないか、あるいは1つまたはそれより多くのヘテロ原子基、好ましくはO、 NR_8 、 $Si(R_8)(R_9)$ 、 PR_8 、またはSによって中断されている、あるいは

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニルおよびシクロアルキルは、置換されていないか、あるいは1つまたはそれより多くのヘテロ原子基によって、好ましくはF、Cl、 $-COOR_8$ 、 $-CONHR_8$ 、 $-CON(R_8)(R_9)$ 、 OR_8 、 $-OC(O)R_8$ 、 $-OC(O)OR_8$ 、 $-OC(O)NHR_8$ 、 $-OC(O)N(R_8)(R_9)$ 、 $-NHC(O)R_8$ 、 $-NR_8C(O)R_9$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $NHC(O)NHR_8$ 、 $-NR_8C(O)N(R_9)(R_{10})$ 、 $-NHCOOR_{10}$ 、 $-N(R_8)(R_9)$ 、 $-NR_8COOR_{10}$ 、 $-N^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ 、 $S^+(R_8)(R_9)An^-$ または $P^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ によって置換されている、あるいは

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニルおよびシクロアルキルは、1つまたはそれより多くのヘテロ原子基、好ましくはO、 NR_8 、 $Si(R_8)(R_9)$ 、 PR_8 またはSによって中断され、且つ、1つまたはそれより多くのヘテロ原子基、好ましくはF、Cl、 $-COOR_8$ 、 $-CONHR_8$ 、 $-CON(R_8)(R_9)$ 、 OR_8 、 $-OC(O)R_8$ 、 $-OC(O)OR_8$ 、 $-OC(O)NHR_8$ 、 $-OC(O)N(R_8)(R_9)$ 、 $-NHC(O)R_8$ 、 $-NR_8C(O)R_9$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $NHC(O)NHR_8$ 、 $-NR_8C(O)N(R_9)(R_{10})$ 、 $-NHCOOR_{10}$ 、 $-N(R_8)(R_9)$ 、 $-NR_8COOR_{10}$ 、 $-N^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ 、 $S^+(R_8)(R_9)An^-$ または $P^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ によって置換されている、

あるいは、 R_{15} は、1つより多くの構造単位(I b) ~ (I c)が取り付けられた多価のコアである；

Xは $-O-$ または NR_{16} である；

R_{16} は、 R_{15} について定義された通りである；

An^- は、有機または無機酸のアニオン、好ましくは $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 LiO_3SCF_3 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ 、 $LiB(C_2O_4)_2$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiB(C_6F_5)_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBr$ 、 $LiBF_3C_2F_5$ または $LiPF_3(CF_2CF_3)_3$ から誘導されるアニオンである；

ただし、

R_7 は化学式I bの化合物について1, 3, 5 - トリアジンコアを含有しない。]を含む二次電池。

10

20

30

40

50

【請求項 2】

請求項 1 に記載の二次電池において、

R_7 、 R_{15} および R_{16} の多価のコアが、ジ - 、トリ - 、テトラ - 、ペンタ - またはヘキサ - カルボン酸の $C_2 - C_{20}$ ポリアシル、 $C_2 - C_{20}$ アルキル、 $C_6 - C_{10}$ アリール、 $C_5 - C_9$ ヘテロアリールである、

ここで、前記のポリアシルおよびアルキルは、中断されていないか、あるいは1つまたはそれより多くのヘテロ原子基、好ましくはO、 NR_8 、 $Si(R_8)(R_9)$ 、 PR_8 、またはSによって中断されている、あるいは

ここで、前記のポリアシルおよびアルキルは、置換されていない、あるいは1つまたはそれより多くのヘテロ原子基によって、好ましくはF、Cl、 $-COOR_8$ 、 $-CONHR_8$ 、 $-CON(R_8)(R_9)$ 、 OR_8 、 $-OC(O)R_8$ 、 $-OC(O)OR_8$ 、 $-OC(O)NHR_8$ 、 $-OC(O)N(R_8)(R_9)$ 、 $-NHC(O)R_8$ 、 $-NR_8C(O)R_9$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $NHC(O)NHR_8$ 、 $-NR_8C(O)N(R_9)(R_{10})$ 、 $-NHCOOR_8$ 、 $-N(R_8)(R_9)$ 、 $-NR_8COOR_9$ 、 $-N^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ 、 $S^+(R_8)(R_9)An^-$ または $P^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ によって置換されている、あるいは

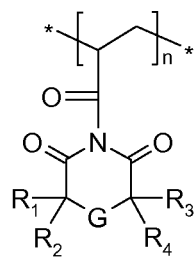
ここで、前記のポリアシルおよびアルキルは、1つまたはそれより多くのヘテロ原子基、好ましくはO、 NR_8 、 $Si(R_8)(R_9)$ 、 PR_8 またはSによって中断され、且つ、1つまたはそれより多くのヘテロ原子基、好ましくはF、Cl、 $-COOR_8$ 、 $-CONHR_8$ 、 $-CON(R_8)(R_9)$ 、 OR_8 、 $-OC(O)R_8$ 、 $-OC(O)OR_8$ 、 $-OC(O)NHR_8$ 、 $-OC(O)N(R_8)(R_9)$ 、 $-NHC(O)R_8$ 、 $-NR_8C(O)R_9$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $NHC(O)NHR_8$ 、 $-NR_8C(O)N(R_9)(R_{10})$ 、 $-NHCOOR_8$ 、 $-N(R_8)(R_9)$ 、 $-NR_8COOR_9$ 、 $-N^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ 、 $S^+(R_8)(R_9)An^-$ または $P^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ によって置換されている；あるいは

化学式I a ~ I c の化合物は、化学式I a 1 ~ I c 7 の化合物に相応する：

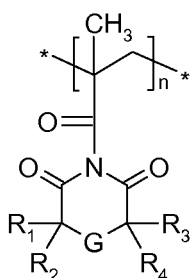
10

20

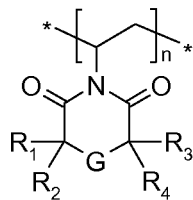
【化 3 - 1】



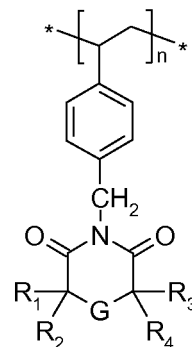
(Ia1)



(Ia2)

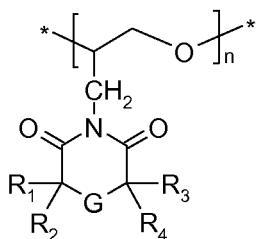


(Ia3)

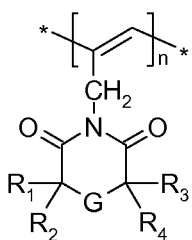


(Ia4)

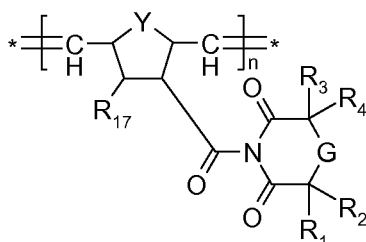
10



(Ia5)

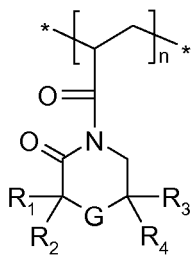


(Ia6)

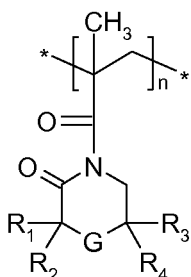


(Ia7)

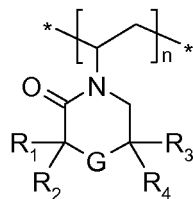
20



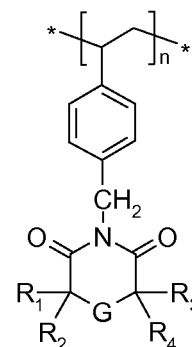
(Ib1)



(Ib2)



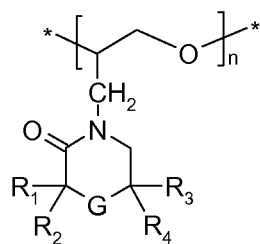
(Ib3)



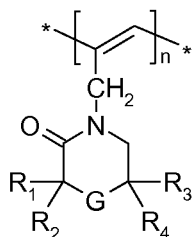
(Ib4)

30

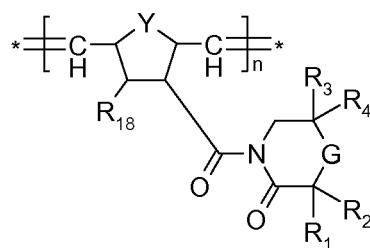
【化 3 - 2】



(lb5)

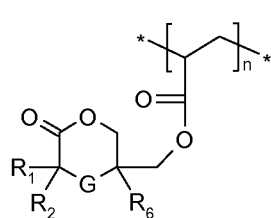


(lb6)

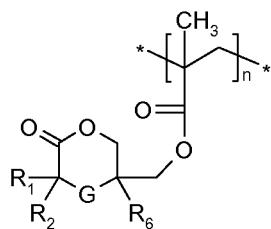


(lb7)

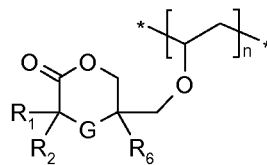
10



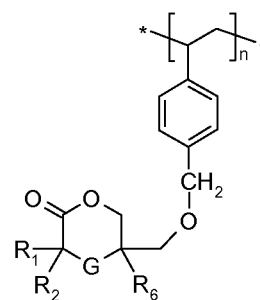
(lc1)



(lc2)

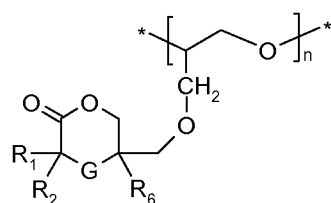


(lc3)

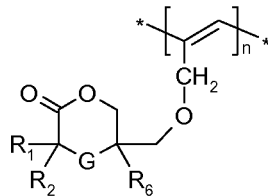


(lc4)

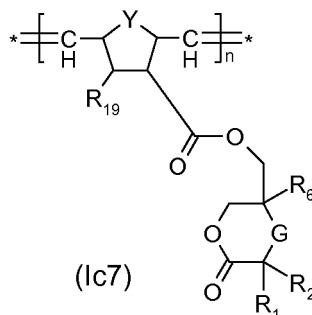
20



(lc5)



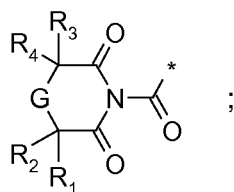
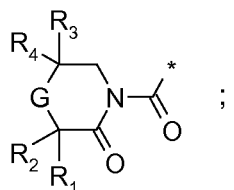
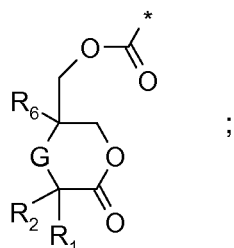
(lc6)



(lc7)

30

【化 3 - 3】

R₁₇ はHまたは基R₁₈ はHまたは基R₁₉ はHまたは基

10

20

Y は - CH₂ - または - O - である ; 且つ

n は 2 ~ 1 0 0 0 0 である

二次電池。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の二次電池において、

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅およびR₆は独立してCH₃またはC₂H₅である、あるいは
R₁とR₂、R₃とR₄、またはR₅とR₆とが一緒になり、独立してC₆-シクロアルキリ
デンである、あるいは

R₅は - CH₂ - X - R₁₅である ;

R₇はH、OH、- CN、C₁-C₆アルキル、フェニル、ベンジル、C₂-C₆アルケニ
ル、C₂-C₆アルキニル、C₅-C₆シクロアルキル、グリシジル、- CO - OR₈、- C
O - R₈、- CO - NH - R₈、- CON (R₈) (R₉)、- S (= O)₂ R₈、- S (= O)
)₂ O R₈、または - PO (OR₁₁) (OR₁₂) である、

30

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニル、およびシクロアルキルは、中断さ
れていないか、あるいは1つまたはそれより多くのO、NR₈、またはSによって中断さ
れている、あるいは

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニルまたはシクロアルキルは、置換され
ていない、あるいは1つまたはそれより多くのF、Cl、- COOR₈、- CONHR₈、
- CON (R₈) (R₉)、OR₈、- OC (O) R₈、- OC (O) OR₈、- OC (O)
NHR₈、- OC (O) N (R₈) (R₉)、- NHC (O) R₈、- NR₈C (O) R₉、N
HC (O) NHR₈、- NR₈C (O) N (R₉) (R₁₀)、- NHCOOR₁₀、- N (R₈
) (R₉)、または - NR₈COOR₁₀によって置換されている ; あるいは

40

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニルおよびシクロアルキルは、1つまた
はそれより多くのO、NR₈、またはSによって中断されており、且つ、1つまたはそれ
より多くのF、Cl、- COOR₈、- CONHR₈、- CON (R₈) (R₉)、OR₈、
- OC (O) R₈、- OC (O) OR₈、- OC (O) NHR₈、- OC (O) N (R₈) (R₉)、
- NHC (O) R₈、- NR₈C (O) R₉、NHC (O) NHR₈、- NR₈C (O)
) N (R₉) (R₁₀)、- NHCOOR₁₀、- N (R₈) (R₉)、または - NR₈COOR₁₀
10によって置換されている ;

あるいは、R₇は1つより多くの構造単位 (I b) ~ (I c) が取り付けられた多価の

50

コアであり、ここで前記の多価のコアはジ - 、トリ - 、テトラ - 、ペンタ - またはヘキサ - カルボン酸からの $C_2 - C_8$ ポリアシル、 $C_2 - C_8$ アルキルまたはフェニルである、

R_8 、 R_9 および R_{10} は独立して H、 $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、ベンジル、 $C_2 - C_4$ アルケニル、 $C_2 - C_4$ アルキニル、 $C_5 - C_6$ シクロアルキル、 $C_4 - C_6$ シクロアルケニルまたは $C_5 - C_7$ ビシクロアルケニルである；

R_{11} および R_{12} は独立して H、Li、Na、K または R_8 について定義された通りである；且つ

R_{15} は H、OH、-CN、 $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、ベンジル、 $C_2 - C_6$ アルケニル、 $C_2 - C_6$ アルキニル、 $C_5 - C_6$ シクロアルキル、グリシジル、-CO-OR₈、-CO-OR₈、-CO-NH-R₈、-CON(R₈)(R₉)、-S(=O)₂R₈、-S(=O)₂OR₈、または -PO(OR₁₁)(OR₁₂) である、

10

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニル、およびシクロアルキルは、中断されていないか、あるいは 1 つまたはそれより多くの O、NR₈、または S によって中断されている、あるいは

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニルまたはシクロアルキルは、置換されていない、あるいは 1 つまたはそれより多くの F、Cl、-COOR₈、-CONHR₈、-CON(R₈)(R₉)、OR₈、-OC(O)R₈、-OC(O)OR₈、-OC(O)NHR₈、-OC(O)N(R₈)(R₉)、-NHC(O)R₈、-NR₈C(O)R₉、NHC(O)NHR₈、-NR₈C(O)N(R₉)(R₁₀)、-NHCOOR₁₀、-N(R₈)(R₉)、または -NR₈COOR₁₀ によって置換されている；あるいは

20

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニルおよびシクロアルキルは、1 つまたはそれより多くの O、NR₈、または S によって中断されており、且つ、1 つまたはそれより多くの F、Cl、-COOR₈、-CONHR₈、-CON(R₈)(R₉)、OR₈、-OC(O)R₈、-OC(O)OR₈、-OC(O)NHR₈、-OC(O)N(R₈)(R₉)、-NHC(O)R₈、-NR₈C(O)R₉、NHC(O)NHR₈、-NR₈C(O)N(R₉)(R₁₀)、-NHCOOR₁₀、-N(R₈)(R₉)、または -NR₈COOR₁₀ によって置換されている；

あるいは

化学式 Ia ~ Ic の化合物は、化学式 Ia1 ~ Ic7 の化合物に相応する二次電池。

30

【請求項 4】

請求項 3 に記載の二次電池において、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は独立して CH_3 または C_2H_5 であるか、あるいは R_5 は -CH₂-O-CO- $C_1 - C_6$ アルキルである；

R_7 は、H、 $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、 $C_2 - C_3$ アルキニルまたは -CO- $C_1 - C_6$ アルキルである；

あるいは

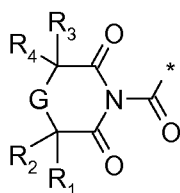
化学式 Ia または Ib の化合物は、化学式 Ia1、Ia2、Ia5、Ia6、Ia7 または Ib6 の化合物に相応し、ここで、

$R_1 \sim R_4$ は上で定義された通りであり、

40

R_{17} は

【化 4】



である；且つ

Y は -CH₂- である

50

二次電池。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか一項に記載の二次電池において、電極反応が正極におけるものである二次電池。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の二次電池において、活物質が、少なくとも 1 つの化学式 $Ia \sim Ic$ の化合物と、請求項 1 に記載されるものとは異なる有機ラジカル、 $LiFePO_4$ 、 Li_2FeSiO_4 、 Li_wMnO_2 、 MnO_2 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{1-x}Co_yMet_zO_2$ 、 $LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 、 $LiMn_{0.3}Co_{0.3}Ni_{0.3}O_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 $LiMet_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 、バナジウム酸化物、 $Li_{1+x}Mn_{2-z}Met_yO_{4-m}X_n$ 、 FeS_2 、 $LiCoPO_4$ 、 Li_2FeS_2 、 Li_2FeSiO_4 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiPO_4$ 、 LiV_3O_4 、 LiV_6O_{13} 、 $LiVOPO_4$ 、 $LiVOPO_4F$ 、 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 、 MoS_3 、硫黄、 TiS_2 、 TiS_3 およびそれらの組み合わせ（ここで、 $0 < m < 0.5$ 、 $0 < n < 0.5$ 、 $0.3 \leq w \leq 0.4$ 、 $0 < x < 0.3$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 Met は Al 、 Mg 、 Ti 、 B 、 Ga 、 Si 、 Ni 、または Co であり、且つ X は S または F である）からなる群から選択されるさらなる活物質との混合物を含む二次電池。

10

【請求項 7】

二次電池を提供する方法において、請求項 1 から 6 までのいずれか一項で定義された活物質を正極または負極の少なくとも 1 つの中に取り込むことを含む方法。

20

【請求項 8】

請求項 1 から 4 までのいずれか一項で定義された化学式 $Ia \sim Ic$ の化合物を、二次電池の正極または負極の少なくとも 1 つにおける活物質として用いる使用。

【請求項 9】

請求項 1 から 4 までのいずれか一項で定義された化学式 $Ia \sim Ic$ の化合物であって、ただし

G が $> N^+ = O A n^-$ であるか、あるいは

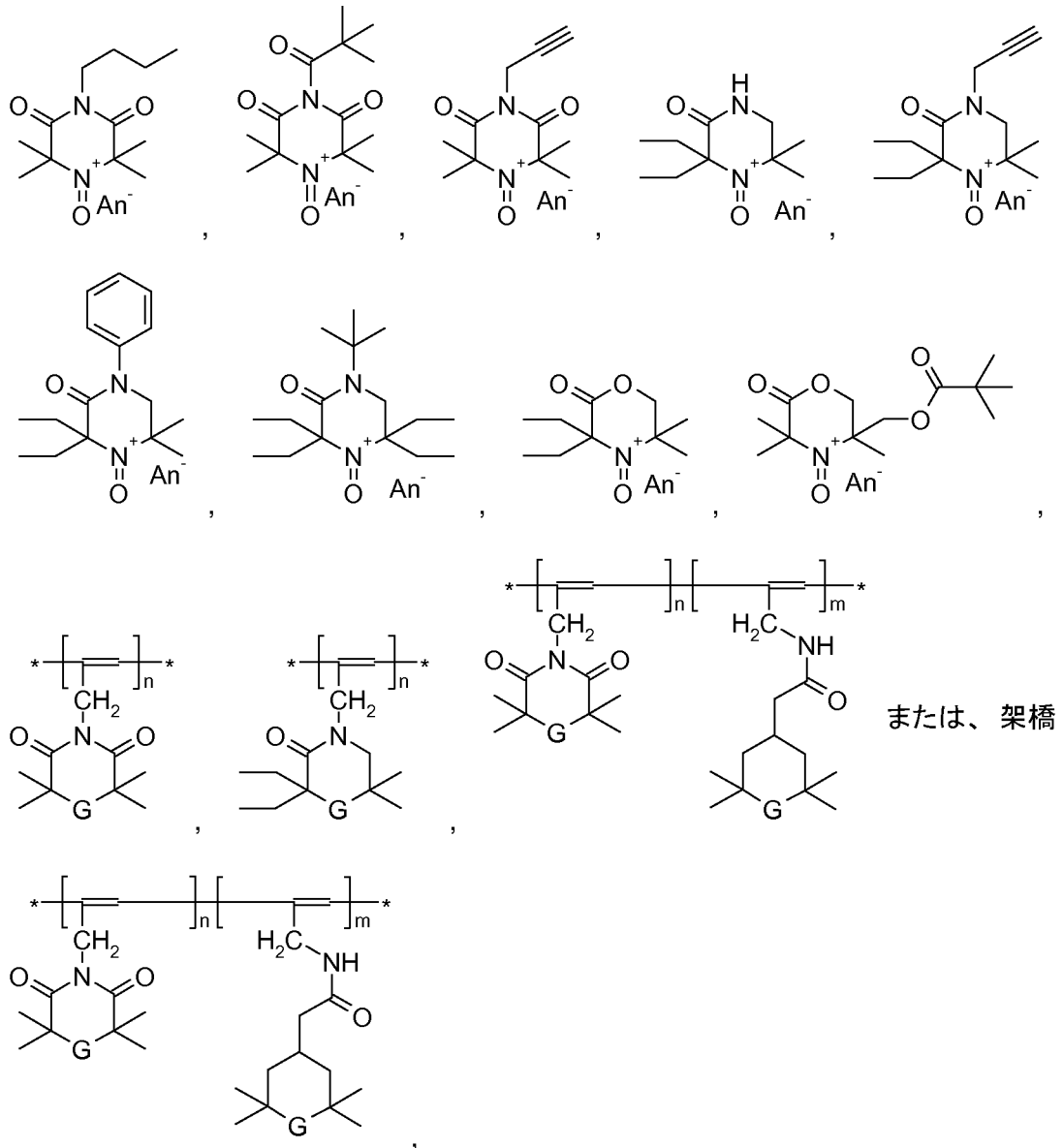
化学式 $Ia \sim Ic$ の化合物が、請求項 2 で定義された化学式 $Ia1 \sim Ic7$ の化合物に相応する化合物。

30

【請求項 10】

請求項 9 に記載の化合物において、

【化 5】



(ここで、 m は n について定義された通りである)
に相応する化合物。

【請求項 11】

請求項 9 または 10 で定義された化合物と、請求項 1 に記載されたものとは異なる有機ラジカル、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 Li_wMnO_2 、 MnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiMnPO_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{Met}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 LiFeO_2 、 $\text{LiMet}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、バナジウム酸化物、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-z}\text{Met}_y\text{O}_{4-m}\text{X}_n$ 、 FeS_2 、 LiCoPO_4 、 Li_2FeS_2 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 LiMn_2O_4 、 LiNiPO_4 、 LiV_3O_4 、 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ 、 LiVOPO_4 、 LiVOPO_4F 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 MoS_3 、硫黄、 TiS_2 、 TiS_3 およびそれらの組み合わせ (ここで、 $0 < m < 0.5$ 、 $0 < n < 0.5$ 、 $0.3 \leq w \leq 0.4$ 、 $0 < x < 0.3$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 Met は Al 、 Mg 、 Ti 、 B 、 Ga 、 Si 、 Ni 、または Co であり、且つ X は S または F である) からなる群から選択されるさらなる活物質との混合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、動作原理として、ピペラジン - 2 , 6 - ジオン、ピペラジン - 2 - オン、またはモルホリン - 2 - オン構造単位を含有する立体障害ニトロキシドラジカル、立体障害オキソアンモニウムカチオン、立体障害ヒドロキシルアミン、または立体障害アミノキシドアニオンの酸化および還元サイクルを使用した安定な二次電池に関する。本発明のさらなる態様は、かかる二次電池を提供する方法、それぞれの化合物を活性成分として二次電池内で用いる使用、および選択された新規の化合物である。

【 0 0 0 2 】

様々なラジカル、例えばニトロキシドラジカルなどを活性成分として二次電池の電極材料に用いる使用（この場合はいわゆる有機ラジカル電池）は、既に E P - A - 1 1 2 8 4 5 3 号内に開示されている。電池の電解質中では、電極材料の可溶性が低い、または不溶性であることが好ましいので、ポリマーまたはオリゴマーニトロキシドは特に興味深い。

【 0 0 0 3 】

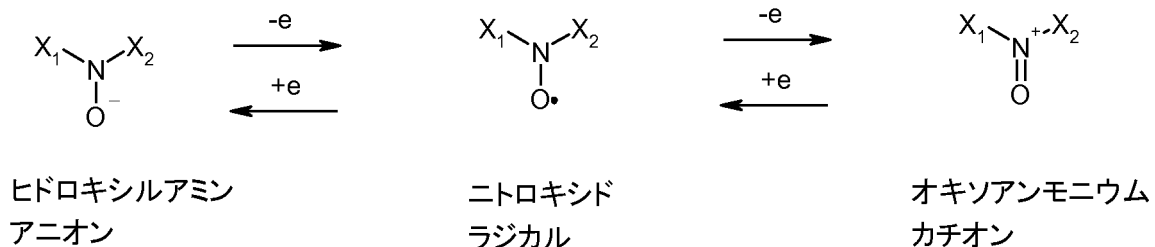
有機ラジカル電池におけるカソードの活物質としてのニトロキシドポリマーは、既に記載されている。例えば、E l e c t r o c h i m i c a A c t a 5 0 , 8 2 7 (2 0 0 4) は、4 - メタクリロイルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンの製造、そのフリーラジカル重合、およびその次のポリマーの相応するニトロキシドポリマーへの酸化、および有機ラジカル電池におけるその使用について教示する。

【 0 0 0 4 】

有機ラジカル電池におけるエネルギー貯蔵の基礎をなしているメカニズムは、下記の反応スキームによるニトロキシドラジカルの可逆性の酸化 / 還元である：

【 化 1 】

スキーム 1



【 0 0 0 5 】

酸化還元窓（ヒドロキシルアミン $\leftrightarrow$ オキソアンモニウムカチオン）を全部使用することが可能ではあるが、現在好ましい有機ラジカル電池は酸化還元対 ニトロキシドラジカル $\leftrightarrow$ オキソアンモニウムカチオンを使用する。従って、電子が酸化状態の $N^+ = O$ と還元状態の $N - O^\bullet$ との間で交換される。

【 0 0 0 6 】

電子素子、例えば携帯電話および携帯型パソコン（ラップトップ）の市場が急成長しているため、近年、高エネルギー密度を有する小型且つ大容量二次電池のニーズが増している。

【 0 0 0 7 】

今日、かかる用途に最も頻繁に使用される二次電池は、リチウムイオン二次電池である。かかるリチウムイオン二次電池は、活物質として、正極（カソード）にリチウムを含有する遷移金属酸化物を使用し、且つ負極（アノード）に炭素を使用し、そしてそれらの活物質への Li の挿入および活物質からの Li の抽出を介して充放電を行う。

【 0 0 0 8 】

有機電極材料を使用した、大容量二次電池を開発するための他の試みがある。例えば、US 特許第 2 7 1 5 7 7 8 号は、正極においてジスルフィド結合を有する有機化合物を使用した二次電池を開示しており、それは二次電池の原理として、ジスルフィド結合の形成および解離に関連する電気化学的酸化還元反応を使用している。

【 0 0 0 9 】

所定の濃度の酸化還元活性ニトロキシド基を有するニトロキシド材料を用いて達成でき

10

20

30

40

50

る有機ラジカル電池のエネルギー容量は、ニトロキシド / オキソアンモニウム対の酸化還元電位 E_0 [V] が上昇した場合に増加される。一般に、ニトロキシド / オキソアンモニウム対の酸化還元電位が高いほど、対応する有機ラジカル電池の電位も高くなる。

【0010】

しかしながら、技術水準の 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシルに基づくニトロキシド材料の達成できる比エネルギー容量はまだいくぶん低い。

【0011】

驚くべきことに、ピペラジン - 2, 6 - ジオン、ピペラジン - 2 - オンまたはモルホリン - 2 - オン構造単位を含有する、立体障害ニトロキシドラジカル、立体障害オキソアンモニウムカチオン、立体障害ヒドロキシルアミンまたは立体障害アミノキシドアニオンは、一般に、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンニトロキシドから誘導される技術水準の化合物よりも高い酸化還元電位を有していることが判明した。

10

【0012】

従って、それらを例えば二次電池または有機ラジカル電池用の、高い比エネルギー容量を有する電極の製造に使用できる。

【0013】

さらには、素子の電源を入れるためにより高い電位が必要とされる場合、より低い電位の電池を使わない限り必要とされ得る高価な電子回路あるいは電池パックも用いずに、本発明による化合物が利用可能である。

20

【0014】

さらに、本発明による化合物は一般に、二次電池において、対応するオキソアンモニウム塩への酸化およびニトロキシドへ戻る還元の繰り返しに供されたとき、完全に可逆性の酸化還元挙動を示す。この可逆性はまさしく、二次電池における電極活物質としてのニトロキシドの適用性のための条件である。さらに、ニトロキシド / オキソアンモニウム対の高い酸化還元可逆性は、対応する電池の高いサイクル安定性を確実にする。

【0015】

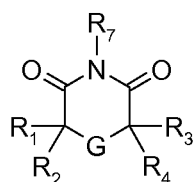
時として、例えば *Electrochimica Acta* 2007, 52, 2153 - 2157 内で、用語 "二次電池"、"有機ラジカル電池"、"スーパーキャパシタ" または "電気化学的スーパーキャパシタ" は同義語として使用されている。従って、用語二次電池は、有機ラジカル電池および電気化学的スーパーキャパシタおよびスーパーキャパシタを含むと理解されるべきである。

30

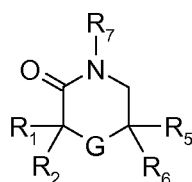
【0016】

本発明の 1 つの態様は、正極または負極の少なくとも 1 つにおいて (例えば正極において、例えば負極において)、可逆性の酸化 / 還元サイクルによる活物質の電極反応を使用した二次電池であって、その活物質は化学式 Ia ~ Ic の化合物、好ましくは化学式 Ia を含む：

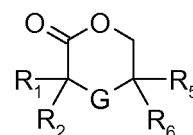
【化 2】



(Ia)



(Ib)



(Ic)

40

[式中、

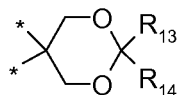
G は $>N-O\cdot$ 、 $>N^+=OAn^-$ 、 $>N-O^{\cdot-}Li^+$ または $>N-OH$ 、好ましくは $>N-O\cdot$ 、 $>N^+=OAn^-$ 、最も好ましくは $>N-O\cdot$ である；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は独立して CH_3 または C_2H_5 、 C_5-C_6 -シクロアルキル、ベンジル、フェニルである、または R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 、または R_5 と R_6 とが

50

一緒になり、独立して C_5 - または C_6 - シクロアルキリデンである、
あるいは R_5 と R_6 とが結合した炭素原子と一緒に

【化 3】



基を形成するか、あるいは

R_5 は $-CH_2-X-R_{15}$ である；

R_7 は、 H 、 OH 、 $-CN$ 、 $-ハロゲン$ 、 C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{10} アリール、 C_7-C_{11} アラルキル、 C_2-C_{18} アルケニル、 C_2-C_{18} アルキニル、 C_5-C_6 シクロアルキル、グリシジル、 $-N_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR_8$ 、 $-NR_8R_9$ 、 $-CO-OR_8$ 、 $-CO-R_8$ 、 $-CO-NH-R_8$ 、 $-CON(R_8)(R_9)$ 、 $-O-CO-R_8$ 、 $-SR_8$ 、 $-S(=O)R_8$ 、 $-S(=O)_2R_8$ 、 $-S-OR_8$ 、 $-S(=O)OR_8$ 、 $-S(=O)_2OR_8$ 、 $-SiR_8R_9R_{10}$ 、 $-S(=O)_2OR_{11}$ または $-PO(OR_{11})(OR_{12})$ である、

10

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニル、およびシクロアルキルは、中断されていないか、あるいは 1 つまたはそれより多くのヘテロ原子基、好ましくは O 、 NR_8 、 $Si(R_8)(R_9)$ 、 PR_8 、または S によって、最も好ましくは O または NR_8 によって中断されている、あるいは

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニルおよびシクロアルキルは、置換されていないか、あるいは 1 つまたはそれより多くのヘテロ原子基によって、好ましくは F 、 Cl 、 $-COOR_8$ 、 $-CONHR_8$ 、 $-CON(R_8)(R_9)$ 、 OR_8 、 $-OC(O)R_8$ 、 $-OC(O)OR_8$ 、 $-OC(O)NHR_8$ 、 $-OC(O)N(R_8)(R_9)$ 、 $-NHC(O)R_8$ 、 $-NR_8C(O)R_9$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $NHC(O)NHR_8$ 、 $-NR_8C(O)N(R_9)(R_{10})$ 、 $-NHCOOR_{10}$ 、 $-N(R_8)(R_9)$ 、 $-NR_8COOR_{10}$ 、 $-N^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ 、 $S^+(R_8)(R_9)An^-$ または $P^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ によって置換されている、あるいは

20

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニルおよびシクロアルキルは、1 つまたはそれより多くのヘテロ原子基によって（例えば O 、 NR_8 、 $Si(R_8)(R_9)$ 、 PR_8 または S 、特に O または NR_8 によって）中断され、且つ、1 つまたはそれより多くのヘテロ原子基によって（例えば F 、 Cl 、 $-COOR_8$ 、 $-CONHR_8$ 、 $-CON(R_8)(R_9)$ 、 OR_8 、 $-OC(O)R_8$ 、 $-OC(O)OR_8$ 、 $-OC(O)NHR_8$ 、 $-OC(O)N(R_8)(R_9)$ 、 $-NHC(O)R_8$ 、 $-NR_8C(O)R_9$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $NHC(O)NHR_8$ 、 $-NR_8C(O)N(R_9)(R_{10})$ 、 $-NHCOOR_{10}$ 、 $-N(R_8)(R_9)$ 、 $-NR_8COOR_{10}$ 、 $-N^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ 、 $S^+(R_8)(R_9)An^-$ または $P^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ によって）置換されている、あるいは

30

R_7 は、1 つまたはそれより多くの構造単位 (I a) ~ (I c) が取り付けられた多価のコアであり、好ましくは前記の多価のコアは以下で定義される通りである、あるいは

R_7 は、1、2 または 3 つの構造単位 (I a) が取り付けられた 1, 3, 5 - トリアジンのコアである；

40

R_8 、 R_9 および R_{10} は独立して H 、 C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{10} アリール、 C_7-C_{11} アラルキル、 C_2-C_{18} アルケニル、 C_2-C_{18} アルキニル、 C_5-C_6 シクロアルキル、 C_4-C_{12} シクロアルケニルまたは C_5-C_{12} ビシクロアルケニルである；

R_{11} および R_{12} は独立して、 H 、 NH_4 、 Li 、 Na 、 K または R_8 について定義された通りである；

R_{13} 、 R_{14} は独立して、 H または C_1-C_4 - アルキルであるか、あるいは R_{13} と R_{14} とが結合した炭素原子と一緒に C_4-C_8 - シクロアルキルビラジカルを形成する；

R_{15} は H 、 C_1-C_{18} アルキル、 C_6-C_{10} アリール、 C_7-C_{11} アラルキル、 C_2-C_{18} アルケニル、 C_2-C_{18} アルキニル、 C_5-C_6 シクロアルキル、グリシジル、 $-CO-O$ R_8 、 $-CO-R_8$ 、 $-CO-NH-R_8$ 、 $-CON(R_8)(R_9)$ 、 $-S(=O)_2R_8$ 、

50

- S(=O)OR₈、- S(=O)₂OR₈、- SiR₈R₉R₁₀、- S(=O)₂OR₁₁または - PO(OR₁₁)(OR₁₂)である、

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニル、およびシクロアルキルは、中断されていないか、あるいは1つまたはそれより多くのヘテロ原子基、好ましくはO、NR₈、Si(R₈)(R₉)、PR₈、またはSによって、最も好ましくはOまたはNR₈によって中断されている、あるいは

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニルおよびシクロアルキルは、置換されていないか、あるいは1つまたはそれより多くのヘテロ原子基によって、好ましくはF、Cl、- COOR₈、- CONHR₈、- CON(R₈)(R₉)、OR₈、- OC(O)R₈、- OC(O)OR₈、- OC(O)NHR₈、- OC(O)N(R₈)(R₉)、- NHC(O)R₈、- NR₈C(O)R₉、- NCO、- N₃、NHC(O)NHR₈、- NR₈C(O)N(R₉)(R₁₀)、- NHCOOR₁₀、- N(R₈)(R₉)、- NR₈COOR₁₀、- N⁺(R₈)(R₉)(R₁₀)An⁻、S⁺(R₈)(R₉)An⁻またはP⁺(R₈)(R₉)(R₁₀)An⁻によって置換されている、あるいは

10

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニルおよびシクロアルキルは、1つまたはそれより多くのヘテロ原子基によって(例えばO、NR₈、Si(R₈)(R₉)、PR₈またはS、特にOまたはNR₈によって)中断され、且つ、1つまたはそれより多くのヘテロ原子基によって(例えばF、Cl、- COOR₈、- CONHR₈、- CON(R₈)(R₉)、OR₈、- OC(O)R₈、- OC(O)OR₈、- OC(O)NHR₈、- OC(O)N(R₈)(R₉)、- NHC(O)R₈、- NR₈C(O)R₉、- NCO、- N₃、NHC(O)NHR₈、- NR₈C(O)N(R₉)(R₁₀)、- NHCOOR₁₀、- N(R₈)(R₉)、- NR₈COOR₁₀、- N⁺(R₈)(R₉)(R₁₀)An⁻、S⁺(R₈)(R₉)An⁻またはP⁺(R₈)(R₉)(R₁₀)An⁻によって)置換されている、

20

あるいは、R₁₅は、1つより多くの構造単位(Ib)~(Ic)が取り付けられた多価のコアであり、好ましくは前記の多価のコアは以下で定義される通りである；

Xは-O-またはNR₁₆、好ましくは-O-である；

R₁₆は、R₁₅について定義された通りである；

An⁻は、有機または無機酸のアニオン、好ましくはLiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiO₃SCF₃、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC(C₂F₅SO₂)₃、LiB(C₂O₄)₂、LiB(C₆H₅)₄、LiB(C₆F₅)₄、LiSbF₆、LiAsF₆、LiBr、LiBF₃C₂F₅またはLiPF₃(CF₂CF₃)₃から誘導されるアニオン、最も好ましくはLiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiO₃SCF₃、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC(C₂F₅SO₂)₃またはLiB(C₂O₄)₂から誘導されるアニオンである；

30

ただし、

R₇は化学式Ibの化合物について1, 3, 5-トリアジンコアを含有しない]。

【0017】

例えば、R₇、R₁₅およびR₁₆は、シングルウォールのカーボンナノチューブ、マルチウォールのカーボンナノチューブ、カーボンナノ繊維、カーボン繊維、フラーレン、グラファイト、グラフェン、カーボンブラックおよびガラス状カーボンからなる群から選択される導電性カーボン含有しない；且つ

40

R₇、R₁₅およびR₁₆は、少なくとも2つの芳香環の芳香族炭素環系を含有しない。

【0018】

少なくとも2つの芳香環の芳香族炭素環系の例は、ペリレニル、ナチフル、アントラセニル、フェナントレニル、フルオランテニル、ピレニル、クリセニル、ベンズアントラセニル、ピフェニル、テルフェニル、ジベンズアントラセニル、ベンゾフルオランテニル、ベンゾピレニル、インデノピレニル(indenopyrenyl)およびベンゾペリレニルである。

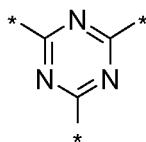
【0019】

例えば、化学式Ia~Icの化合物は、1, 3, 5-トリアジンコアを含まない。前記

50

の 1, 3, 5 - トリアジンコアは、化学式

【化 4】



に相応する。

【0020】

例えば、 R_7 、 R_{15} および R_{16} の1つのみが多価のコアまたは1, 3, 5 - トリアジンコアである。

10

【0021】

例えば、ここで述べられるアルキル、アルケニル、アルキニル、およびシクロアルキルは、置換されておらず、且つ中断されていない。

【0022】

ここで使用される電極活物質は、電極反応、例えば充放電反応に直接的に寄与し、且つ二次電池系において主な役割を担う物質に関する。本発明における活物質を、正極または負極のいずれかの活物質として使用できるが、しかし正極の活物質として使用するのがより好ましい。なぜなら、それは軽量を特徴とし、且つ金属酸化物系と比較して良好なエネルギー密度および安全性を有しているからである。

20

【0023】

オキソアンモニウムカチオンの対イオン An^- は、例えば $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 LiO_3SCF_3 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC(C_2F_5SO_2)_3$ 、 $LiB(C_2O_4)_2$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiB(C_6F_5)_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBr$ 、 $LiBF_3C_2F_5$ または $LiPF_3(CF_2CF_3)_3$ から誘導されるアニオンであってよい。例えば、 R_7 、 R_{15} および R_{16} の多価のコアは、ジ -、トリ -、テトラ -、ペンタ - またはヘキサ - カルボン酸（例えば脂肪カルボン酸、特に飽和非環式カルボン酸）の $C_2 - C_{20}$ - ポリアシル、 $C_2 - C_{20}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール（例えばフェニル）、 $C_5 - C_9$ - ヘテロアリールである、

30

ここで、前記のポリアシルおよびアルキルは、中断されていないか、あるいは1つまたはそれより多くのヘテロ原子基、好ましくはO、 NR_8 、 $Si(R_8)(R_9)$ 、 PR_8 、またはSによって、最も好ましくはOまたは NR_8 によって中断されている、あるいは

ここで、前記のポリアシルおよびアルキルは、置換されていない、あるいは1つまたはそれより多くのヘテロ原子基によって、好ましくはF、Cl、 $-COOR_8$ 、 $-CONHR_8$ 、 $-CON(R_8)(R_9)$ 、 OR_8 、 $-OC(O)R_8$ 、 $-OC(O)OR_8$ 、 $-OC(O)NHR_8$ 、 $-OC(O)N(R_8)(R_9)$ 、 $-NHC(O)R_8$ 、 $-NR_8C(O)R_9$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $NHC(O)NHR_8$ 、 $-NR_8C(O)N(R_9)(R_{10})$ 、 $-NHCOOR_8$ 、 $-N(R_8)(R_9)$ 、 $-NR_8COOR_9$ 、 $-N^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ 、 $S^+(R_8)(R_9)An^-$ または $P^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ によって置換されている、あるいは

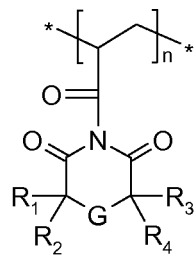
40

ここで、前記のポリアシルおよびアルキルは、1つまたはそれより多くのヘテロ原子基によって（例えばO、 NR_8 、 $Si(R_8)(R_9)$ 、 PR_8 またはS、特にOまたは NR_8 によって）中断され、且つ、1つまたはそれより多くのヘテロ原子基によって（例えばF、Cl、 $-COOR_8$ 、 $-CONHR_8$ 、 $-CON(R_8)(R_9)$ 、 OR_8 、 $-OC(O)R_8$ 、 $-OC(O)OR_8$ 、 $-OC(O)NHR_8$ 、 $-OC(O)N(R_8)(R_9)$ 、 $-NHC(O)R_8$ 、 $-NR_8C(O)R_9$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $NHC(O)NHR_8$ 、 $-NR_8C(O)N(R_9)(R_{10})$ 、 $-NHCOOR_8$ 、 $-N(R_8)(R_9)$ 、 $-NR_8COOR_9$ 、 $-N^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ 、 $S^+(R_8)(R_9)An^-$ または $P^+(R_8)(R_9)(R_{10})An^-$ によって）置換されている、あるいは

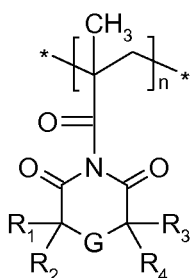
化学式Ia ~ Icの化合物は、化学式Ia1 ~ Ic7に相応する：

50

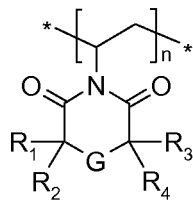
【化 5 - 1】



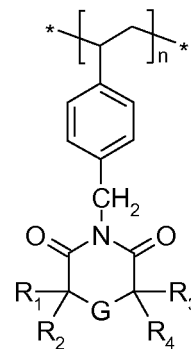
(Ia1)



(Ia2)

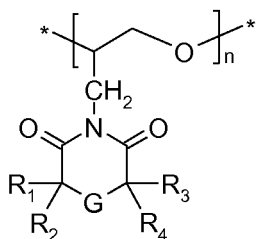


(Ia3)

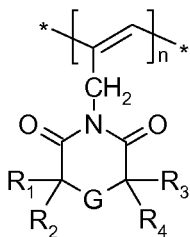


(Ia4)

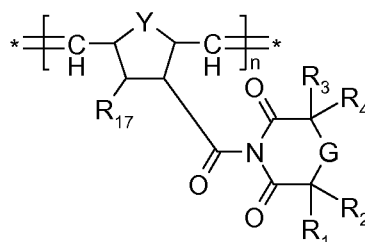
10



(Ia5)

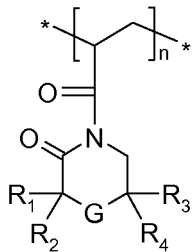


(Ia6)

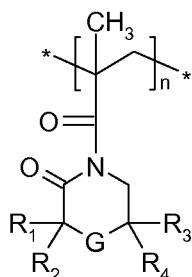


(Ia7)

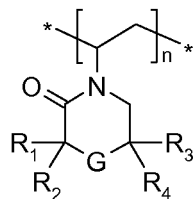
20



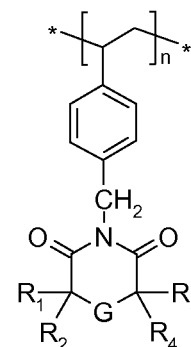
(Ib1)



(Ib2)



(Ib3)

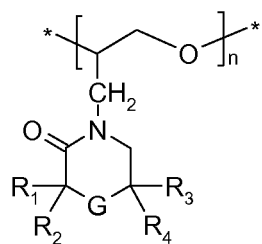


(Ib4)

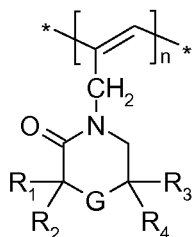
30

【 0 0 2 4】

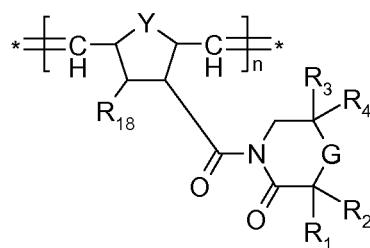
【化 5 - 2】



(lb5)

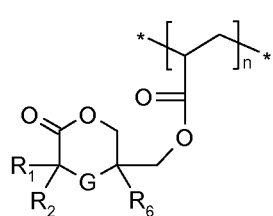


(lb6)

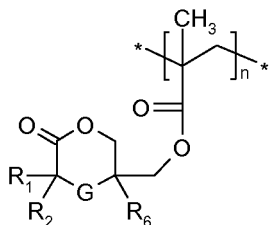


(lb7)

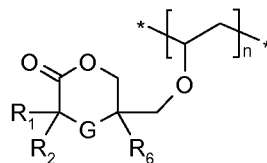
10



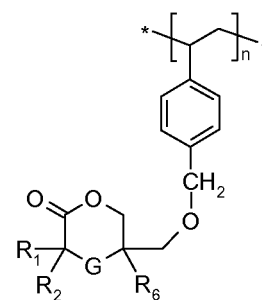
(lc1)



(lc2)

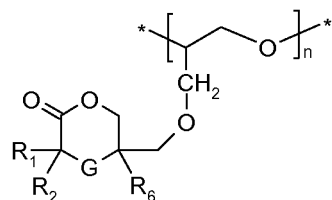


(lc3)

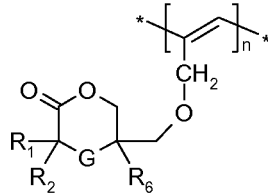


(lc4)

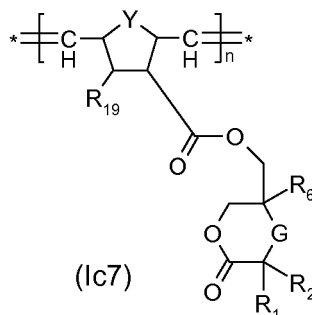
20



(lc5)



(lc6)

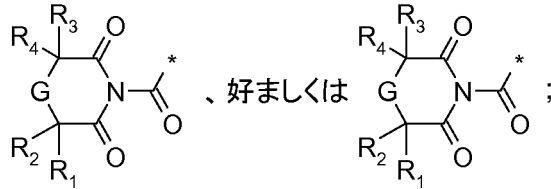
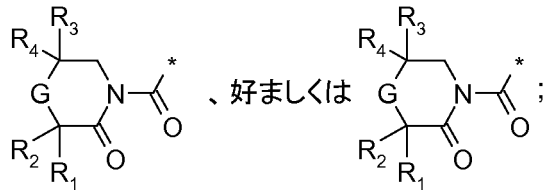
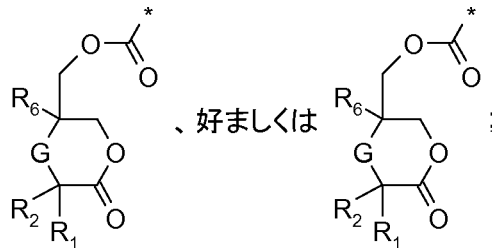


(lc7)

30

【 0 0 2 5 】

【化 5 - 3】

R₁₇ はHまたは基R₁₈ はHまたは基R₁₉ はHまたは基

10

20

【 0 0 2 6 】

Y は - CH₂ - または - O - 、好ましくは - CH₂ - である ; 且つ

n は 2 ~ 1 0 0 0 0 0 、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 0 0 0 、より好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 0 、最も好ましくは 1 0 ~ 2 0 0 である。

【 0 0 2 7 】

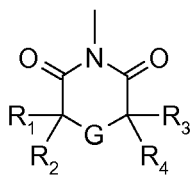
例えば、ここで述べられるアルキルおよびポリアルキルは、置換されておらず、且つ中断されていない。

【 0 0 2 8 】

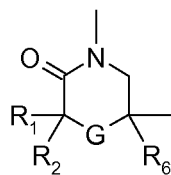
例えば、基 I a ' ~ I c '

【化 6】

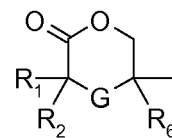
30



(Ia')



(Ib')



(Ic')

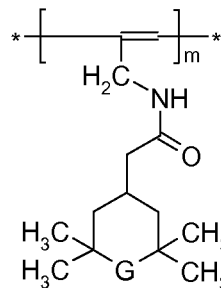
を有するモノマーの上述のポリマーを含むコポリマーは、本発明の対象である。さらには、それらのモノマーを他の重合可能なモノマー、例えばアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体、アクリロニトリル、スチレン、オキシラン、オキセタン、ビニル誘導体、アセチレン、または開環メタセシス重合 (ROMP) を適用できるモノマーと共重合できる。これらのモノマーは、先行技術において公知のニトロキシドラジカル、特に 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシルを有してよいとも理解されるべきである。

40

【 0 0 2 9 】

例えば、化学式 I a 1 ~ I c 7 の化合物は、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシルを有するモノマーとのコポリマーであり、特に、I a 1 ~ I c 7 の化合物の自由原子価は、m 個の繰り返し単位、例えば

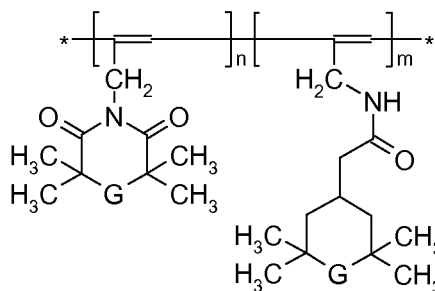
【化 7】



を有する 2, 2, 6, 6, - テトラメチルピペリジン - N - オキシルを有するポリマーで占有されており、特にかかるコポリマーは

10

【化 8】



20

であり、ここで m は n について定義された通りである。

【0030】

例えば、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は独立して CH_3 または C_2H_5 、あるいは R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 、または R_5 と R_6 とが一緒になり、独立して C_6 -シクロアルキリデンであるか、あるいは

R_5 は $-CH_2-X-R_{15}$ である；

R_7 は H、OH、 $-CN$ 、 C_1-C_6 アルキル、フェニル、ベンジル、 C_2-C_6 アルケニル、 C_2-C_6 アルキニル、 C_5-C_6 シクロアルキル、グリシジル、 $-CO-OR_8$ 、 $-CO-R_8$ 、 $-CO-NH-R_8$ 、 $-CON(R_8)(R_9)$ 、 $-S(=O)_2R_8$ 、 $-S(=O)_2OR_8$ 、または $-PO(OR_{11})(OR_{12})$ である、

30

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニル、およびシクロアルキルは、中断されていないか、あるいは 1 つまたはそれより多くの O、 NR_8 、または S によって、好ましくは O または NR_8 によって中断されている、あるいは

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニルまたはシクロアルキルは、置換されていない、あるいは 1 つまたはそれより多くの F、Cl、 $-COOR_8$ 、 $-CONHR_8$ 、 $-CON(R_8)(R_9)$ 、 OR_8 、 $-OC(O)R_8$ 、 $-OC(O)OR_8$ 、 $-OC(O)NHR_8$ 、 $-OC(O)N(R_8)(R_9)$ 、 $-NHC(O)R_8$ 、 $-NR_8C(O)R_9$ 、 $NHC(O)NHR_8$ 、 $-NR_8C(O)N(R_9)(R_{10})$ 、 $-NHCOOR_{10}$ 、 $-N(R_8)(R_9)$ 、または $-NR_8COOR_{10}$ によって置換されている；あるいは

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニルおよびシクロアルキルは、1 つまたはそれより多くの O、 NR_8 、または S (例えば O または NR_8) によって中断されており、且つ、1 つまたはそれより多くの F、Cl、 $-COOR_8$ 、 $-CONHR_8$ 、 $-CON(R_8)(R_9)$ 、 OR_8 、 $-OC(O)R_8$ 、 $-OC(O)OR_8$ 、 $-OC(O)NHR_8$ 、 $-OC(O)N(R_8)(R_9)$ 、 $-NHC(O)R_8$ 、 $-NR_8C(O)R_9$ 、 $NHC(O)NHR_8$ 、 $-NR_8C(O)N(R_9)(R_{10})$ 、 $-NHCOOR_{10}$ 、 $-N(R_8)(R_9)$ 、または $-NR_8COOR_{10}$ によって置換されている；

40

あるいは、 R_7 は 1 つより多くの構造単位 (I b) ~ (I c) が取り付けられた多価のコアであり、ここで前記の多価のコアはジ -、トリ -、テトラ -、ペンタ - またはヘキサ - カルボン酸 (例えば脂肪族カルボン酸、特に飽和非環式カルボン酸) からの C_2-C_8 ポリアシル、 C_2-C_8 アルキルまたはフェニルである、

50

R_8 、 R_9 および R_{10} は独立してH、 $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、ベンジル、 $C_2 - C_4$ アルケニル、 $C_2 - C_4$ アルキニル、 $C_5 - C_6$ シクロアルキル、 $C_4 - C_6$ シクロアルケニルまたは $C_5 - C_7$ ビスシクロアルケニルである；

R_{11} および R_{12} は独立してH、Li、Na、Kまたは R_8 について定義された通りである；且つ

R_{15} はH、OH、-CN、 $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、ベンジル、 $C_2 - C_6$ アルケニル、 $C_2 - C_6$ アルキニル、 $C_5 - C_6$ シクロアルキル、グリシジル、-CO-OR₈、-CO-OR₈、-CO-NH-R₈、-CON(R₈)(R₉)、-S(=O)₂R₈、-S(=O)₂OR₈、または-PO(OR₁₁)(OR₁₂)である、

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニル、およびシクロアルキルは、中断されていないか、あるいは1つまたはそれより多くのO、NR₈、またはSによって、好ましくはOまたはNR₈によって中断されている、あるいはは

10

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニルまたはシクロアルキルは、置換されていない、あるいは1つまたはそれより多くのF、Cl、-COOR₈、-CONHR₈、-CON(R₈)(R₉)、OR₈、-OC(O)R₈、-OC(O)OR₈、-OC(O)NHR₈、-OC(O)N(R₈)(R₉)、-NHC(O)R₈、-NR₈C(O)R₉、NHC(O)NHR₈、-NR₈C(O)N(R₉)(R₁₀)、-NHCOOR₁₀、-N(R₈)(R₉)、または-NR₈COOR₁₀によって置換されている；あるいは

ここで、前記のアルキル、アルケニル、アルキニルおよびシクロアルキルは、1つまたはそれより多くのO、NR₈、またはS(例えばOまたはNR₈)によって中断されており、且つ、1つまたはそれより多くのF、Cl、-COOR₈、-CONHR₈、-CON(R₈)(R₉)、OR₈、-OC(O)R₈、-OC(O)OR₈、-OC(O)NHR₈、-OC(O)N(R₈)(R₉)、-NHC(O)R₈、-NR₈C(O)R₉、NHC(O)NHR₈、-NR₈C(O)N(R₉)(R₁₀)、-NHCOOR₁₀、-N(R₈)(R₉)、または-NR₈COOR₁₀によって置換されている；あるいは

20

化学式Ia~Icの化合物は、化学式Ia1~Ic7に相応する。

【0031】

例えば、 R_7 はH、 $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、ベンジル、 $C_2 - C_3$ アルケニル、 $C_2 - C_3$ アルキニル、グリシジル、-CO-OR₈、-CO-R₈、-CO-NH-R₈、-CON(R₈)(R₉)、-S(=O)₂R₈、-S(=O)₂OR₁₁、または-PO(OR₁₁)(OR₁₂)である、

30

ここで、前記のアルキル、アルケニル、およびアルキニルは、置換されていないか、あるいは1つまたはそれより多くの-COOR₈、-CONHR₈、-CON(R₈)(R₉)、OR₈、-OC(O)R₈、-OC(O)OR₈、-NHC(O)R₈、-NR₈C(O)R₉または-N(R₈)(R₉)によって置換されている、

あるいは、 R_7 は1つより多くの構造単位(Ia)が取り付けられた多価のコアであり、ここで前記の多価のコアはジ-、トリ-、テトラ-、ペンタ-またはヘキサ-カルボン酸(例えば脂肪族カルボン酸、特に飽和非環式カルボン酸)からの $C_2 - C_8$ ポリアシル、または $C_2 - C_8$ アルキルである；

R_8 、 R_9 および R_{10} は独立してH、 $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、ベンジル、 $C_2 - C_4$ アルケニル、 $C_2 - C_4$ アルキニル、 $C_5 - C_6$ シクロアルキル、 $C_4 - C_6$ シクロアルケニルまたは $C_5 - C_7$ ビスシクロアルケニルである；且つ

40

R_{11} および R_{12} は独立してH、Li、Na、Kまたは R_8 について定義された通りである；且つ

R_{15} はH、 $C_1 - C_6$ アルキル、フェニル、ベンジル、 $C_2 - C_3$ アルケニル、 $C_2 - C_3$ アルキニル、グリシジル、-CO-OR₈、-CO-R₈、-CO-NH-R₈、-CON(R₈)(R₉)、-S(=O)₂R₈、-S(=O)₂OR₁₁、または-PO(OR₁₁)(OR₁₂)である、

ここで、前記のアルキル、アルケニル、およびアルキニルは、置換されていないか、あるいは1つまたはそれより多くの-COOR₈、-CONHR₈、-CON(R₈)(R₉)

50

、 OR_8 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_8$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}_8$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{R}_8$ 、 $-\text{NR}_8\text{C}(\text{O})\text{R}_9$ または $-\text{N}(\text{R}_8)(\text{R}_9)$ によって置換されている、

好ましくは、 R_{15} は H 、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル、フェニル、ベンジル、 $\text{C}_2 - \text{C}_3$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_3$ アルキニル、グリシジル、 $-\text{CO}-\text{OR}_8$ 、または $-\text{CO}-\text{R}_8$ である。

【0032】

例えば、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は独立して CH_3 または C_2H_5 、あるいは R_5 は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキルである；好ましくは R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は CH_3 である；

R_7 は H 、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル、フェニル、ベンジル、 $\text{C}_2 - \text{C}_3$ アルケニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_3$ アルキニル、 $-\text{CO}-\text{OR}_8$ 、または $-\text{CO}-\text{R}_8$ である、

10

ここで前記のアルキル、アルケニル、アルキニルは置換されていないか、あるいは1つまたはそれより多くの $-\text{COOR}_8$ 、 OR_8 または $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_8$ によって置換されている（例えば置換されていない）；

R_8 は、 H 、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル、フェニル、ベンジル、 $\text{C}_2 - \text{C}_4$ アルケニルまたは $\text{C}_2 - \text{C}_4$ アルキニルである。

【0033】

例えば、化学式 Ia ~ Ic の化合物は、化学式 Ia 1、Ia 2、Ia 5、Ia 6、Ia 7、Ib 1、Ib 2、Ib 5、Ib 6 または Ib 7、特に Ia 1、Ia 2、Ia 5、Ia 6、Ia 7 または Ib 6、特に Ia 6 または Ib 6 の化合物に相応する。

【0034】

20

例えば、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は独立して CH_3 または C_2H_5 、あるいは R_5 は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキルである；好ましくは R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は CH_3 である；

R_7 は、 H 、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキル、フェニル、 $\text{C}_2 - \text{C}_3$ アルキニルまたは $-\text{CO}-\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキルである；あるいは

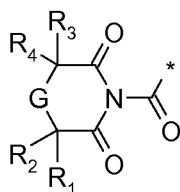
化学式 Ia または Ib の化合物は、化学式 Ia 1、Ia 2、Ia 5、Ia 6、Ia 7 または Ib 6（例えば Ia 6 または Ib 6）の化合物に相当し、ここで、

$\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は上で定義された通りであり、

R_{17} は

【化9】

30



である；且つ

Y は $-\text{CH}_2-$ である。

【0035】

40

ある記号（例えば R_8 、 R_9 または R_{10} ）が1回より多く（例えば2回）化合物中で現れる場合、この記号は異なる基であるか、あるいは同一の基であってよい。

【0036】

ヘテロ原子基によって中断されたアルキルは少なくとも2つの炭素原子を含むこと、ヘテロ原子基によって中断されたアルケニルおよびアルキニルは少なくとも3つの炭素原子を含むこと、および、ヘテロ原子基によって中断されたポリアシルは少なくとも3つの炭素原子を含むことが理解されるべきである。

【0037】

定義において、用語アルキルは特定の範囲内の炭素原子を含み、例えばメチル、エチル、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、2-エチルブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、1-メチルペンチル、1,3-ジ

50

メチルブチル、*n* - ヘキシル、1 - メチルヘキシル、*n* - ヘプチル、2 - メチルヘプチル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル、1 - メチルヘプチル、3 - メチルヘプチル、*n* - オクチル、2 - エチルヘキシル、1, 1, 3 - トリメチルヘキシル、1, 1, 3, 3 - テトラメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、1 - メチルウンデシル、またはドデシルである。

【0038】

アルケニルの例は、特定の範囲内の炭素原子であり、ビニル、アリル、1 - メチルエテニル、およびブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニルおよびドデセニルの分岐異性体、および分岐していない異性体である。用語アルケニルは、1つより多くの二重結合を有する残基も含み、それは共役、または非共役であってよく、例えば1つの二重結合を含む。

10

【0039】

アルキニルの例は、特定の範囲内の炭素原子であり、エチニル、プロパルギル、1 - メチルエチニル、およびブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニル、オクチニル、ノニニル、デシニル、ウンデシニル、およびドデシニル分岐異性体および分岐していない異性体であり、特にプロパルギルである。用語アルキニルは、1つより多くの三重結合を有する残基、および三重結合と二重結合とを有する残基も含み、その全ては共役または非共役であってよい。例えば、アルキニルは1つの三重結合を含む。

【0040】

シクロアルキルのいくつかの例は、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロペンチルであり、例えばシクロヘキシルである。

20

【0041】

シクロアルキリデンの例は、シクロペンチリデンおよびシクロヘキシリデンである。

【0042】

シクロアルキルビラジカルの例は、シクロペンチルビラジカルおよびシクロヘキシルビラジカルである。

【0043】

シクロアルケニルのいくつかの例は、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、メチルシクロペンテニル、ジメチルシクロペンテニル、およびメチルシクロヘキセニルである。シクロアルケニルは、1つより多くの二重結合を含んでよく、それは共役または非共役であってよく、例えば1つの二重結合を含んでよい。

30

【0044】

アリールは例えばフェニルである。

【0045】

フェニルアルキルは、例えばベンジルまたは α , α - ジメチルベンジルである。

【0046】

用語ハロゲンは塩素、臭素、およびヨウ素を含んでよい；例えばハロゲンは塩素である。

【0047】

ビスクロアルケニルの例は、ノルボルネニルおよびノルボルナ - 2, 5 - ジエニルである。

40

【0048】

ポリアシルの例は、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、デカン二酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、フタル酸、テレフタル酸、1, 2, 3 - プロパントリカルボン酸、ヘミメリト酸、トリメリト酸およびトリメシン酸である。

【0049】

ヘテロアリールの例は、ピペリジニル、9H - プリニル、プテリジニル、キノリニル、イソキノリル (isochinyl)、アクリジニルおよびフェナジニルである。

【0050】

50

ピペラジン - 2 , 6 - ジオン (I a) の製造、および関連するニトロキシドラジカルの製造は、例えば R a m e y , C h . E . ; L u z z i , J . J . : G e r . O f f e n . (1 9 7 3) 、 D E 2 3 1 4 0 9 1 号内に記載されている。

【 0 0 5 1 】

ピペラジン - 2 - オン (I b) の製造、および関連するニトロキシドラジカルの製造は、例えば L a i , J T . S y n t h e s i s (1 9 8 1) , 4 0 内に記載されている。

【 0 0 5 2 】

モルホリン - 2 - オン (I c) の製造、および関連するニトロキシドラジカルの製造は、例えば L a i , J . T . ; M a s l e r , W . F . ; N i c h o l a s , P . P . ; P o u r a h m a d y , N . ; P u t s , R . D . ; T a h i l i a n i , S . : E u r . P a t . A p p l . (1 9 9 8) , E P 8 6 9 1 3 7 号 A 1 内に記載されている。

10

【 0 0 5 3 】

ピペラジン - 2 - オン、モルホリン - 2 - オンおよび関連するニトロキシドラジカルのさらなる例は、例えば N e s v a d b a , P . ; K r a m e r , A . ; Z i n k , M . - O . ; G e r . O f f e n . (2 0 0 0) 、 D E 1 9 9 4 9 3 5 2 号 A 1 内に記載されている。

【 0 0 5 4 】

ピペラジン - 2 , 6 - ジオン (I a) ピペラジン - 2 - オン (I b) またはモルホリン - 2 - オン (I c) 構成単位の、本発明による化合物へのさらなる機能化には、無数の教科書、例えば " O r g a n i k u m , W i l e y - V C H , 2 0 0 1 " 内に記載される有機合成の標準的な方法を使用する。

20

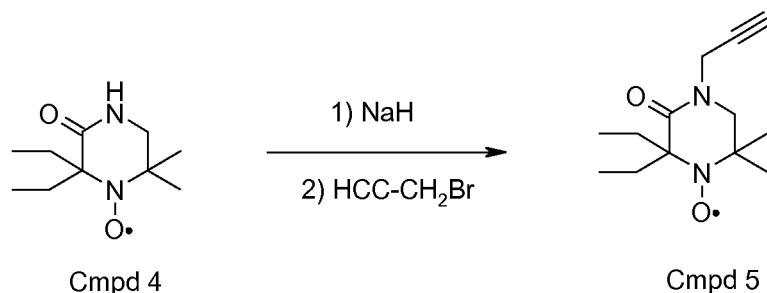
【 0 0 5 5 】

該当する分子内へのラジカル官能基の導入を、合成の様々な段階で実施できる。

【 0 0 5 6 】

例えば、単純なピペラジン - 2 , 6 - ジオン、ピペラジン - 2 - オン、またはモルホリン - 2 - オンニトロキシド構成単位を最初に作製し、その後さらに、より複雑な構造にすることが可能である。このアプローチの例は、ニトロキシド C m p d 4 から C m p d 5 (表 1 、実施例 5) の合成である：

【 化 1 0 】



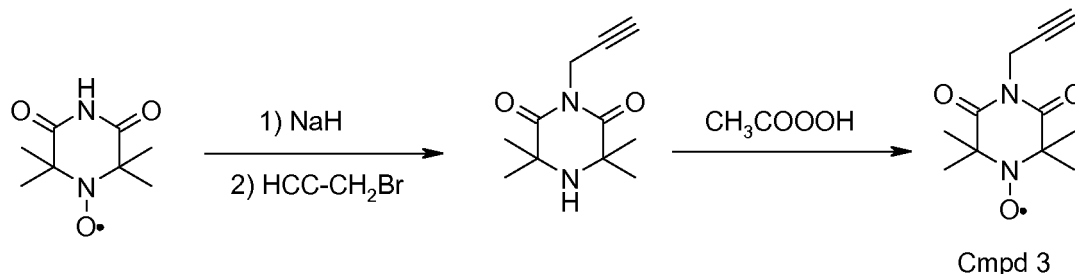
30

【 0 0 5 7 】

しかしながら、ニトロキシド官能基を合成の最終段階で、C m p d 3 (表 1 、 C m p d 3) の製造において例示されるように導入してもよい：

40

【 化 1 1 】



50

【0058】

該当するポリマー構造の製造を、例えば"Principles of Polymerization, G. Odian, J. Wiley & Sons, 1991"内に記載される公知の方法を使用して実施できる。

【0059】

開環重合 (ROMP) を介したポリマー製造の方法論は、例えば"Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization, K. J. Ivin, J. C. Mol, Academic Press, 1997"内に記載されている。

【0060】

ポリアセチレンポリマーを、M. G. Mayershofer, O. Nuyken. によって J. Polym. Sci. A, Polym. Chem. 43, 5723 - 5747 (2005) に記載された方法によって製造できる。

【0061】

ROMP に適用できるニトロキシドモノマーまたはアセチレンニトロキシドモノマーを、前記の方法論および Van der Schaaf, P.; Hafner, A.; Muehlebach, A. によって、WO 96/19540 号 (1996) に記載された触媒を使用して光重合してもよい。

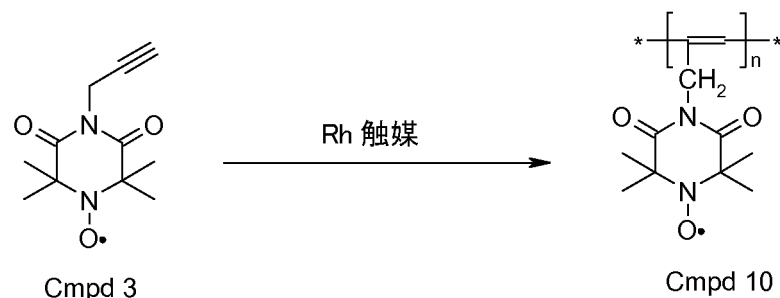
【0062】

ニトロキシド官能基を、最終段階でのそれらの酸化によってポリマー内に導入できる。適した酸化剤は、例えば、過酸化水素、過酢酸、または過ギ酸、または t-ブチルヒドロペルオキシドである。

【0063】

重合機構がニトロキシド官能性の存在を許容するのであれば、ニトロキシドポリマーを、相応するニトロキシドを含有するモノマーから直接製造してもよい。これは例えば、Compound 10 および 11 (表 1、実施例 10、11) の製造において例示される ROMP またはアセチレン重合の場合である：

【化 12】



【0064】

ニトロキシド基を有するアクリルまたはメタクリルモノマーのための適した重合方法は、アニオン重合または官能基移行重合 (GTP) である。モノマーを有するニトロキシドの重合への GTP の適用は、Nesvadba, P. Bugnon, L. によって WO 2006/131451 号 A1 に記載された。

【0065】

ニトロキシドを有するビニルエーテルモノマーを、カチオン重合によって重合できる。

【0066】

G が $> \text{N}^+ = \text{O} \text{A} \text{n}^-$ である化学式 Ia ~ Ic の化合物を、相応するニトロキシドラジカルの酸化によって製造でき、例えば J. M. Bobbitt, M. C. L. Flores. によって Heterocycles, 27 (2), pp 509 - 533 (1988) に記載されている。

【0067】

G が $> \text{N} - \text{O}^- \text{Li}^+$ である化学式 Ia ~ Ic の化合物を、相応するヒドロキシルアミン

を強リチウム塩基、例えばリチウムジイソプロピルアミド (LDA)、LiH または金属リチウムを用いて脱プロトン化することによって、あるいは、金属リチウムを用いてニトロキシドラジカルを一電子還元することによって製造できる。それらを、金属ナトリウムまたはカリウムとの類似した反応において製造してもよく、例えば B. Moon, M. Kang. によって Macromol. Res. 13 (3), pp 229 - 235 (2005) に記載されている。

【0068】

G が $>N-OH$ (ヒドロキシルアミン) である化学式 Ia ~ Ic の化合物を、対応するニトロキシドと広範な還元剤、例えばアスコルビン酸ナトリウムとの反応 (H. Henry-Riyad, T. Tidwell. : Journal of Physical Organic Chemistry 16 (8), pp 559 - 563 (2003))、あるいは水素ガスと白金触媒との反応によって製造できる。

10

【0069】

ヒドロキシルアミン製造のための他の可能性は、対応するアミン $>NH$ の、例えばジメチルジオキシランでの部分酸化であり、例えば R. W. Murray, M. Singh. によって Synthetic Communications 19 (20), pp 3509 - 22 (1989) に記載されている。

【0070】

本発明によるポリマーを随意に架橋してよい。

20

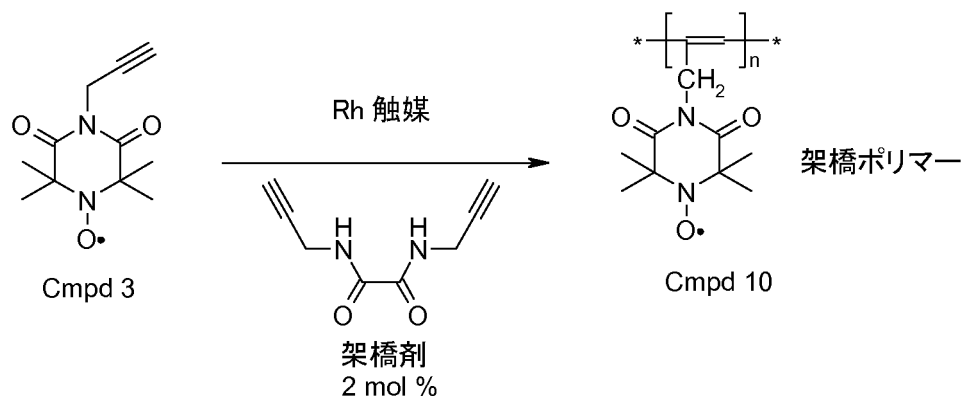
【0071】

適した架橋方法はモノマーのタイプ、および重合の性質に依存する。

【0072】

1つの可能性は、適した多官能価のモノマーを架橋添加剤として使用することであり、それを重合混合物内に添加する。このアプローチは、架橋した Cmpd 10 の製造において例示され、それは N, N' - ジプロパルギルオキサリルアミドを架橋剤として使用する：

【化 13】



30

【0073】

架橋剤の量は、所望の架橋密度に依存して広範にわたり得る。架橋密度の変化によって、ポリマーの膨潤挙動およびその機械的特性の細かな調整が可能になる。

40

【0074】

明らかに、架橋剤の種類は、必要とされる (involved) 重合の性質に依存する。

【0075】

従って、多官能価のアクリルエステルまたはアクリルアミドまたはメタクリルエステルまたはメタクリルアミドを、モノマーを有するアクリル酸ニトロキシドまたはメタクリル酸ニトロキシドの架橋に使用できる。限定されない例は：

ビスフェノール A ジメタクリレート、
 トリメチロールプロパントリメタクリレート、
 エチレングリコールジメタクリレート、

50

トリエチレングリコールジメタクリレート、
 1, 3 - プロパンジオールジメタクリレート、
 1, 2 - プロパンジオールジメタクリレート、
 1, 4 - ブタンジオールジメタクリレート、
 1, 3 - ブタンジオールジメタクリレート、
 ジエチレングリコールジメタクリレート、
 テトラエチレングリコールジメタクリレート、
 1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレート、
 ネオペンチルグリコールジメタクリレート、
 1, 4 - シクロヘキサジオールジメタクリレート、
 グリセリルトリメタクリレート、
 1, 1, 1 - トリメチロールエタントリメタクリレート、
 トリス - ヒドロキシエチル - イソシアヌレートトリメタクリレート、
 ペンタエリトリールテトラメタクリレート。

10

【0076】

多官能価ビニルエーテルを、モノマーを有するビニルエーテルニトロキシドの架橋に使用できる。限定されない例は以下のものである：

1, 4 - ブタンジオールジビニルエーテル、
 ジエチレングリコールジビニルエーテル、
 トリエチレングリコールジビニルエーテル、
 または 1, 4 - シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル。

20

【0077】

プロパルギルアルコールの多官能価エステルまたはプロパルギルアミンから誘導される多官能価アミドを、アセチレン型のニトロキシドモノマーの架橋に使用できる。限定されない例は以下のものである：

シュウ酸ジプロパルギルエステル
 シュウ酸ジプロパルギルアミド
 アジピン酸ジプロパルギルエステル
 アジピン酸ジプロパルギルアミド
 1, 3, 5 - ベンゼン - トリカルボン酸トリプロパルギルエステル
 1, 3, 5 - ベンゼン - トリカルボン酸トリプロパルギルアミド。

30

【0078】

ノルボルネンの多官能価誘導体を、ROMPを適用できるニトロキシドモノマーの架橋に使用できる。限定されない例は以下のものである：

エチレングリコールと 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸とのジエステル
 ヘキサジオールと 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸とのジエステル
 エチレンジアミンと 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸とのジアミド
 ヘキサメチレンジアミンと 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸とのジアミド
 ペンタエリトリールと 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸とのテトラエステル。

40

【0079】

ポリマーを有する可溶性のニトロキシドを架橋させることもまた可能である。1つの魅力的な可能性は、不飽和結合をポリマー主鎖内に有するニトロキシドポリマーの光架橋である。かかるポリマーの例は、ポリアセチレンポリマー (I a 6)、(I b 6) および (I c 6)、または ROMP ポリマー (I a 7)、(I b 7)、(I c 7) である。適した光架橋剤は、例えば下記のビスアジド化合物である：

2, 6 - ビス (4 - アジドベンジリデン) - シクロヘキサノン
 2, 6 - ビス (4 - アジドベンジリデン) - 4 - メチルシクロヘキサノン
 2, 6 - ビス (4 - アジドベンジリデン) - 4 - t - ブチルシクロヘキサノン
 p - アジドフェニルスルホン
 4, 4' - ジアジドジフェニルエーテル。

50

【0080】

この光架橋法は、薄層または微細構造のニトロキシドポリマーのカソードの製造に特に適している。該製造方法は、適した光架橋試薬を含有する可溶性のニトロキシドポリマーのスピンコート、インクジェット印刷またはロールツーロール印刷を使用でき、その後、光架橋させる。かかる薄いポリマーのニトロキシドのカソードは、多様な用途、例えば能動型RFIDタグ、印刷可能な、または着用可能な電子機器において興味深い。

【0081】

架橋のさらに他の可能性は、可溶性のニトロキシドポリマーと二官能価または多官能価の有機ハロゲン含有化合物との、低い酸化状態の遷移金属または遷移金属塩、および随意に該遷移金属または遷移金属塩を錯化できるリガンドの存在中での反応を使用し、例えば WO 2007 / 115939 号内に概要が述べられている。

10

【0082】

好ましいのは、電極反応が正極におけるものである二次電池である。

【0083】

好ましいのは、Gが

【化14】



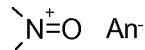
である二次電池である。

20

【0084】

例えば、それぞれの電極が充電状態であるとき、Gは

【化15】



である。

【0085】

本発明において、成分間の結合を強化するために結合剤を使用してよい。

【0086】

結合剤の例は、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとのコポリマー、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンとブタジエンとのコポリマーゴム、および樹脂結合剤、例えばポリプロピレン、ポリエチレンおよびポリイミドを含む。

30

【0087】

正極および負極の少なくとも1つにおける活物質は、その量を制限しないで、化学式 Ia ~ Ic の化合物を含む。しかしながら、二次電池としての容量が電極中に含有される化学式 Ia ~ Ic の化合物の量に依存するので、その含有率は、十分な効果を達成するために、望ましくは10 ~ 100質量%、好ましくは20 ~ 100質量%、および特に50 ~ 100質量%である。

【0088】

電極活物質として化学式 Ia ~ Ic の化合物を1つより多く使用することもまた可能である。化学式 Ia ~ Ic の化合物を、例えば公知の活物質と混合して、複合活物質として作用させられる。

40

【0089】

正極に化学式 Ia ~ Ic の当該の化合物を使用する場合、負極層用材料の例は、炭素材料、例えばグラファイトおよびアモルファスカーボン、リチウム金属またはリチウム合金、リチウムイオン封入カーボンおよび導電性ポリマーを含む。それらの材料は適切な形態、例えば膜、バルク、粒状の粉末、繊維およびフレークの形態をとってよい。

【0090】

導電補助材、またはイオン伝導補助材を添加して、電極形成の間のインピーダンスを減

50

少できる。かかる材料の例は、炭質粒子、例えばグラファイト、カーボン繊維、カーボンブラックおよびアセチレンブラック、および導電性ポリマー、例えばポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、およびポリアセンを導電補助材として、並びにゲル電解質および固体電解質をイオン伝導補助材として含む。

【0091】

例えば、前記の活物質は、少なくとも1つの化学式I a ~ I cの化合物と、ここに記載されるものとは異なる有機ラジカル（例えばニトロキシルラジカル）、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 Li_wMnO_2 、 MnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiMnPO_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{Met}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 LiFeO_2 、 $\text{LiMet}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、バナジウム酸化物、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-z}\text{Met}_y\text{O}_{4-m}\text{X}_n$ 、 FeS_2 、 LiCoPO_4 、 Li_2FeS_2 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 LiMn_2O_4 、 LiNiPO_4 、 LiV_3O_4 、 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ 、 LiVOPO_4 、 LiVOPO_4F 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 MoS_3 、硫黄、 TiS_2 、 TiS_3 およびそれらの組み合わせ（ここで、 $0 < m < 0.5$ 、 $0 < n < 0.5$ 、 $0.3 \leq w \leq 0.4$ 、 $0 < x < 0.3$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、MetはAl、Mg、Ti、B、Ga、Si、Ni、またはCoであり、且つXはSまたはFである）からなる群から選択されるさらなる活物質との混合物を含む；

好ましくは、少なくとも1つの化学式I a ~ I cの化合物と、ここに記載されるものとは異なる有機ラジカル（例えばニトロキシルラジカル）、 LiFePO_4 、 MnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiMnPO_4 、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、バナジウム酸化物、 FeS_2 、 LiMn_2O_4 、 LiV_3O_4 、 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ 、硫黄、 TiS_2 、 TiS_3 、およびそれらの組み合わせから構成される群から選択されるさらなる活物質との混合物を含む；

より好ましくは、少なくとも1つの化学式I a ~ I cの化合物と、ここに記載されるものとは異なる有機ラジカル（例えばニトロキシルラジカル）、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、およびそれらの組み合わせ、例えば LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、およびそれらの組み合わせから構成される群から選択されるさらなる活物質との混合物；

例えば、少なくとも1つの化学式I a ~ I cの化合物と、ここに記載されるものとは異なる有機ラジカル（例えばニトロキシルラジカル）から構成される群から選択されるさらなる活物質との混合物を含む。

【0092】

ここに記載されたものとは異なる有機ラジカルの例は、EP - A - 1128453号内に概要が述べられているものである。より特定には、前記の有機ラジカルはEP - A - 1128453号内で、化学式(A1) ~ (A11)として、特に化学式(A2)および(A7) ~ (A10)として、特に化学式(A7) ~ (A10)として表されているものである。ここに記載されるものとは異なる有機ラジカルのさらなる例は、WO - A - 2006/131451号内に概要が述べられているものである。より特定には、前記の有機ラジカルは3ページ、21行目から4ページ、2行目までに概要が述べられているポリマーを含有するニトロキシドであってよい。ここに記載されるものとは異なる有機ラジカルのさらなる例は、T. Katsumata, et al., Macromolecular Rapid Communications 2006, 27, 1206-1211内に概要が述べられているものである。より特定には、該有機ラジカルは、1207ページに概要が述べられているポリ(1) ~ ポリ(3)として、およびポリ(4)およびポリ(5)として示されているポリマーを含有するニトロキシドであってよい。

【0093】

例えば、ここで定義される化学式I a ~ I cの化合物と、さらなる活物質との質量比は、1 : 9 ~ 100 : 1、好ましくは1 : 9 ~ 10 : 1、より好ましくは1 : 5 ~ 5 : 1、最も好ましくは1 : 5 ~ 2 : 1である。

【0094】

触媒を使用して電極反応を促進してもよい。触媒の例は、導電性ポリマー、例えばポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレンおよびポリアセン；塩基化合物、例えばピリジン誘導体、ピロリドン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、およびアクリジン誘導体；および金属イオン錯体を含む。

【0095】

一般に、ラジカルの濃度をスピン濃度として表現できる。即ち、スピン濃度は単位質量あたりの不対電子（ラジカル）の数を意味し、例えば下記の手順によって、電子スピン共鳴スペクトル（以降、“ESR”スペクトルとして示す）における吸収領域の強度から測定できる。第一に、ESR分光法によって測定される試料を、例えば乳鉢内で粉碎することによって粉末化し、それによって試料は表皮効果、即ちマイクロ波が試料を貫通しない現象が無視できる粒径に粉碎される。特定の量の粉末化試料を内径2 mm以下、好ましくは1 ~ 0.5 mmを有する石英ガラス細管に装入し、10 ~ 5 mmHg以下に真空引きし、密封してそしてESR分光法に供する。ESR分光法を任意の市販モデルにおいて実施してよい。得られるESR信号を2回積算し、そしてそれを校正曲線と比較することによって、スピン濃度を測定できる。スピン濃度が正確に測定される限り、スペクトロメーターまたは測定条件に制限はない。二次電池の安定性のために、ラジカル化合物は望ましくは安定である。ここで使用される安定ラジカルは、そのラジカル形態が長寿命を有している化合物を示す。

10

【0096】

ラジカル化合物、即ちGが $> N - O \cdot$ である化学式I a ~ I cの化合物の濃度は、本発明において、好ましくは 10^{19} スピン/g以上、より好ましくは 10^{21} スピン/g以上を保っている。二次電池の容量に関連して、可能な限り多くのスピン/gが望ましい。

20

【0097】

スキーム1に概要が述べられているように、エネルギー貯蔵の基礎をなしているメカニズムは、ニトロキシドラジカルの可逆性の酸化/還元である。これは、充放電の間、常に2つの種、即ち、ニトロキシドラジカルと、正極あるいは負極の活物質かに依存して、その酸化または還元された形態とが存在することを意味する。

【0098】

本発明による二次電池は、例えばEP - A - 1 1 2 8 4 5 3号内に記載される配置を有しており、ここで負極層と正極層とは電解質を含有するセパレータを介して積み重ねられている。負極層または正極層において使用される活物質は、一般に化学式I a ~ I cの化合物である。

30

【0099】

積層化された二次電池の他の配置においては、正極の集電極、正極層、電解質を含有するセパレータ、負極層および負極の集電極が順に積み重なっている。二次電池は多層積層板と同様に、集電極と両側の層との組み合わせ、および巻かれた積層板であってもよい。

【0100】

負極の集電極および正極の集電極は、例えばニッケル、アルミニウム、銅、金、銀、アルミニウム合金、およびステンレス鋼で作られた金属箔または金属板；メッシュ電極；およびカーボン電極であってもよい。該集電極は、触媒として活性であるか、あるいは活物質が集電極に化学結合していてもよい。多孔質膜または不織布で作られたセパレータが、上記の正極が負極と接触するのを防ぐために使用される。

40

【0101】

セパレータ内に含有される電解質は、電極間、即ち、負極と正極との間で充電したキャリアを輸送し、且つ、一般に、電解質のイオン伝導度は室温で $10^{-5} \sim 10^{-1} S/cm$ を示す。本発明で使用する電解質は、例えば電解質塩を溶剤中で溶解することによって製造される電解質溶液であってもよい。かかる溶剤の例は、有機溶剤、例えば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、スル

50

ホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびN - メチル - 2 - ピロリドンを含む。本発明において、それらの溶剤を単独で、あるいは2つ以上の組み合わせで使用してよい。電解質塩の例は、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ および $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ を含む。

【0102】

電解質は固体であってもよい。固体電解質において使用されるポリマーの例は、フッ化ビニリデンポリマー、例えばポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー、フッ化ビニリデンとエチレンとのコポリマー、フッ化ビニリデンとモノフルオロエチレンとのコポリマー、フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンとのコポリマー、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとのコポリマーおよびフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオールエチレンとのターポリマー；アクリロニトリルポリマー、例えばアクリロニトリルとメチルメタクリレートとのコポリマー、アクリロニトリルとメチルアクリレートとのコポリマー、アクリロニトリルとエチルメタクリレートとのコポリマー、アクリロニトリルとエチルアクリレートとのコポリマー、アクリロニトリルとメタクリル酸とのコポリマー、アクリロニトリルとアクリル酸とのコポリマーおよびアクリロニトリルとビニルアセテートとのコポリマー；ポリエチレンオキシド；エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマー；およびそれらのアクリレートまたはメタクリレートのポリマーを含む。該ポリマーは電解質溶液を含有してゲルを形成するか、あるいは該ポリマーを単独で使用してもよい。

10

20

【0103】

本発明の二次電池は、従来の配置を有してよく、ここで例えば電極積層板または巻かれた積層板が、例えば金属容器、樹脂容器、あるいは金属箔、例えばアルミニウム箔と、合成樹脂膜とで作られた積層膜内に封入されている。それは、限定されずに、円柱状、プリズム状、コインまたはシートの形状をとってよい。

【0104】

本発明による二次電池を、従来の方法によって製造できる。例えば、溶剤中の活物質のスラリーを電極積層板上に適用する。該製品を、セパレータを介して対向電極と共に積み重ねる。選択的には、該積層板を巻き、そして容器内に置き、その後、電解質溶液で満たす。ラジカル化合物それ自身を使用して、あるいは酸化還元反応によってラジカル化合物に変換される化合物を使用して、既に上で述べたように二次電池を製造できる。

30

【0105】

本発明の他の態様は、二次電池を提供する方法において、ここで定義される活物質を、正極または負極の少なくとも1つに取り入れることを含む方法である。

【0106】

本発明の他の態様は、ここに定義される化学式I a ~ I cの化合物を、二次電池の正極または負極の少なくとも1つにおいて、活物質として用いる使用である。

【0107】

本発明の他の態様は、ここに定義される化学式I a ~ I cの化合物であり、ただし、

40

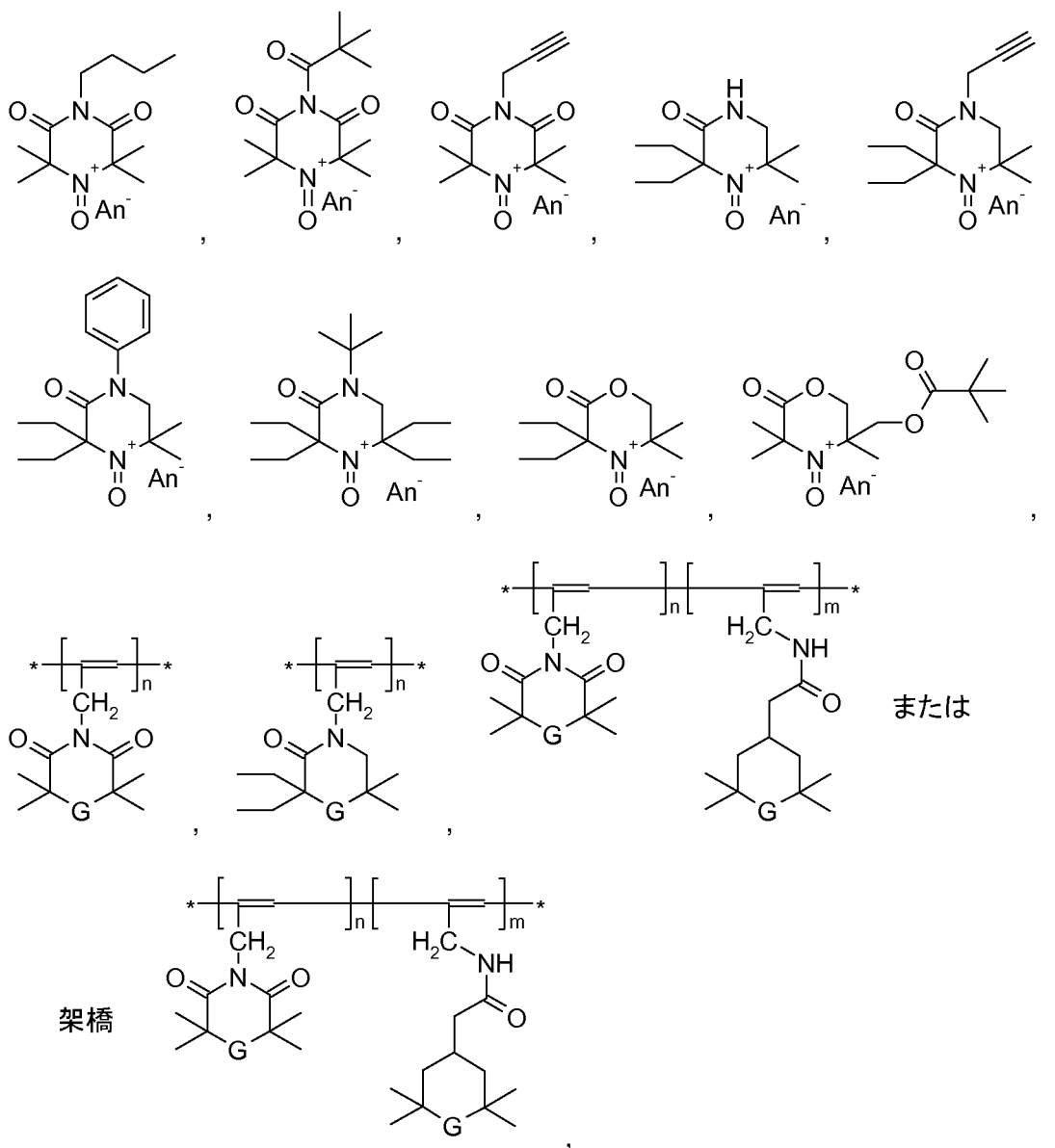
Gが $\text{N}^+ = \text{O} \text{A} \text{n}^-$ であるか、あるいは

上記で定義された化学式I a 1 ~ I c 7 (例えばI a 1、I a 2、I a 5 - I a 7、I b 1、I b 2、I b 5 ~ I b 7, 特にI a 1、I a 2、I a 5 ~ I a 7、I b 6、特にI a 6、I b 6) に相応する化学式I a ~ I cの化合物である。

【0108】

下記に相応する化合物が好ましい：

【化 16】



10

20

30

ここで、 m は n について定義された通りである。

【0109】

本発明の他の態様は、先述の段落内で定義された化合物と下記のものとの混合物である：

ここに記載されるものとは異なる有機ラジカル（例えばニトロキシルラジカル）、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 Li_wMnO_2 、 MnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiMnPO_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{Met}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 LiFeO_2 、 $\text{LiMet}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、バナジウム酸化物、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-z}\text{Met}_y\text{O}_{4-m}\text{X}_n$ 、 FeS_2 、 LiCoPO_4 、 Li_2FeS_2 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 LiMn_2O_4 、 LiNiPO_4 、 LiV_3O_4 、 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ 、 LiVOPO_4 、 LiVOPO_4F 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 MoS_3 、硫黄、 TiS_2 、 TiS_3 およびそれらの組み合わせ（ここで、 $0 < m < 0.5$ 、 $0 < n < 0.5$ 、 $0.3 \leq w \leq 0.4$ 、 $0 < x < 0.3$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 Met は Al 、 Mg 、 Ti 、 B 、 Ga 、 Si 、 Ni 、または Co であり、且つ X は S または F である）からなる群から選択されるさらなる活物質；

40

好ましくは、ここに記載されるものとは異なる有機ラジカル（例えばニトロキシルラジカル）、 LiFePO_4 、 MnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiMnPO_4 、 LiCoO_2 、 Li

50

$\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、バナジウム酸化物、 FeS_2 、 LiMn_2O_4 、 LiV_3O_4 、 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ 、硫黄、 TiS_2 、 TiS_3 、およびそれらの組み合わせから構成される群から選択されるさらなる活物質、

より好ましくは、ここに記載されるものとは異なる有機ラジカル（例えばニトロキシルラジカル）、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、およびそれらの組み合わせ、例えば LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、およびそれらの組み合わせから構成される群から選択されるさらなる活物質、

例えば、ここに記載されるものとは異なる有機ラジカル（例えばニトロキシルラジカル）から構成される群から選択されるさらなる活物質。

10

【0110】

ここに記載されるものとは異なる有機ラジカルの例は、EP-A-1128453号内に概要が述べられているものである。より特定には、前記の有機ラジカルはEP-A-1128453号内で、化学式(A1)～(A11)として、特に化学式(A2)および(A7)～(A10)として、特に化学式(A7)～(A10)として表されているものである。ここに記載されるものとは異なる有機ラジカルのさらなる例は、WO-A-2006/131451号内に概要が述べられているものである。より特定には、前記の有機ラジカルは3ページ、21行目から4ページ、2行目までに概要が述べられているポリマーを含有するニトロキシドであってよい。ここに記載されるものとは異なる有機ラジカルのさらなる例は、T. Katsumata, et al., Macromolecular Rapid Communications 2006, 27, 1206-1211内に概要が述べられているものである。より特定には、該有機ラジカルは、ポリ(1)～ポリ(3)として、およびポリ(4)およびポリ(5)として示されているポリマーを含有するニトロキシドであってよく、1207ページに概要が述べられている。

20

【0111】

例えば、ここで定義される化学式Ia～Icの化合物と、さらなる活物質との質量比は、1:9～100:1、好ましくは1:9～10:1、より好ましくは1:5～5:1、最も好ましくは1:5～2:1である。

【0112】

上記で概要が述べられている通り、二次電池向けの使用、方法、電極、化合物および混合物が好ましい。

30

【0113】

全ての%および比は、特段記載されない限り、質量%および質量比である。

【図面の簡単な説明】

【0114】

【図1】化合物1のサイクリックボルタンモグラムの示す図である。

【図2】化合物2のサイクリックボルタンモグラムの示す図である。

【図3】化合物3のサイクリックボルタンモグラムの示す図である。

【図4】化合物4のサイクリックボルタンモグラムの示す図である。

【図5】化合物5のサイクリックボルタンモグラムの示す図である。

40

【図6】化合物6のサイクリックボルタンモグラムの示す図である。

【図7】化合物7のサイクリックボルタンモグラムの示す図である。

【図8】化合物8のサイクリックボルタンモグラムの示す図である。

【図9】化合物9のサイクリックボルタンモグラムの示す図である。

【0115】

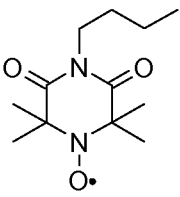
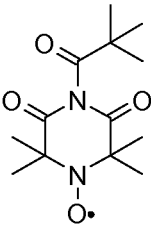
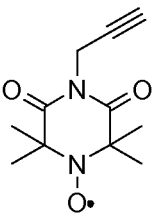
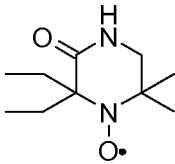
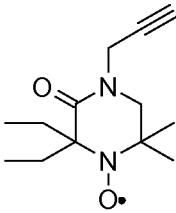
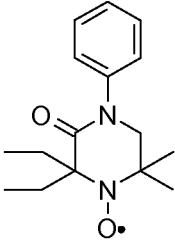
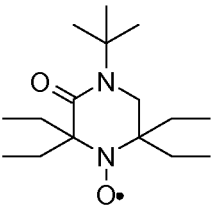
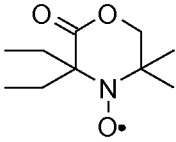
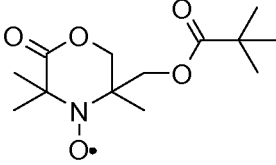
以下の実施例によって本発明を説明する。

【0116】

調製の実施例

本発明を例証する化合物を下記の表1にまとめる：

【表 1 - 1】

表1：化合物		
 Cmpd. 1	 Cmpd. 2	 Cmpd. 3
 Cmpd. 4	 Cmpd. 5	 Cmpd. 6
 Cmpd. 7	 Cmpd. 8	 Cmpd. 9

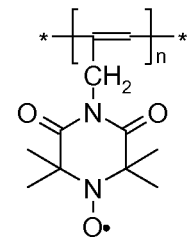
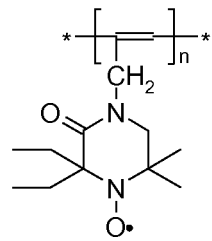
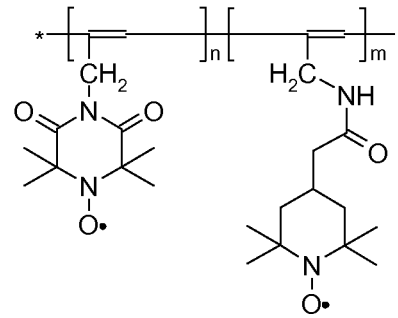
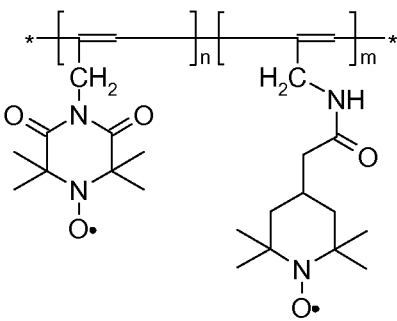
10

20

30

【 0 1 1 7 】

【表 1 - 2】

 Cmpd. 10	 Cmpd. 11	 Cmpd. 13
 架橋 Cmpd.14		

10

20

【 0 1 1 8 】

実施例 1 (C m p d 1) : 1 - ブチル - 3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチル - ピペラジン
- 2 , 6 - ジオン

R a m e y , C h e s t e r E . ; L u z z i , J o h n J . U S 3 9 3 6 4 5 6 30
号 (1 9 7 6) に類似して調製。赤い結晶、融点 (m p .) = 5 2 ~ 5 4 。

【 0 1 1 9 】

実施例 2 (C m p d 2) : 1 - (2 , 2 - ジメチル - プロピオニル) - 3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチル - ピペラジン - 2 , 6 - ジオン - 4 - N - オキシル

A) 1 - (2 , 2 - ジメチル - プロピオニル) - 3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチル - ピペラジン - 2 , 6 - ジオン

3, 3, 5, 5 - テトラメチル - ピペラジン - 2, 6 - ジオン (1 . 7 g、0 . 0 1 m o l、Bulletin of the Chemical Society of Japan (1 9 7 2) , 4 5 (6) , 1 8 5 5 によって調製) と、トリエチルアミン (1 . 6 m l、0 . 0 1 1 m o l) と、4 - ジメチルアミノピリジン (5 5 m g) とを、塩化メチレン (2 0 m l) 中で溶解する。その後、ピバロイルクロリド (1 . 3 3 g、0 . 0 1 1 m o l) を 3 分間に添加し、そしてその混合物を室温で 2 0 時間攪拌する。その後、塩化メチレン (5 0 m l) と水 (5 0 m l) とを添加し、有機層を分離し、そしてシリカゲル上でジクロロメタン - 酢酸エチル (4 : 1) を用いてクロマトグラフを行い、融点 1 0 0 ~ 1 0 2 の無色の固体としての表題の化合物 2 . 4 2 g が得られる。質量分析 (M S) : $C_{16}H_{23}N_2O_3S$ (3 2 3 . 4) について、 $M^+ = 3 2 3$ であることが判明した。

【 0 1 2 0 】

B) 酸化

1 - (2 , 2 - ジメチル - プロピオニル) - 3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチル - ピペラジ

50

ン - 2 , 6 - ジオン (1 . 7 5 g 、 6 . 8 8 m m o l) と、 NaHCO_3 (1 . 8 g 、 2 1 . 4 m m o l) と、塩化メチレン (2 0 m l) と、水 (3 m l) とを攪拌した混合物に、過酢酸 (2 . 1 g 、 1 1 m m o l 、 酢酸中で 4 0 %) をゆっくりと添加し、そしてその混合物を室温で 1 7 時間攪拌する。さらに 0 . 3 3 g の過酢酸を添加し、そして攪拌を 2 時間継続する。その後、有機層を分離し、2 M の Na_2CO_3 (2 × 1 0 m l) で洗浄し、そして蒸発させる。その残りをシリカゲル上でジクロロメタンを用いてクロマトグラフを行い、そしてヘキサンから結晶化させて、融点 1 1 5 ~ 1 1 7 の赤い結晶としての表題の化合物 0 . 7 8 g が得られる。質量分析 : $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4$ (2 6 9 . 3) について、 $M^+ = 2 6 9$ であることが判明した。

【 0 1 2 1 】

10

実施例 3 (C m p d 3) : 1 - プロパルギル - 3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチル - ピペラジン - 2 , 6 - ジオン - 4 - N - オキシル

A) 1 - プロパルギル - 3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチル - ピペラジン - 2 , 6 - ジオン

3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチル - ピペラジン - 2 , 6 - ジオン (3 4 . 0 4 g 、 0 . 2 m o l) (B u l l e t i n o f t h e C h e m i c a l S o c i e t y o f J a p a n (1 9 7 2) , 4 5 (6) , 1 8 5 5 に従って調製) を 1 1 0 m l のジメチルホルムアミド中に懸濁させた懸濁液に、水素化ナトリウム (9 . 6 g 、 0 . 2 2 m o l 、 5 5 % 、 鉱油中) をゆっくりと添加する。該混合物を水素の発生がなくなるまで 4 0 で攪拌し、その後、3 に冷却する。その後、臭化プロパルギル (2 6 . 2 g 、 0 . 2 2 m o l) を 2 5 分の間で、1 0 未満の温度に保ちながら添加する。その後、室温で攪拌しながら 1 9 時間、反応させておく。その後、それを水 (1 L) で希釈し、そして t - ブチル - メチルエーテル (3 × 1 5 0 m l) で抽出する。混合した抽出物を MgSO_4 の上で乾燥させ、そして蒸発させる。その残りをヘキサンから結晶化させて、融点 7 7 ~ 8 0 の白い結晶としての表題の化合物 2 7 . 6 g が得られる。 ^1H - NMR (CDCl_3 、 3 0 0 M H z) 、 p p m : 4 . 5 3 (d , $J = 2 . 4 \text{ Hz}$, CH_2) 、 2 . 1 4 (t , $J = 2 . 4 \text{ Hz}$, CH) 、 1 . 4 4 (s , 4 × CH_3) 。

20

【 0 1 2 2 】

B) 酸化

1 - プロパルギル - 3 , 3 , 5 , 5 - テトラメチル - ピペラジン - 2 , 6 - ジオン (2 3 . 8 g 、 1 1 4 m m o l) と、 NaHCO_3 (4 2 . 8 5 g 、 5 1 0 m m o l) と、塩化メチレン (2 2 0 m l) と、水 (6 0 m l) とを攪拌した混合物に、過酢酸 (5 1 . 7 g 、 2 7 2 m m o l 、 酢酸中で 4 0 %) をゆっくりと添加し、そしてその混合物を室温で 4 . 5 時間攪拌する。さらに 1 2 . 9 g の過酢酸と 1 1 g の NaHCO_3 とを添加し、そして攪拌を 2 時間継続する。その後、有機層を分離し、2 M の Na_2CO_3 (2 5 m l) 、水で洗浄し、 MgSO_4 の上で乾燥させ、そして蒸発させる。その残りをシリカゲル上でジクロロメタンを用いてクロマトグラフを行い、そしてヘキサンから結晶化させて、融点 9 2 ~ 9 4 の赤い結晶としての表題の化合物 2 2 . 1 g が得られる。質量分析 : $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3$ (2 2 3 . 3) について、 $M^+ = 2 2 3$ であることが判明した。

30

【 0 1 2 3 】

40

実施例 4 (C m p d 4) : 3 , 3 - ジエチル - 5 , 5 - ジメチル - ピペラジン - 2 - オン - 4 - N - オキシル

A) 3 , 3 - ジエチル - 5 , 5 - ジメチル - ピペラジン - 2 - オン

1 - t - ブチル - 3 , 3 - ジエチル - 5 , 5 - ジメチル - ピペラジン - 2 - オン (3 1 5 . 7 g 、 1 . 3 m o l 、 N e s v a d b a , P e t e r ; K r a m e r , A n d r e a s ; Z i n k , M a r i e - o d i l e . G e r . O f f e n . (2 0 0 0) 、 D E - A - 1 9 9 4 9 3 5 2 号内に記載される通りに調製) を、塩酸 (3 1 6 m l 、 3 7 %) にゆっくりと添加し、そしてその混合物を 2 4 時間還流させ、その後、 NaOH (1 5 1 g 、 3 . 7 7 5 m o l) を 5 0 0 m l の水中に溶かした冷たい溶液の中に注ぐ。有機層 (t - 塩化ブチル) を引き抜き、そして水性層を t - ブチル - メチルエーテル (5 × 1 0 0 m l)

50

で抽出する。混合した抽出物を MgSO_4 の上で乾燥させ、そして蒸発させて、黄色い液体としての粗製の表題の化合物 (256 g) が得られる。

【0124】

B) 酸化

3, 3 - ジエチル - 5, 5 - ジメチル - ピペラジン - 2 - オン (9.21 g、0.05 mol) を酢酸エチル (25 ml) 中に溶かした溶液に、過酢酸 (15.8 g、0.083 mol、酢酸中で 40%) をゆっくりと添加し、そしてその混合物を室温で 8 時間攪拌する。その後、水 (100 ml) を添加して、そしてその混合物を t - ブチル - メチルエーテル (6 × 35 ml) で抽出する。該抽出物を 5% の NaOH (100 ml) で洗浄し、 MgSO_4 の上で乾燥させ、そして蒸発させる。その残りをトルエン - ヘキサンから再結晶化させて、融点 126 ~ 129 の黄色い結晶としての表題の化合物 6.56 g が得られる。C 60.27%、H 9.61%、N 14.05% と計算された $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2$ (199.27) について、C 60.37%、H 9.67%、N 13.93% であることが判明した。

10

【0125】

実施例 5 (Compound 5): 1 - プロパルギル - 3, 3 - ジエチル - 5, 5 - ジメチル - ピペラジン - 2 - オン - 4 - N - オキシル

3, 3 - ジエチル - 5, 5 - ジメチル - ピペラジン - 2 - オン - 4 - N - オキシル (5.98 g、30 mmol) をジメチルホルムアミド (25 ml) 中に溶かした溶液に、水素化ナトリウム (1.44 g、33 mmol、55%、鉱油中) を添加する。該混合物を水素の発生がなくなるまで 40 で攪拌し、その後、1 に冷却する。その後、臭化プロパルギル (4.92 g、33 mmol、トルエン中の 80% 溶液) を 18 分の間に温度を 8

20

未満に保ちながら添加する。その後、室温で攪拌しながら 19 時間、反応させておく。その後、水 (250) で希釈する。固体を濾し取り、そしてジクロロメタン - ヘキサンから再結晶化させて、融点 77 ~ 80 のオレンジ色の結晶としての表題の化合物 4.79 g が得られる。質量分析: $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2$ (237.3) について、 $\text{MH}^+ = 238$ であることが判明した。

【0126】

実施例 6 (Compound 6): 1 - フェニル - 3, 3 - ジエチル - 5, 5 - ジメチル - ピペラジン - 2 - オン - 4 - N - オキシル

30

Nesvadba, P., Kramer, A., Zink, M. - O.: US 6479 608 号 B1, (2002) 内に記載される通りに調製。

【0127】

実施例 7 (Compound 7): 1 - t - ブチル - 3, 3, 5, 5 - テトラメチル - ピペラジン - 2 - オン - 4 - N - オキシル

Nesvadba, P., Kramer, A., Zink, M. - O.: US 6479 608 号 B1, (2002) 内に記載される通りに調製。

【0128】

実施例 8 (Compound 8): 3, 3 - ジエチル - 5, 5 - ジメチル - モルホリン - 2 - オン - 4 - N - オキシル

40

Nesvadba, P., Kramer, A., Zink, M. - O.: US 6479 608 号 B1, (2002) 内に記載される通りに調製。

【0129】

実施例 9 (Compound 9): 2, 2, 5 - トリメチル - 5 - ピバロイルオキシメチル - モルホリン - 2 - オン - 4 - N - オキシル

Nesvadba, P., Kramer, A., Zink, M. - O.: US 6479 608 号 B1, (2002) 内に記載される通りに調製。

【0130】

実施例 10 (Compound 10): ポリ (1 - プロパルギル - 3, 3, 5, 5 - テトラメチル - ピペラジン - 2, 6 - ジオン - 4 - N - オキシル

50

A) 1 mol %のRh(ノルボルナジエン)BPh₄触媒を用いた重合

1 - プロパルギル - 3, 3, 5, 5 - テトラメチル - ピペラジン - 2, 6 - ジオン - 4 - N - オキシル (compd 3) (4.465 g, 20 mmol) を乾燥ジメチルホルムアミド (20 ml) 中に溶かした溶液から、アルゴンのパージによって酸素を除去する。その後、Rh(ノルボルナジエン)BPh₄触媒 (0.103 g, 0.2 mmol, Inorg. Chem. 1970, 9, 2339 に従って調製) を、勢いよく攪拌されている溶液へ一度に添加する。直ちに、約 20 のわずかな発熱 (exothermy) が観察され、そして反応混合物が凝固し始める。さらに 30 ml のジメチルホルムアミドを添加し、そして該混合物を室温で 5 時間攪拌する。半固体の混合物を 200 ml のメタノール内に移し、1 時間攪拌し、そして濾過する。その固体の残りを 200 ml のメタノール中に再分散させ、室温で 12 時間攪拌し、そして濾過する。これをもう一度繰り返し、その後、固体のポリマーを 60 / 100 mbar で 16 時間乾燥させて、黄色い粉末としての表題のポリマー 4.23 g が得られる。

10

【0131】

B) 0.1 mol %のRh(ノルボルナジエン)BPh₄触媒を用いた重合

1 - プロパルギル - 3, 3, 5, 5 - テトラメチル - ピペラジン - 2, 6 - ジオン - 4 - N - オキシル (compd 3) (2.233 g, 10 mmol) を乾燥ジメチルホルムアミド (25 ml) 中に溶かした溶液から、アルゴンのパージによって酸素を除去する。その後、Rh(ノルボルナジエン)BPh₄触媒 (0.0051 g, 0.01 mmol, Inorg. Chem. 1970, 9, 2339 に従って調製) を、勢いよく攪拌されている溶液へ一度に添加する。該溶液は約 3 分後に混濁してくる。その後、それを室温で 8 時間攪拌する。濃厚な懸濁液をその後、200 ml のメタノール内に移し、1 時間攪拌し、そして濾過する。その固体の残りを、200 ml のメタノール中に再分散させ、室温で 1 時間攪拌して、濾過し、そして 60 / 100 mbar で 16 時間乾燥させて、黄色い粉末としての表題のポリマー 1.87 g が得られる。

20

【0132】

C) 2 mol %のN, N' - ジプロパルギルオキサリドと 0.2 mol %のRh(ノルボルナジエン)BPh₄触媒とを用いた架橋重合

1 - プロパルギル - 3, 3, 5, 5 - テトラメチル - ピペラジン - 2, 6 - ジオン - 4 - N - オキシル (compd 3) (6.700 g, 30 mmol) と N, N' - ジプロパルギルオキサリド (0.0985 g, 0.6 mmol) とを乾燥ジメチルホルムアミド (48 ml) 中に溶かした溶液から、アルゴンのパージによって酸素を除去する。その後、Rh(ノルボルナジエン)BPh₄触媒 (0.031 g, 0.06 mmol, Inorg. Chem. 1970, 9, 2339 に従って調製) を 2 ml のジメチルホルムアミド中に溶かした溶液を、勢いよく攪拌されている溶液へ一度に添加する。該混合物は約 1 時間後に混濁してくる。その後、室温で 48 時間攪拌する。濃厚な懸濁液をその後、50 ml のメタノールで希釈し、20 時間攪拌し、そして濾過する。その固体の残りを、100 ml のメタノール中に再分散させ、室温で 21 時間攪拌して、濾過し、そして 60 / 100 mbar で 72 時間乾燥させて、黄色い粉末としての表題のポリマー 5.892 g が得られる。

30

40

【0133】

実施例 11 (Compd 11): ポリ(1 - プロパルギル - 3, 3 - ジエチル - 5, 5 - ジメチル - ピペラジン - 2 - オン - 4 - N - オキシル)

0.5 mol %のRh(ノルボルナジエン)BPh₄触媒を用いた重合

1 - プロパルギル - 3, 3 - ジエチル - 5, 5 - ジメチル - ピペラジン - 2 - オン - 4 - N - オキシル (compd 5) (2.373 g, 10 mmol) を乾燥ジメチルホルムアミド (25 ml) 中に溶かした溶液から、アルゴンのパージによって酸素を除去する。その後、Rh(ノルボルナジエン)BPh₄触媒 (0.051 g, 0.05 mmol, Inorg. Chem. 1970, 9, 2339 に従って調製) を、勢いよく攪拌されている溶液へ一度に添加する。その後、該混合物を 50 で 14 時間攪拌する。濃厚な懸濁液を

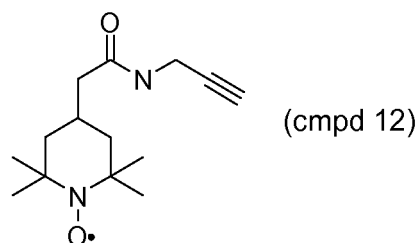
50

その後、300 ml のメタノールで希釈し、30 時間攪拌し、濾過して、そして乾燥させる。その固体を25 ml のジクロロメタン中に再溶解し (redissolved)、そして500 ml のメタノール中に注ぐことによって沈殿させる。沈殿したポリマーを濾過し、そして50 / 100 mbar で60 時間乾燥させて、黄色い粉末としての表題のポリマー 1.72 g が得られる。

【0134】

実施例 12 (Cmpd 12) (実施例 13 および 14 のための出発化合物) : N - プロパ - 2 - イニル - 2 - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - 4 - イル) - アセトアミド - N - オキシル

【化 17】



10

【0135】

プロパルギルアミン (0.56 g、0.01 mol) と、ジシクロヘキシルカルボジイミド (2.06 g、0.01 mol) と、4 - ジメチルアミノピリジン (30 mg) とを25 ml のジクロロメタン中に溶かした溶液に、(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - 4 - イル) - 酢酸 - N - オキシル (2.14 g、0.01 mol、Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya 1983, (8), 1833 - 9 内に記載される通りに調製) を添加する。該混合物を室温で2 時間攪拌し、沈殿したジシクロヘキシルウレアをその後、濾し取り、その濾過液を蒸発させ、そしてその残りをアセトニトリルから再結晶化させて、融点 142 ~ 144 の赤い結晶としての表題の化合物 1.88 g が得られる。質量分析: $C_{14}H_{23}N_2O_2$ (251.35) について、 $M^+ = 251$ であることが判明した。

20

【0136】

実施例 13 (Cmpd 13) : Cmpd 3 と Cmpd 12 とのランダムコポリマー
1 - プロパルギル - 3, 3, 5, 5 - テトラメチル - ピペラジン - 2, 6 - ジオン - 4 - N - オキシル (cmpd 3) (1.005 g、4.5 mmol) と、N - プロパ - 2 - イニル - 2 - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - 4 - イル) - アセトアミド - N - オキシル (cmpd 12) (0.126 g、0.5 mmol) とを乾燥ジメチルホルムアミド (10 ml) 中に溶かした溶液から、アルゴンのパージによって酸素を除去する。その後、Rh (ノルボルナジエン) BPh_4 触媒 (0.0257 g、0.05 mmol、Inorg. Chem. 1970, 9, 2339 に従って調製) を、勢いよく攪拌されている溶液へ一度に添加し、その後、それを室温で74 時間攪拌する。その後、該混合物を水 (100 ml) で希釈し、その沈殿物を濾し取り、そしてメタノール (50 ml) 中で再分散させる。該懸濁液を1 時間攪拌し、その後、固体を濾過し、そして乾燥させて、表題のコポリマー 1.06 g が得られる。GPC (THF、ポリスチレン校正) : $M_n = 28926$ 、 $M_w = 62692$ 。

30

40

【0137】

実施例 14 (化合物 14) : 化合物 3 と化合物 12 との架橋ランダムコポリマー
1 - プロパルギル - 3, 3, 5, 5 - テトラメチル - ピペラジン - 2, 6 - ジオン - 4 - N - オキシル (cmpd 3) (0.893 g、4 mmol) と、N - プロパ - 2 - イニル - 2 - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - 4 - イル) - アセトアミド - N - オキシル (cmpd 12) (0.251 g、1 mmol) と、N, N' - ジプロパルギルオキサリルアミド (0.041 g、0.25 mmol) とを乾燥ジメチルホルムアミド (10 ml) 中に溶かした溶液から、アルゴンのパージによって酸素を除去する。その後

50

、Rh(ノルボルナジエン)BPh₄触媒(0.0257g、0.05mmol、Inorg. Chem. 1970, 9, 2339に従って調製)を、勢いよく攪拌されている溶液へ一度に添加し、その後、それを室温で70時間攪拌する。その後、該混合物を水(100ml)で希釈し、その沈殿物を濾し取り、そしてメタノール(50ml)中に再分散させる。該懸濁液を1時間攪拌し、その後、固体を濾過し、そして乾燥させて、THF中で不溶の表題のコポリマー0.7gが得られる。

【0138】

B) 適用の実施例

実施例101~109:サイクリックボルタンメトリ

サイクリックボルタンメトリ(CV)を、作用電極、対向電極および参照電極を有する3つの電極のガラスセル、およびコンピュータ制御のポテンシostatを使用して、線形の電位掃引を適用して実施する(例えば、B. Schoellhorn et al., New Journal of Chemistry, 2006, 30, 430-434; CAN 144: 441363参照)。使用された化合物ごとに多重CV-スキャンを記録し、そしてピーク電位の平均値をとる。

10

【0139】

CV-実験条件

ポテンシostat: VersaStat II (EG&G Instruments)、0.1M Bu₄NBF₄、2.7E-3M ニトロキシド、MeCN、Ptディスクd=5mm(作用電極)、Ptワイヤ(対向電極)、Ag/AgCl/NaCl 飽和(sat'd)(参照電極; +0.194V vs. NHE)、掃引0~2.0V、0.1V/秒、25。

20

【0140】

ニトロキシド-オキソアンモニウム対の式量酸化還元電位E₀をアノードおよびカソードのピークの平均として計算する。

【0141】

選択された化合物のサイクリックボルタンモグラムの表2に示す。

【0142】

【表 2】

表2：いくつかの実施例のサイクリックボルタンモグラムおよび式量酸化還元電位 E_0 [V]. $E_0(\text{TEMPO}) = 0.695 \text{ V}$	
実施例 101: Cmpd 1 $E_0 = 1.142$	図1に示されるサイクリックボルタンモグラム
実施例 102: Cmpd 2 $E_0 = 1.231$	図2に示されるサイクリックボルタンモグラム
実施例 103: Cmpd 3 $E_0 = 1.199$	図3に示されるサイクリックボルタンモグラム
実施例 104: Cmpd 4 の可逆性 CV $E_0 = 0.931$	図4に示されるサイクリックボルタンモグラム
実施例 105: Cmpd 5 の可逆性 CV $E_0 = 0.992$	図5に示されるサイクリックボルタンモグラム
実施例 106: Cmpd 6 の可逆性 CV $E_0 = 0.969$	図6に示されるサイクリックボルタンモグラム
実施例 107: Cmpd. 7 の可逆性 CV $E_0 = 0.871$	図7に示されるサイクリックボルタンモグラム
実施例 108: Cmpd. 8 $E_0 = 1.099$	図8に示されるサイクリックボルタンモグラム
実施例 109: Cmpd. 9 $E_0 = 1.188$	図9に示されるサイクリックボルタンモグラム

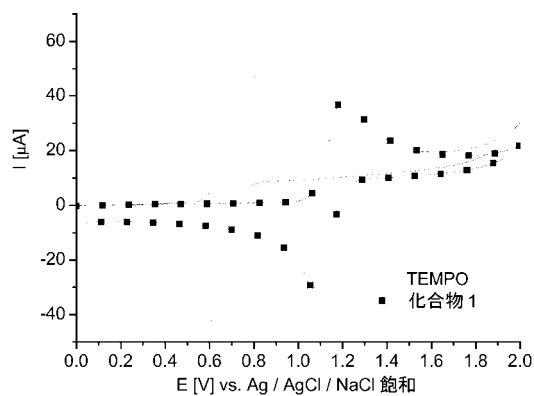
【 0 1 4 3 】

実施例 1 1 0： 電池における化合物 1 0

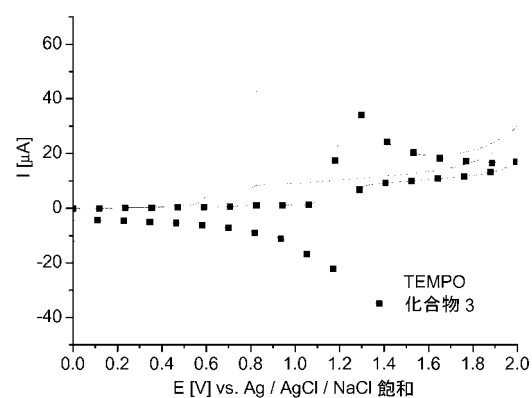
4 部の c m p d 1 0 (0 . 2 m o l % の R h (ノルボルナジエン) B P h ₄ 触媒を用いて調製) を、 5 部の気相成長カーボン繊維および 1 部のポリ (テトラフルオロエチレン) 結合剤と、完全に混合する。該混合物をロールプレスによって薄い電極に成形し、そこから直径 1 2 m m のカソードを打ち抜く。その後、リチウム金属アノードと、 1 M の L i P F ₄ を含有するエチレンカーボネート - ジエチルカーボネート (3 / 7 v / v) 電解質と、セパレータとからなるコイン型電池を組み立てる。その後、該電池を、電池の起電力

が 4.15 V に達するまで 0.65 mA の充電電流で充電する。その後、該電池を、電池の起電力が 3.7 V に達するまで 0.65 mA の放電電流で放電する。1 g の化合物 10 あたり輸送された電荷は 114 mAh であり、それは compound 10 の理論容量 (120 mAh / g) の 95 % に相当する。

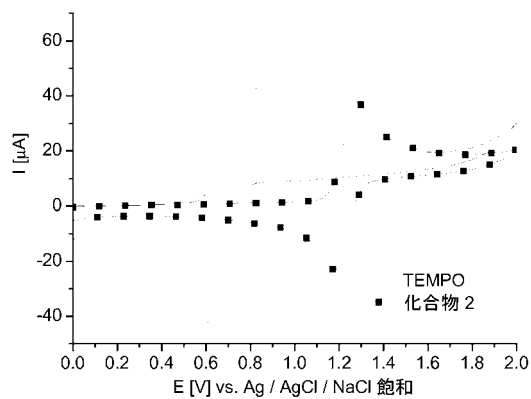
【 図 1 】



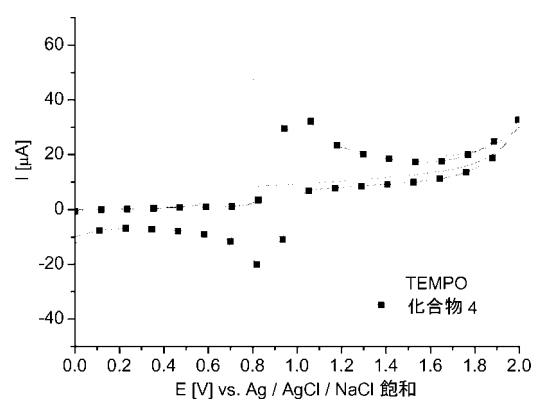
【 図 3 】



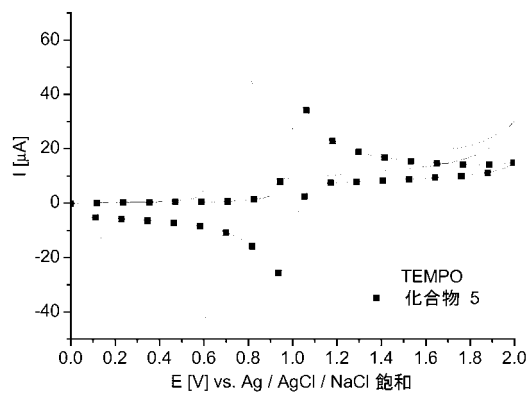
【 図 2 】



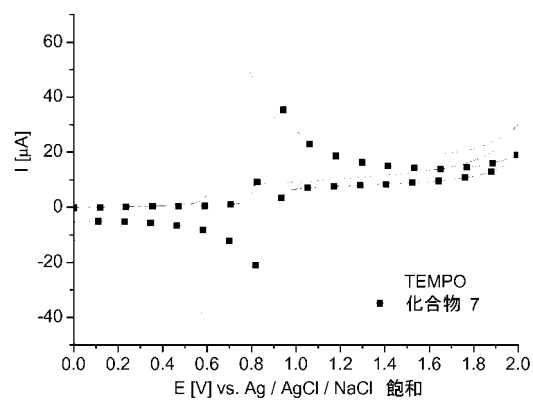
【 図 4 】



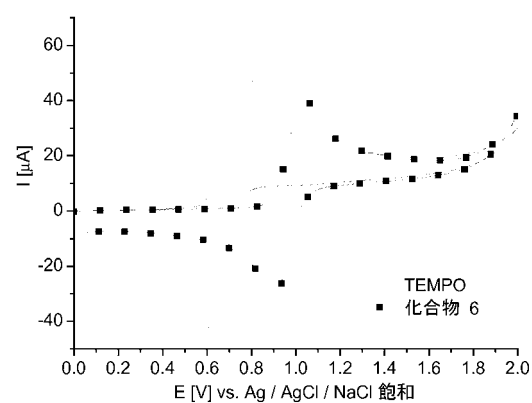
【 図 5 】



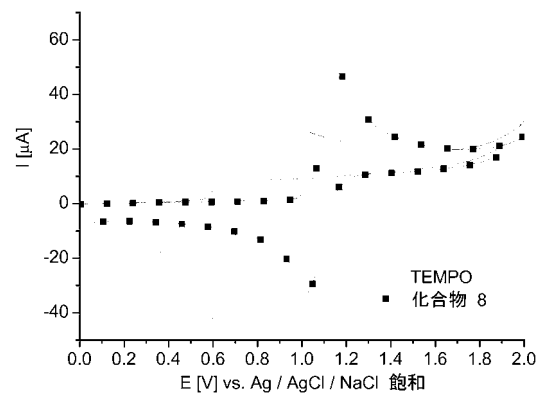
【 図 7 】



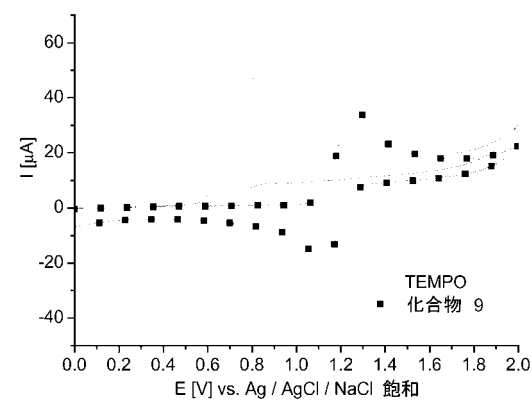
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 9 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2008/057138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/60 H01M10/40 H01M4/02		
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) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P	WO 2007/107468 A (CIBA SC HOLDING AG [CH]; NESVADBA PETER [CH]; BUGNON LUCIENNE [CH]) 27 September 2007 (2007-09-27) * see claim 1, formula I(c), claims * the whole document	1-11
X	EP 1 128 453 A2 (NIPPON ELECTRIC CO [JP]) 29 August 2001 (2001-08-29) cited in the application * overlap, selection; see claims * the whole document	1-11
X	EP 1 381 100 A1 (NIPPON ELECTRIC CO [JP]) 14 January 2004 (2004-01-14) * overlap, selection; see claims * the whole document	1-10
-/--		
☒ 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 'd' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 July 2008		Date of mailing of the international search report 06/08/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Stellmach, Joachim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/EP2008/057138

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004 200059 A (NIPPON ELECTRIC CO) 15 July 2004 (2004-07-15)	9-11
Y	* see claims * the whole document	1-8
X	US 2003/044681 A1 (MORIOKA YUKIKO [JP] ET AL) 6 March 2003 (2003-03-06) * see formula (1), claims * the whole document	1-11
X	NISHIDE ET AL: "Organic radical battery: nitroxide polymers as a cathode-active material" ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 50, no. 2-3, 30 November 2004 (2004-11-30), pages 827-831; XP005148040 ISSN: 0013-4686 cited in the application * see p.828/9, schemes 1,2, * the whole document	1-11
X	NAKAHARA K ET AL: "Rechargeable batteries with organic radical cathodes" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, NL, vol. 359, 2002, pages 351-354, XP002287535 ISSN: 0009-2614 * see p.353 * the whole document	1-11
X	WO 01/12614 A (BASF AG [DE]; BRINKMANN RENGEL SUSANNE [DE]; HAREMZA SYLKE [DE]; SUTOR) 22 February 2001 (2001-02-22)	9-11
Y	* see formula (I), claims * the whole document	1-8
X	WO 01/92228 A (CIBA SC HOLDING AG [CH]; HAFNER ANDREAS [CH]; KIRNER HANS JUERG [CH];) 6 December 2001 (2001-12-06)	9-11
Y	* see claim 13, formula (XV) * the whole document	1-8
X	WO 02/058844 A (CIBA SC HOLDING AG [CH]; CIBA SPEC CHEM SPA [IT]; ZEDDA ALESSANDRO [CH]) 1 August 2002 (2002-08-01) * see p.6, prep.ex. 1, claims * the whole document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/057138

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007107468	A	27-09-2007	NONE	
EP 1128453	A2	29-08-2001	CA 2337590 A1 CN 1310485 A DE 60123145 T2 JP 3687736 B2 JP 2002151084 A KR 20010085578 A TW 531917 B US 2003096165 A1	25-08-2001 29-08-2001 13-09-2007 24-08-2005 24-05-2002 07-09-2001 11-05-2003 22-05-2003
EP 1381100	A1	14-01-2004	CN 1500293 A DE 60222109 T2 WO 02082570 A1 JP 2002304996 A US 2004115529 A1	26-05-2004 21-05-2008 17-10-2002 18-10-2002 17-06-2004
JP 2004200059	A	15-07-2004	JP 4078542 B2	23-04-2008
US 2003044681	A1	06-03-2003	JP 2003022809 A KR 20030007025 A	24-01-2003 23-01-2003
WO 0112614	A	22-02-2001	DE 19939031 A1 EP 1204648 A1 US 6639033 B1	22-02-2001 15-05-2002 28-10-2003
WO 0192228	A	06-12-2001	AU 6745201 A CA 2407866 A1 CN 1430605 A CZ 20024133 A3 JP 2003535080 T SK 18112002 A3 TW 572896 B US 2003171461 A1	11-12-2001 06-12-2001 16-07-2003 16-04-2003 25-11-2003 03-06-2003 21-01-2004 11-09-2003
WO 02058844	A	01-08-2002	AT 274374 T CA 2429490 A1 DE 60201069 D1 DE 60201069 T2 JP 2004524296 T US 2004063932 A1	15-09-2004 01-08-2002 30-09-2004 01-09-2005 12-08-2004 01-04-2004

フロントページの続き

(51) Int. Cl.			F I			テーマコード (参考)
H 0 1 M	4/38	(2006.01)	H 0 1 M	4/38		Z
H 0 1 M	4/36	(2006.01)	H 0 1 M	4/36		E
H 0 1 G	9/058	(2006.01)	H 0 1 G	9/00	3 0 1 A	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74) 代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74) 代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74) 代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(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

(72) 発明者 ペーター ネスファドバ

スイス国 マーリー ルート デ プラレッテ 8 3 アー

(72) 発明者 リュシエンヌ ブニオン フォルガー

スイス国 プフェフィンゲン シュタイングルーベンヴェーク 1 2

(72) 発明者 トビアス ヒンターマン

スイス国 テルヴィル レームグルーベンヴェーク 1 2

F ターム(参考) 5E078 AA01 AB07 BA30

5H050 AA07 AA08 BA15 BA16 BA17 CA01 CA02 CA05 CA07 CA08

CA09 CA11 CA19 CA29 CB07 CB08 CB12 CB20 EA08 EA24

HA02