

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-294020

(P2005-294020A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | F I        | テーマコード (参考) |
|----------------------------|------------|-------------|
| HO1B 1/06                  | HO1B 1/06  | 4J034       |
| CO8G 18/64                 | CO8G 18/64 | 5G301       |
| // HO1M 10/40              | HO1M 10/40 | 5H029       |
| HO1M 14/00                 | HO1M 14/00 | 5H032       |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

|           |                              |          |   |
|-----------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2004-107065 (P2004-107065) | (71) 出願人 | 000180287<br>エスケー化研株式会社<br>大阪府茨木市南清水町4番5号   |
| (22) 出願日  | 平成16年3月31日(2004.3.31)        | (72) 発明者 | 尾上 誠一<br>大阪府茨木市清水1丁目25番10号 エ<br>スケー化研株式会社研究所内   |
|           |                              | Fターム(参考) | 4J034 DA01 DB03 DB07 EA08 HA01<br>HA06 HA07 HC03 HC12 JA03<br>JA14 MA01 QB13 QB16 QC03<br>QC08 RA14<br>5G301 CA30 CD01<br>5H029 AJ12 AJ15 AK00 AL00 AM16<br>CJ08 CJ11 DJ09 EJ12<br>5H032 AA06 CC17 EE16 |

(54) 【発明の名称】 固体電解質

(57) 【要約】

【課題】本発明は、第1に、電解質の液漏れがほとんど生じず、優れた電気伝導度を有する固体電解質を提供する。さらに第2に、簡便に短時間で製造でき、かつ、電解質の液漏れがほとんど生じず、優れた電気伝導度を有する固体電解質を提供する。

【解決手段】本発明の固体電解質は、反応性官能基含有化合物(a)と、(a)成分の反応性官能基と反応可能な官能基を有する化合物(b)が反応して得られる3次元架橋構造(i)に、電解質(i i)が担持されてなることを特徴とする。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

反応性官能基含有化合物 ( a ) と、 ( a ) 成分の反応性官能基と反応可能な官能基を有する化合物 ( b ) が反応して得られる 3 次元架橋構造 ( i ) に、電解質 ( i i ) が担持されてなる固体電解質。

## 【請求項 2】

反応性官能基含有化合物 ( a )、 ( a ) 成分の反応性官能基と反応可能な官能基を有する化合物 ( b ) 及び電解質 ( i i ) を均一になるように混合し、 ( a ) 成分と ( b ) 成分を反応させることにより得られる固体電解質。

## 【請求項 3】

反応性官能基含有化合物 ( a ) がヒドロキシル基を有するセルロース及び / またはその誘導体、 ( a ) 成分の反応性官能基と反応可能な官能基を有する化合物 ( b ) がイソシアネート基を含有する化合物、であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の固体電解質。

10

## 【請求項 4】

電解質 ( i i ) の含有量が、固体電解質中に 40 重量 % 以上であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の固体電解質。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、固体電解質に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

電解質とは、イオンが移動し電気を流す物質のことで、特に、電解質溶媒を用いた液体電解質は、電池等には欠かせないものとなっている。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

例えば、液体電解質を電池等に用いる場合、液漏れ等を防ぐため、通常ラミネートして用いることが多い。しかしながら、長期間の使用や加熱により、電解質溶媒が蒸発したり、ラミネート部位から液漏れが生じる場合があった。また、ラミネート材料として、金属材料等を用いる場合は、電池自体の重量が重くなり、電池形状に自由度を持たせることが困難な場合があった。

30

## 【0004】

このような問題を解決するため、最近では、電解質の固体化、つまり固体電解質の研究が頻繁になされるようになってきた。

## 【0005】

例えば、特許文献 1 では、高分子マトリックス中に酸化還元系電解質を含浸させ高分子電解質を作製している。しかしながら、特許文献 1 の方法では、予め高分子マトリックスを作製し、その後、酸化還元系電解質を含浸させているため、製造には少なくとも 2 段階の工程が必要であるため、工業的に有利とはいえない。また、酸化還元系電解質を高分子マトリックス中に十分含浸させるためには、非常に長い時間が必要である。

40

## 【0006】

## 【特許文献 1】特開 2001 - 28276 号公報

## 【0007】

上述の課題に対し、本発明は、第 1 に、電解質の液漏れがほとんど生じず、優れた電気伝導度を有する固体電解質を提供すること目的とするものである。さらに第 2 に、簡便に短時間で製造でき、かつ、電解質の液漏れがほとんど生じず、優れた電気伝導度を有する

50

固体電解質を提供すること目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上述の課題を解決するため、本発明者は鋭意検討の結果、下記の特徴を有する固体電解質に想到し、本発明の完成に至った。

1. 反応性官能基含有化合物(a)と、(a)成分の反応性官能基と反応可能な官能基を有する化合物(b)が反応して得られる3次元架橋構造(i)に、電解質(ii)が担持されてなる固体電解質。

2. 反応性官能基含有化合物(a)、(a)成分の反応性官能基と反応可能な官能基を有する化合物(b)及び電解質(ii)を均一になるように混合し、(a)成分と(b)成分を反応させることにより得られる固体電解質。

3. 反応性官能基含有化合物(a)がヒドロキシル基を有するセルロース及び/またはその誘導体、(a)成分の反応性官能基と反応可能な官能基を有する化合物(b)がイソシアネート基を含有する化合物、であることを特徴とする1.または2.に記載の固体電解質。

4. 電解質(ii)の含有量が、固体電解質中に40重量%以上であることを特徴とする1.から3.のいずれかに記載の固体電解質。

【発明の効果】

【0009】

本発明の固体電解質は、電解質の液漏れがほとんど生じず、優れた電気伝導度を有する。さらに、簡便に短時間で製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明をその実施するための最良の形態に基づき詳細に説明する。

【0011】

本発明の固体電解質は、反応性官能基含有化合物(以下、「(a)成分」ともいう。)と、(a)成分の反応性官能基と反応可能な官能基を有する化合物(以下、「(b)成分」ともいう。)が反応して得られる3次元架橋構造(i)に、電解質(ii)が担持されてなることを特徴とする。

【0012】

本発明における電解質(ii)は、例えば、ハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物及びハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体等の金属酸化還元系電解質、アルキルチオール-アルキルジスルフィド、ピオロゲン色素、ヒドロキノン-キノン等の芳香族酸化還元系電解質などを挙げることができるが、ハロゲン酸化還元系電解質が好ましい。

【0013】

ハロゲン化合物-ハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質におけるハロゲン分子としては、例えばヨウ素分子や臭素分子等があげられ、特にヨウ素分子が好ましい。また、ハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物としては、例えばヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化カルシウム等のハロゲン化金属塩あるいはテトラアルキルアンモニウムヨード、ピリジニウムヨードなどのハロゲンの有機4級アンモニウム塩等があげられるが、ヨウ素イオンを対イオンとする塩類化合物が好ましい。

【0014】

ハロゲン酸化還元系電解質全体に対するハロゲン分子の割合は、0.01モル%~99モル%で、好ましくは0.1モル%~90モル%とすればよい。

【0015】

本発明における電解質(ii)は、特に、非水系溶媒に混合して用いることが好ましい。このような非水系溶媒は、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートな

10

20

30

40

50

どの環状カーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、アセトニトリル、プロピオン酸メチル、およびプロピオン酸エチル等が挙げられる。さらに、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタンなどの鎖状エーテル等を用いることができる。こうした非水系溶媒は、単独でまたは2種以上の混合物として用いることができる。

#### 【0016】

本発明における電解質(i i)は、非水系溶媒の他に、本発明の効果を阻害しなければ、各種添加剤を混合して用いることもできる。例えば、t-ブチルピリジン、メチルフラン、ベンゼン、塩化エチルトリメチルアンモニウム、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、各種クラウンエーテル等を添加することで、固体電解質の電極特性を向上させることが可能である。また、表面可塑剤、分散剤、界面活性剤等を添加しても、これらの特性を向上させることができる。

10

#### 【0017】

本発明では、反応性官能基含有化合物(a)と、(a)成分の反応性官能基と反応可能な官能基を有する化合物(b)が反応して3次元架橋構造(i)を形成する。

このような、(a)成分と(b)成分における、反応性官能基の組み合わせとしては、ヒドロキシル基とイソシアネート基、ヒドロキシル基とカルボキシル基、ヒドロキシル基とイミド基、ヒドロキシル基とアルデヒド基、エポキシ基とアミノ基、エポキシ基とカルボキシル基、カルボキシル基とカルボジイミド基、カルボキシル基とオキサゾリン基、カルボニル基とヒドラジド基、カルボキシル基とアジリジン基等が挙げられる。本発明では、特に、ヒドロキシル基とイソシアネート基、ヒドロキシル基とカルボキシル基、エポキシ基とアミノ基の組み合わせが好ましい。

20

#### 【0018】

ヒドロキシル基を含有する化合物としては、例えば、  
ヒドロキシル基含有単量体；

多価アルコール；

ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリテトラメチレングリコールポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシプロピレンエチレンポリオール、エポキシポリオール、アルキドポリオール、フッ素含有ポリオール、ケイ素含有系ポリオール等のポリオール；

30

セルロース及び/またはその誘導体、アミロース等の多糖類；  
等が挙げられる。

#### 【0019】

本発明では、特に、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリオレフィンポリオール、セルロース及びその誘導体から選ばれる1種以上を用いることが好ましく、このようなヒドロキシル基を含有する化合物を用いることにより、緻密な3次元架橋構造(i)を形成するとともに、ヒドロキシル基と反応可能な官能基を有する化合物や電解質(i i)との相溶性が良好で、固体電解質からの電解質(i i)の漏れを抑制しやすい点で、好適に使用することができる。本発明では、特に、セルロース及びその誘導体が好ましく、緻密な3次元架橋構造(i)を形成しやすく、電解質(i i)の漏れを抑制しやすい。

40

#### 【0020】

具体的に、ヒドロキシル基含有単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸-4-ヒドロキシブチル、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

50

## 【0021】

多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,3-テトラメチレンジオール、1,4-テトラメチレンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,3-テトラメチレンジオール、2-メチル-1,3-トリメチレンジオール、1,5-ペンタメチレンジオール、トリメチルペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサメチレンジオール、3-メチル-1,5-ペンタメチレンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタメチレンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、メタキシレングリコール、パラキシレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、シクロヘキサジオール類(1,4-シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等)、ビスフェノール類(ビスフェノールAなど)、糖アルコール類(キシリトールやソルビトールなど)、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、2-メチロールプロパンジオール、エトキシ化トリメチロールプロパン等が挙げられる。

10

## 【0022】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、多価アルコールと多価カルボン酸との縮合重合体；環状エステル(ラクトン)の開環重合体；多価アルコール、多価カルボン酸及び環状エステルの3種類の成分による反応物等が挙げられる。

20

## 【0023】

多価カルボン酸としては、例えば、マロン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；

1,4-シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；

テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸等の芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。

30

## 【0024】

環状エステルの開環重合体において、環状エステルとしては、例えば、プロピオラクトン、 $\epsilon$ -メチル- $\epsilon$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等が挙げられる。

3種類の成分による反応物において、多価アルコール、多価カルボン酸、環状エステルとしては、前記例示のものなどを用いることができる。

## 【0025】

本発明では、ポリエステルポリオールとして、特に、多価アルコールと多価カルボン酸との縮合重合体が好ましく、例えば、多価アルコールとして、2,4-ジエチル-1,5-ペンタメチレンジオール、3-メチル-1,5-ペンタメチレンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール等、多価カルボン酸として、アジピン酸等を用いることが好ましい。

40

ポリエステルポリオールの製造方法は、常法により行うことができ、必要に応じ、公知の硬化剤、硬化触媒等を用いてもよい。

## 【0026】

アクリルポリオールとしては、例えば、一分子中に1個以上のヒドロキシル基を有するアクリル単量体を単独重合または共重合させる、または共重合可能な他の単量体を共重合させることによって得ることができる。

## 【0027】

一分子中に1個以上のヒドロキシル基を有するアクリル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシメチ

50

ル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸-4-ヒドロキシブチル等の(メタ)アクリル酸エステル類  
グリセリンやトリメチロールプロパン等のトリオール(メタ)アクリル酸モノエステル類；

上記(メタ)アクリル酸エステル類とポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルポリオール類とのモノエーテル類；

(メタ)アクリル酸グリシジルと酢酸、プロピオン酸、p-tert-ブチル安息香酸等の一塩基酸との付加物；

上記(メタ)アクリル酸エステル類と、-カプロラクタム、-バレロラクトン等のラクトン類の開環重合により得られる付加物；

等が挙げられ、これらを単独重合または共重合することにより得ることができる。

【0028】

また、共重合可能な他の単量体としては、

(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、イソクロトン酸、サリチル酸、けい皮酸等のカルボキシル基含有単量体；

【0029】

(メタ)アクリル酸アミノメチル、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピル、(メタ)アクリル酸アミノブチル、ブチルビニルベンジルアミン、ビニルフェニルアミン、p-アミノスチレン、(メタ)アクリル酸-N-メチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸-N-t-ブチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸-N,N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸-N,N-ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸-N,N-ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸-N,N-ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸-N,N-ジエチルアミノプロピル、N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]ピペリジン、N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]ピロリジン、N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]モルホリン、4-[N,N-ジメチルアミノ]スチレン、4-[N,N-ジエチルアミノ]スチレン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のアミノ基含有単量体；

【0030】

(メタ)アクリル酸グリシジル、ジグリシジルフマレート、(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシル、3,4-エポキシビニルシクロヘキサン、アリルグリシジルーエーテル、(メタ)アクリル酸--カプロラクトン変性グリシジル、(メタ)アクリル酸--メチルグリシジル等のエポキシ基含有単量体；

【0031】

(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N-モノアルキル(メタ)アクリルアミド、N-イソプトキシメチルアクリルアミド、N,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル](メタ)アクリルアミド、ビニルアミド等のアミド基含有単量体；

【0032】

(メタ)アクリル酸トリメトキシシリルプロピル、(メタ)アクリル酸トリエトキシシリルプロピル等のアルコキシシリル基含有単量体；

ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、-(メタ)アクリロプロピルトリメトキシシラン等の加水分解性シリル基含有単量体；

アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル基含有単量体；

N-メチロール(メタ)アクリルアミド等のメチロール基含有単量体；

ビニルオキサゾリン、2-プロペニル2-オキサゾリン等のオキサゾリン基含有単量体

【0033】

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)ア

クリル酸 - t - ブチル、(メタ)アクリル酸 - s e c - ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸 - n - ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸 n - アミル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸オキチル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ドデセニル、(メタ)アクリル酸オタタデシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 - 4 - t e r t - ブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸 - 2 - フェニルエチル、(メタ)アクリル酸 - 2 - メトキシエチル、(メタ)アクリル酸 - 4 - メトキシブチル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体；

10

## 【0034】

フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン系単量体；

スチレン、2 - メチルスチレン、ビニルトルエン、t - ブチルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル系単量体；

エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、酢酸ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、シリコンマクロマー等のその他の単量体；

等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

## 【0035】

重合方法としては、特に限定されず、公知の塊状重合、懸濁重合、溶液重合、分散重合、乳化重合、酸化還元重合等を用いればよく、必要に応じ、開始剤、連鎖移動剤等またはその他の添加剤等を加えてもよい。例えば、上記のモノマー成分を、公知の過酸化剤やアゾ化合物などのラジカル重合開始剤の存在下で溶液重合することによって得ることができる。

20

## 【0036】

ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、多価アルコールとホスゲンとの反応物；環状炭酸エステル(アルキレンカーボネート等)の開環重合物が挙げられる。

## 【0037】

環状炭酸エステルの開環重合物において、アルキレンカーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、テトラメチレンカーボネート、ヘキサメチレンカーボネート等が挙げられる。

30

## 【0038】

なお、ポリカーボネートポリオールは、分子内にカーボネート結合を有し、末端がヒドロキシル基である化合物であればよく、カーボネート結合とともにエステル結合を有していてもよい。

## 【0039】

ポリオレフィンポリオールとしては、オレフィンを重合体又は共重合体の骨格(又は主鎖)の成分とし且つ分子内に(特に末端に)ヒドロキシル基を少なくとも2つ有するポリオールであって、数平均分子量が500以上のものを用いることができる。前記オレフィンとしては、末端に炭素 - 炭素二重結合を有するオレフィン(例えば、エチレン、プロピレン等の - オレフィンなど)であってもよく、また末端以外の部位に炭素 - 炭素二重結合を有するオレフィン(例えば、イソブテンなど)であってもよく、さらにはジエン(例えば、ブタジエン、イソブレンなど)であってもよい

40

## 【0040】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等のポリアルキレングリコールの他、エチレンオキシド - プロピレンオキシド共重合体などの単量体成分として複数のアルキレンオキシドを含む(アルキレンオキサイド - 他のアルキレンオキサイド)共重合体等

50

が挙げられる。

【0041】

このようなポリオールの水酸基価は、特に限定されないが、20～150 KOH mg / g (好ましくは30～120 KOH mg / g、さらに好ましくは40～80 KOH mg / g)程度とすればよい。

【0042】

また、ポリオールの分子量は、特に限定されないが、500～10000であることが望ましく、さらには1000～4000であることが望ましい。このような分子量であれば、イソシアネート基を含有する化合物やカルボキシル基を含有する化合物等との組み合わせにより、電解質(ii)の漏れを抑制できる3次元架橋構造(i)を得ることができる。分子量が小さすぎる場合は、電解質が漏れ易くなる恐れがある。分子量が大きすぎる場合は、電解質を十分に保持できなくなる恐れがある。

10

【0043】

セルロース及び/またはその誘導体としては、セルロース、酢酸セルロース、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース等のセルロースアセテート、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレート、硝酸セルロース等のセルロースエステル類、エチルセルロース、ベンジルセルロース、シアノエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロースエーテル類等が挙げられる。

20

【0044】

セルロース及び/またはその誘導体は、ヒドロキシル基を有するものであるが、ヒドロキシル基の一部をアルコキシル基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)等により、置換されたものが好ましい。

具体的には、置換度が、1.3～2.8、さらには1.8～2.7、さらには2.2～2.6であることが好ましい。なお、置換度とは、セルロースを構成するグリコースユニット中に存在する3つのヒドロキシル基が、アルコキシル基等で置換された割合を意味し、100%置換された場合で置換度は3となる。

置換度をこのような範囲で制御することにより、ヒドロキシル基と反応可能な官能基を有する化合物や電解質(ii)との相互作用を向上させることができ、3次元架橋構造(i)内に、電解質(ii)を長期に亘り保持することができる。

30

置換度が、1.3より小さい場合は、ヒドロキシル基と反応可能な官能基を有する化合物や電解質(ii)との相互作用が低下する場合があります。また、2.8より大きい場合は、セルロース中のヒドロキシル基が減少し、十分な強度を有する3次元架橋構造(i)が得られない場合がある。

【0045】

セルロース及び/またはその誘導体の分子量は、特に限定されないが、500～30000であることが望ましく、さらには1000～20000であることが望ましい。このような分子量であれば、電解質(ii)の漏れを最も抑制できる3次元架橋構造(i)を得ることができる。分子量が小さすぎる場合は、電解質(ii)が漏れ易くなる恐れがある。分子量が大きすぎる場合は、電解質(ii)を十分に保持できなくなる恐れがある。

40

【0046】

イソシアネート基を含有する化合物としては、例えば、1,3-トリメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,3-ペンタメチレンジイソシアネート、1,5-ペンタメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、2-メチル-1,5-ペンタメチレンジイソシアネート、3-メチル-1,5-ペンタメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサメチレンジイソシア

50

ネート、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6 - ジイソシアネートメチルカプロエート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；

【0047】

1, 3 - シクロペンタンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキサンジイソシアネート、3 - イソシアネートメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4' - メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル - 2, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、メチル - 2, 6 - シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3 - ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ノルボルナンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；

10

【0048】

m - フェニレンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネート(TDI)、2, 6 - トリレンジイソシアネート(TDI)、ナフチレン - 1, 4 - ジイソシアネート、ナフチレン - 1, 5 - ジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルエ - テルジイソシアネート、2 - ニトロジフェニル - 4, 4' - ジイソシアネート、2, 2' - ジフェニルプロパン - 4, 4' - ジイソシアネート、3, 3' - ジメチルジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルプロパンジイソシアネート、3, 3' - ジメトキシジフェニル - 4, 4' - ジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、テトラメチレンキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；

20

【0049】

1, 3 - キシリレンジイソシアネート(XDI)、1, 4 - キシリレンジイソシアネート(XDI)、 $\alpha$ ,  $\alpha'$  - ジイソシアネート - 1, 4 - ジエチルベンゼン、1, 3 - ビス(1 - イソシアネート - 1 - メチルエチル)ベンゼン、1, 4 - ビス(1 - イソシアネート - 1 - メチルエチル)ベンゼン、1, 3 - ビス( $\alpha$ ,  $\alpha'$  - ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼン等の芳香脂肪族ジイソシアネート；

30

等、及びこれらのイソシアネート基含有化合物をアロハネート化、ビウレット化、2量化(ウレチジオン)、3量化(イソシアヌレート)、アダクト化、カルボジイミド反応等によって誘導体化したもの、及びそれらの混合物、及びこれらのイソシアネート基を含有する化合物と上述した共重合可能な単量体との共重合体等が挙げられる。

【0050】

本発明では、特に、脂肪族ジイソシアネートを用いることが好ましく、特にHMDI及びその誘導体化したもの等が好ましい。

【0051】

カルボキシル基を含有する化合物としては、例えば、上述した多価カルボン酸やカルボキシル基含有単量体等、またはカルボキシル基含有単量体を単独重合または共重合させた重合体、あるいは共重合可能な他の単量体を共重合させた共重合体等が挙げられる。

40

共重合可能な他の単量体としては、上述したヒドロキシル基含有単量体、アミノ基含有単量体、エポキシ基含有単量体、アミド基含有単量体、アルコキシシリル基含有単量体、加水分解性シリル基含有単量体、ニトリル基含有単量体、メチロール基含有単量体、オキサゾリン基含有単量体、アクリル酸エステル系単量体、ハロゲン化ビニリデン系単量体、芳香族ビニル系単量体、その他の単量体等が挙げられる。

【0052】

エポキシ基を含有する化合物としては、例えば、ビスフェノールAとエピクロルヒドリン等の縮合反応により得られるエピ - ビス型のビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールAD型エポキシ化合物、ビスフェノール

50

S型エポキシ化合物が一般的に用いられ、また、これらに水添したエポキシ化合物、3, 4-エポキシビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘキセンモノエポキサイド脂環式エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールAノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ジアミノジフェニルメタン型エポキシ化合物、  
 -メチルエピクロ型エポキシ化合物、n-ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル型エポキシ化合物、ジグリシジルエーテル等のジグリシジルエーテル型エポキシ化合物、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-3, 4-エポキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-  
 -カプロラクトン変性グリシジル、(メタ)アクリル酸-  
 -メチルグリシジル等の  
 グリシジレステル型エポキシ化合物、ポリグリコールエーテル型エポキシ化合物、グリコールエーテル型エポキシ化合物、ウレタン結合を有するウレタン変性エポキシ化合物、アミン変性エポキシ化合物、フッ素化エポキシ化合物、ポリブタジエンあるいはアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムを含有するゴム変性エポキシ化合物、テトラプロモビスフェノールAのグリシジルエーテル等の難燃型エポキシ化合物、  
 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、  
 -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、  
 -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、  
 -(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、  
 -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シリコン化合物等が挙げられる。

10

20

#### 【0053】

エポキシ基を含有する化合物のエポキシ当量は、特に限定されないが、100g/eq以上400g/eq以下(好ましくは150g/eq以上350g/eq以下)のものが好ましく、これらのうち1種または2種以上用いることができる。

本発明では特に、100g/eq以上250g/eq未満(好ましくは120g/eq以上230g/eq以下、より好ましくは150g/eq以上200g/eq以下)のエポキシ基を含有する化合物と、エポキシ当量が250g/eq以上400g/eq以下(好ましくは280g/eq以上350g/eq以下)のエポキシ基を含有する化合物を併用することが好ましい。このような2種以上のエポキシ基を含有する化合物を含有することにより、優れた硬化性と可撓性の両立が可能となる。

さらに、本発明エポキシ樹脂は、1分子中に2つ以上のエポキシ基を有することが好ましい。2つ以上有することにより、硬化性と反応速度を向上させることができ、また、架橋密度を高くすることができ、得られる3次元架橋構造(i)の強度を高めることができる。

30

#### 【0054】

アミノ基を含有する化合物としては、

エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、メチルペンタメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、グアニジン、オレイルアミン等の脂肪族アミノ基含有化合物；

メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン、ピペリジン、N, N'-ジメチルピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ポリシクロヘキシルポリアミン、DBU等の脂環族アミノ基含有化合物；  
 メタフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族アミノ基含有化合物；

40

m-キシリレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の脂肪芳香族アミノ基含有化合物；

#### 【0055】

3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5

50

ウンデカン (ATU)、モルホリン、N-メチルモルホリン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン、ポリオキシエチレンジアミン等のエーテル結合を有するアミノ基含有化合物；

ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の水酸基及びアミノ基含有化合物；

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、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ドデシル無水コハク酸等の酸無水物類；

ダイマー酸にジエチレントリアミンやトリエチレンテトラミン等のポリアミンを反応させて得られるポリアミド、ダイマー酸以外のポリカルボン酸を使ったポリアミド等のポリアミドアミン類；

2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；

ポリオキシプロピレン系ジアミン、ポリオキシプロピレン系トリアミン等のポリオキシプロピレン系アミン類；

上記アミン類にエポキシ化合物を反応させて得られるエポキシ変性アミン、上記アミン類にホルマリン、フェノール類を反応させて得られるマンニツヒ変性アミン、マイケル付加変性アミン、ケチミン、アルジミンといった変性アミン類；2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールの2-エチルヘキサン酸塩等のアミン塩等が挙げられる。

#### 【0056】

(a)成分と(b)成分の組み合わせとして、本発明では、特に、ヒドロキシル基を含有する化合物とイソシアネート基を含有する化合物、エポキシ基を含有する化合物とアミノ基を含有する化合物等の組み合わせが好ましく、さらには、ヒドロキシル基を含有する化合物とイソシアネート基を含有する化合物の組み合わせが好ましい。このような、組み合わせでは、温和な条件下で架橋反応が進行しやすく、また、架橋密度等の調節も容易であるため好ましい。

さらに、ヒドロキシル基を含有する化合物として、セルロース及び/またはその誘導体であることが好ましい。特に、セルロース及び/またはその誘導体とイソシアネート基を含有する化合物の組み合わせでは、温和な条件下で架橋反応が進行しやすく、また、架橋密度等の調節も容易であるため好ましい。

#### 【0057】

また、(a)成分と(b)成分の混合比率は、特に限定されず、用途に合わせて適宜設定すればよい。

例えば、ヒドロキシル基を含有する化合物とイソシアネート基を含有する化合物を用いる場合は、NCO/OH比率で通常0.1~1.8、好ましくは0.2~1.5、さらに好ましくは0.3~1.3となる範囲内で設定すればよい。

このようなNCO/OH比率の範囲内であることにより、固体電解質の強度を強靱なものとすることができ、電解質(ii)の漏れのない均一な緻密な3次元架橋構造(i)を得ることができる。

NCO/OH比率が0.1より小さい場合は、架橋率が低くなり、電解質が固体化されない場合がある。また、硬化性、耐久性、強度等において十分な物性を確保することができない場合がある。NCO/OH比率が1.8よりも大きい場合は、未反応のイソシアネートが残存し、固体電解質の各種物性に悪影響を与え、固体電解質が変形しやすくなり、電解質が漏れやすくなる。

#### 【0058】

本発明では、粘性調整剤を電解質(ii)とともに混合することが好ましい。粘性調整剤は、主に、電解質(ii)の粘性を調整するもので、主に電解質(ii)の粘度を上昇させ、3次元架橋構造(i)内に電解質(ii)を担持し、より保持し続ける効果がある。そのため、高い電解質含有率を有しているにもかかわらず経時的に電解質が漏れることなく、優れた電気伝導度を維持することができる。

#### 【0059】

粘性調整剤としては、例えば、有機ベントナイト、アマイドワックス、エチルセルロースや硝酸セルロース等の疎水性セルロース、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレ

10

20

30

40

50

フィンが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。本発明では、特に、有機ベントナイトが好ましい。

【0060】

また、(a)成分と(b)成分の反応では、反応促進剤を用いて硬化反応を迅速に進めることもできる。

例えば、ヒドロキシル基を含有する化合物とイソシアネート基を含有する化合物の反応では、反応促進剤として、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、テトラメチルブタンジアミン、ジメチルアミノエタノール、ダイマージアミン、ダイマー酸ポリアミドアミン等のアミン類；

ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、錫オクテート等の錫カルボン酸塩類

；

ナフテン酸鉄、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸鉄、オクチル酸コバルト、オクチル酸マンガン、オクチル酸亜鉛等の金属カルボン酸塩類

；

ジブチルチンチオカルボキシレート、ジオクチルチンチオカルボキシレート、トリブチルメチルアンモニウムアセテート、トリオクチルメチルアンモニウムアセテート等のカルボキシレート類；

アルミニウムトリスアセチルアセテート等のアルミニウム化合物；

等が挙げられ、1種または2種以上を用いることができる。

【0061】

反応促進剤は、ヒドロキシル基を含有する化合物の固形分100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部の比率で混合する。反応促進剤が0.01重量部より少ない場合は、固体電解質の硬化性や強度が不十分となり、膨れが発生しやすくなる傾向がある。10重量部より多い場合は、耐候性、耐変色性等が低下する傾向となる。

【0062】

3次元架橋構造(i)を形成する成分として、上記成分の他に、顔料、骨材、可塑剤、防腐剤、防黴剤、防藻剤、消泡剤、発泡剤、レベリング剤、顔料分散剤、沈降防止剤、たれ防止剤、脱水剤、艶消し剤、難燃剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の添加剤を含有してもよい。

【0063】

本発明固体電解質の製造は、特に限定されることはないが、本発明では、特に、予め(a)成分、(b)成分、電解質(ii)、必要に応じ各種添加剤を混合し、(a)成分と(b)成分を反応させ、固体電解質を得る方法が好ましい。このような方法によれば、1工程で、短時間に、簡便に固体電解質を製造することができる。

具体的には、まず、(a)成分、(b)成分、電解質(ii)を均一に混合、即ち、(a)成分、(b)成分、電解質(ii)を相溶状態にする。次いで、(a)成分と(b)成分を反応させることにより、(a)成分と(b)成分からなる緻密に入り組んだ3次元架橋構造(i)が形成される。この過程では、相溶状態から非相溶状態の変化に伴うミクロ相分離が起こるものと思われる。

この3次元架橋構造(i)に電解質(ii)が担持された状態となり、固体電解質が形成される。

【0064】

このとき、反応温度は、系全体が相溶状態であれば特に限定されないが、電解質(ii)の融点以上であることが好ましい。具体的な反応温度は電解質(ii)の種類によって異なるが、通常20~100程度である。電解質(ii)の融点以上で反応させることにより、系全体が相溶状態になりやすく、優れた固体電解質が形成される。また、反応時間は通常0.5~10時間程度である。

【0065】

本発明固体電解質は、(a)成分と(b)成分からなる3次元架橋構造(i)が、緻密

10

20

30

40

50

に入り組んだ構造をとるため、多量の電解質 ( i i ) を担持することができる。具体的には、電解質含有率が、好ましくは 40 重量%以上、さらに好ましくは 50 重量%以上、より好ましくは 60 重量%以上、最も好ましくは 65 重量%以上とすることができる。このような高い電解質含有率は、( a ) 成分と ( b ) 成分の緻密な 3 次元架橋構造 ( i ) に加えて、( a ) 成分、( b ) 成分、電解質 ( i i ) の相互作用により達成されるものである。

よって、高い電解質含有率を有するため、電気伝導度が高く、かつ、高い電解質含有率を有しているにも関わらず経時的に電解質 ( i i ) が漏れることが無い。

【 0 0 6 6 】

さらに、( a ) 成分と ( b ) 成分の種類、混合比等を制御することによって、形成体の強度、柔軟性等を制御することができ、電解質 ( i i ) 成分の含有率を制御することができるため、様々な用途に適用することができる。

【実施例】

【 0 0 6 7 】

以下に実施例及び比較例をあげて本発明をより明らかにする。

【 0 0 6 8 】

(実施例 1)

表 1 に示すセルロース 80 重量部とイソシアネート 20 重量部をディゾルバーで混合し、さらに表 1 に示す電解質 A 400 重量部を混合した溶液を、アルミニウム板 ( 25 × 20 mm ) を 2 枚張り合わせた型枠 ( アルミニウム板の間隔 0 . 1 mm ) へ流し込み、温度 50 で 10 分間硬化させ固体電解質を得、試験体を作製した。

この固体電解質は、短時間で簡便に作製することができ、また、液漏れもなかった。

またこの試験体の両端 ( アルミニウム板とアルミニウム板 ) にテスター ( S K - 6 1 6 5、K a i s e 社製 ) を接続し、電気抵抗値の測定したところ、4 . 9 M であった。

【 0 0 6 9 】

【表 1】

|         | 詳 細   |
|---------|---|
| セルロース   | 粉末エチルセルロース (エトキシ基置換度 2 . 5、分子量 6000)                          |
| イソシアネート | HMD I 系ポリイソシアネート (イソシアヌレート型)、NCO% 17 . 0% (固形分 100%)          |
| 電解質 A   | ヨウ化リチウム (0 . 5 モル%) - ヨウ素 (0 . 5 モル%)<br>(溶媒: 3-メトキシプロピオニトリル) |
| 電解質 B   | ヨウ化リチウム (0 . 5 モル%) - ヨウ素 (0 . 5 モル%)<br>(溶媒: アセトニトリル)        |

【 0 0 7 0 】

(実施例 2)

表 1 に示すセルロース 80 重量部とイソシアネート 20 重量部をディゾルバーで混合し、さらに表 1 に示す電解質 A 900 重量部を混合した溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で、試験体を作製した。

この固体電解質は、短時間で簡便に作製することができ、また、液漏れもなかった。

またこの試験体の両端 ( アルミニウム板とアルミニウム板 ) にテスター ( S K - 6 1 6 5、K a i s e 社製 ) を接続し、電気抵抗値の測定したところ、3 . 5 M であった。

【 0 0 7 1 】

## (実施例 3)

表 1 に示すセルロース 80 重量部とイソシアネート 20 重量部をディゾルバーで混合し、さらに表 1 に示す電解質 B 400 重量部を混合した溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で、試験体を作製した。

この固体電解質は、短時間で簡便に作製することができ、また、液漏れもなかった。

またこの試験体の両端（アルミニウム板とアルミニウム板）にテスター（SK-6165、Kaisai 社製）を接続し、電気抵抗値の測定したところ、1.6 M であった。

## 【0072】

## (実施例 4)

表 1 に示すセルロース 80 重量部とイソシアネート 20 重量部をディゾルバーで混合し、さらに表 1 に示す電解質 A 60 重量部を混合した溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で、試験体を作製した。

この固体電解質は、短時間で簡便に作製することができ、また、液漏れもなかった。

またこの試験体の両端（アルミニウム板とアルミニウム板）にテスター（SK-6165、Kaisai 社製）を接続し、電気抵抗値の測定したところ、8 M であった。

## 【0073】

## (比較例 1)

表 1 に示す電解質 A を、アルミニウム板（25 × 20 mm）を 2 枚張り合わせた型枠（アルミニウム板の間隔 0.1 mm）へ流し込み、試験体を作製した。この試験体では、液漏れが生じた。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0074】

本発明の固体電解質は、化学反応及び金属メッキ等の反応溶媒、CCD（電荷結合素子）カメラ、コンデンサー、種々の電気化学電池に用いることができる。電池の中でも、非水二次電池（特に、リチウム電池）又は色素増感型太陽電池等に好適に用いられる。

10

20