

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年8月6日(06.08.2015)

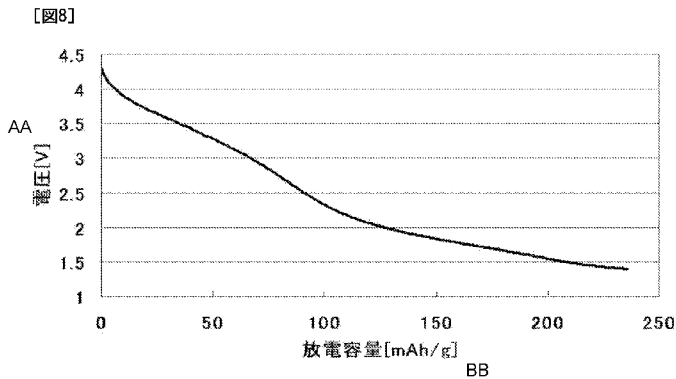
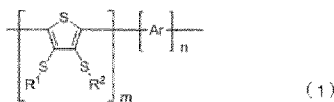


(10) 国際公開番号
WO 2015/115158 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/12 (2006.01) H01M 4/60 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/050575
 - (22) 国際出願日: 2015年1月13日(13.01.2015)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2014-013572 2014年1月28日(28.01.2014) JP
 - (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社リコー(RICOH COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1438555 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者; および
(71) 出願人(米国についてのみ): 野村 正宣(NOMURA, Masayoshi) [JP/JP]; 〒1438555 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 廣田 浩一(HIROTA, Koichi); 〒1510053 東京都渋谷区代々木1-24-10 TSビル 4階 山の手合同国際特許事務所 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: POLYTHIOPHENE DERIVATIVE, METHOD FOR PRODUCING SAME, POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERIES, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: ポリチオフェン誘導体、その製造方法、二次電池用正極活物質、及び二次電池



AA Voltage
BB Discharge capacity

(57) Abstract: A polythiophene derivative characterized by having a repeating unit represented by general formula (1). In general formula (1), R¹ and R² independently represent a group having 2 to 9 carbon atoms which is represented by the formula -(R³-S)_p-R⁴ (wherein R³ represents an alkylene group having 1 to 4 carbon atoms; R⁴ represents an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms or an aromatic group having 5 to 6 carbon atoms; and p represents an integer of 1 or 2); Ar represents a bivalent or monovalent aromatic ring moiety or an aromatic heterocyclic moiety each of which may have a substituent; m represents natural number of 2 or more; and n represents 0 or a natural number of 2 or more.

(57) 要約: 下記一般式(1)で表わされる繰り返し単位を持つことを特徴とするポリチオフェン誘導体。ただし、前記一般式(1)中、R¹、及びR²は、それぞれ独立して、-(R³-S)_p-R⁴(R³は、炭素数1~4のアルキレン基を表わし、R⁴は、炭素数1~6のアルキル基、及び炭素数5~6の芳香族基のいずれかを表わす。pは、1又は2の整数を表わす。)で表わされる炭素数2~9の基を表わす。Arは置換基を有していてもよい2価又は1価の芳香環部位又は芳香族複素環部位を表わす。mは2以上の自然数を表わし、nは0又は2以上の自然数を表わす。

WO 2015/115158 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリチオフェン誘導体、その製造方法、二次電池用正極活物質、及び二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、ポリチオフェン誘導体とその製造方法、並びに、該ポリチオフェン誘導体を用いた二次電池用正極活物質及び二次電池に関する。

背景技術

[0002] 電池は、正極及び負極で起きる酸化還元反応を利用して化学エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出したり、又はその逆の過程を行なって電気エネルギーを貯蔵するものであり、各種の装置において電源として利用されている。近年、ノート型パソコン、スマートフォンなどの急速な市場拡大により、これらに用いられる二次電池のエネルギー密度、出力密度の飛躍的な向上への要求が高まっている。また、東日本大震災以降の電力事情の緩和のため、大規模大容量二次電池開発への期待が高まっている。この要求に応えるために、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンを荷電担体として、その電荷授受に伴う電気化学反応を利用した電池が精力的に開発されている。

しかしながら、リチウムイオン電池の正極側の電極材料（正極活物質）は、負極側の電極材料（負極活物質）と比較して放電容量（Ah/Kg）の少ないものがほとんどであり、これがリチウムイオン電池の高容量化を妨げている大きな要因である。また、現在市場に出回っているリチウムイオン電池は、正極活物質として比重の大きな金属酸化物を用いているため、単位質量当たりの電池容量が充分でないという問題があった。そこで、より軽量の電極材料を用いて大容量電池を開発しようとする試みが検討されてきた。

[0003] 例えば、特許文献1～2には、ジスルフィド結合を有する有機化合物を正極活物質に用いた電池が開示されている。この電池は、放電時にジスルフィド結合が2電子還元を受けてスルフィド結合が解裂し、電解質中の金属イオ

ンと反応して2つの金属チオレートに変化する。そして充電時には、2電子酸化を受けて2つのチオレートがスルフィドに戻るにより二次電池として機能するものである。この電池は、硫黄や炭素といった比重の小さな元素を主成分とする有機化合物を電極材料として用いているので、高エネルギー密度の大容量電池を構成するという点においては一定の効果が得られる。しかし、解離したジスルフィド結合の再結合効率が小さく、充電状態又は放電状態における安定性が不十分であるという問題があった。

[0004] また、同じく有機化合物を活物質に利用した電池として、特許文献3にはポリピロール錯体を用いたものが、特許文献4にはニトロキシラジカル化合物を正極活物質に使用したものが開示されている。ニトロキシラジカル化合物としてはピペリジル基含有高分子量重合体及び共重合体が記載されている。

更に、非特許文献1には、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシル-7-イルメタクリレート (PTMA) を正極活物質に用いた二次電池が開示されている。

しかし、ポリピロール等の導電性高分子は、生成した電荷がポリマー中に広がって電荷間の強いクーロン反発が起こり、一定量以下の電荷しか注入放出ができないといった問題がある。また、ニトロキシラジカルは電極での電荷の授受が早いため大電流を得ることができるという利点を有するが、1分子で1電子の酸化還元反応であるため二次電池容量の大容量化には適していない。

一方、特許文献5や非特許文献2には、多段階の酸化還元能を持つ低分子量の有機化合物を活物質として用いる二次電池が開示されている。しかし、この電池は容量密度は高いが、低分子化合物であるため、電解質への溶出などにより電池性能が低下する等の問題があり、解決が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第4833048号明細書

特許文献2：特許第2715778号公報

特許文献3：特公平7-85420号公報

特許文献4：特許第4687848号公報

特許文献5：特開2010-80343号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Chemical Physics Letters, 359, (2002) 351-354

非特許文献2：Nature Materials, 10, (2011) 947-951

発明の概要

発明が解決しようとする課題

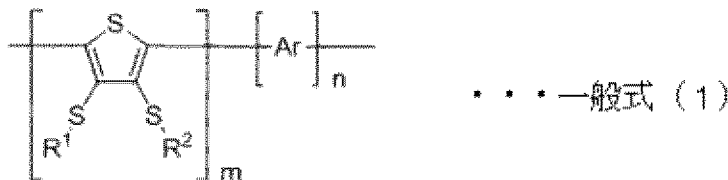
[0007] 本発明は、上記従来技術の問題点を克服できる、エネルギー密度が大きくサイクル特性の良好な二次電池の製造に有用なポリチオフェン誘導体の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題は次の(1)の発明により解決される。

(1) 「下記一般式(1)で表わされる繰り返し単位を持つことを特徴とするポリチオフェン誘導体。

[0009] [化1]



ただし、前記一般式(1)中、R¹、及びR²は、それぞれ独立して、-(R³-S)_p-R⁴(R³は、炭素数1~4のアルキレン基を表わし、R⁴は、炭素数1~6のアルキル基、及び炭素数5~6の芳香族基のいずれかを表わす。pは、1又は2の整数を表わす。)で表わされる炭素数2~9の基を表わ

す。A_rは置換基を有していてもよい2価又は1価の芳香環部位又は芳香族複素環部位を表わす。mは2以上の自然数を表わし、nは0又は2以上の自然数を表わす。」

発明の効果

[0010] 本発明によれば、エネルギー密度が大きくサイクル特性の良好な二次電池の製造に有用なポリチオフェン誘導体を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明に係る二次電池の一例の断面図。

[図2]本発明の実施例に用いた化合物(1)のIRスペクトルを示す図。

[図3]本発明の実施例に用いた化合物(3)のIRスペクトルを示す図。

[図4]本発明の実施例に用いた化合物(7)のIRスペクトルを示す図。

[図5]本発明の実施例に用いた化合物(11)のIRスペクトルを示す図。

[図6]本発明の実施例に用いた化合物(15)のIRスペクトルを示す図。

[図7]本発明の実施例に用いた化合物(20)のIRスペクトルを示す図。

[図8]本発明の実施例7の電池の電圧-放電容量プロット。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、上記(1)に記載の「ポリチオフェン誘導体」について詳しく説明するが、この「ポリチオフェン誘導体」の実施の形態には、次の(2)に記載の「ポリチオフェン誘導体」も含まれる。また本発明は、つぎの(3)～(5)に記載の「ポリチオフェン誘導体の製造方法」、「二次電池用正極活物質」、「二次電池」を包含するものであるので、これらについても併せて説明する。

(2) 「前記A_rがチオフェン誘導体部位である前記(1)に記載のポリチオフェン誘導体。」

(3) 「酸化剤を用いて原料モノマーを重合し、前記(1)から(2)のいずれかに記載のポリチオフェン誘導体を製造することを特徴とするポリチオフェン誘導体の製造方法。」

(4) 「前記(1)から(2)のいずれかに記載のポリチオフェン誘導体を

用いたことを特徴とする二次電池用正極活物質。」

(5) 「前記(4)に記載の二次電池用正極活物質を用いたことを特徴とする二次電池。」

[0013] 本発明の前記一般式(1)で表わされる繰り返し単位を持つポリチオフェン誘導体は、安定化された酸化還元化合物であり、充電反応及び／又は放電反応の過程で酸化還元反応を伴う有機化合物を電極活物質として用いる二次電池の製造に有用である。特に正極活物質として用いることが好ましい。

これにより、エネルギー密度が大きくサイクル特性の良好な二次電池を得ることができる。この二次電池は、酸化還元化合物が安定化されているため充放電サイクルが安定化し、寿命が長くなる。

図1に、本発明に係る二次電池の一例の断面図を示す。この二次電池は、負極集電体3、負極層1、電解質を含んだセパレーター5、正極層2、正極集電体4が順に積層された構造を有する。図中、符号6はステンレス外装を表わす。

なお、正極層及び負極層の積層方法は特に限定されず、多層積層したものや集電体の両面に積層したものを組み合わせたもの、巻回したもの等が利用できる。

[0014] <電極活物質>

[ポリチオフェン誘導体]

前記一般式(1)において、 R^1 、及び R^2 は、それぞれ独立して、 $-(R^3-S)_p-R^4$ (R^3 は、炭素数1~4のアルキレン基を表わし、 R^4 は、炭素数1~6のアルキル基、及び炭素数5~6の芳香族基のいずれかを表わす。 p は、1又は2の整数を表わす。)で表わされる炭素数2~9の基を表わす。

[0015] 前記 R^1 及び前記 R^2 は、同じであってもよいし、異なってもよいが、同じであることが好ましい。

前記 R^3 としては、例えば、メチレン基、1, 1-エチレン基、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 2-プロピレン基、1, 4-ブチレ

ン基、2, 3-ブチレン基などが挙げられる。

前記R⁴における炭素数1~6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。

前記R⁴における炭素数5~6の芳香族基としては、例えば、フェニル基、ピリジル基などが挙げられる。前記炭素数5~6の芳香族基は、置換基を有していてもよい。前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子などが挙げられる。

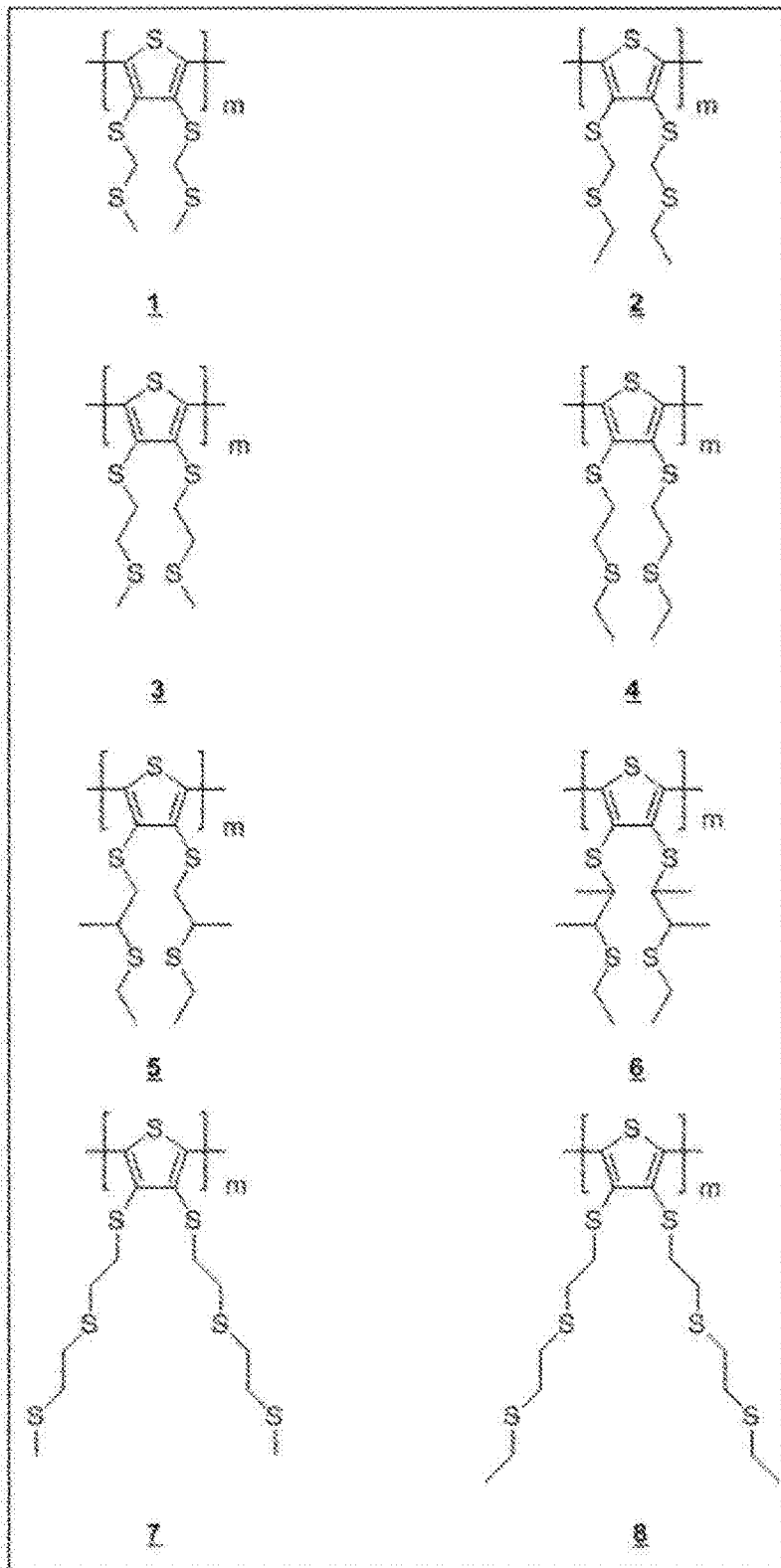
[0016] Arは芳香環部位又は芳香族複素環部位を表わす。この芳香環部位又は芳香族複素環部位は、通常2価（末端部位である場合は1価）の部位である。この部位を形成する芳香環の例としては、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フルオレン、ピレンなど、芳香族複素環の例としては、ピリジン、キノリン、チオフェン、フラン、オキサゾール、オキサジアゾール、カルバゾールなどが挙げられる。また、これらの環部位の置換基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子などが挙げられる。

mは2以上の自然数であるが、好ましくは10~100である。また、nは0又は2以上の自然数を表わすが、好ましくは10~100である。

以下、ポリチオフェン誘導体の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

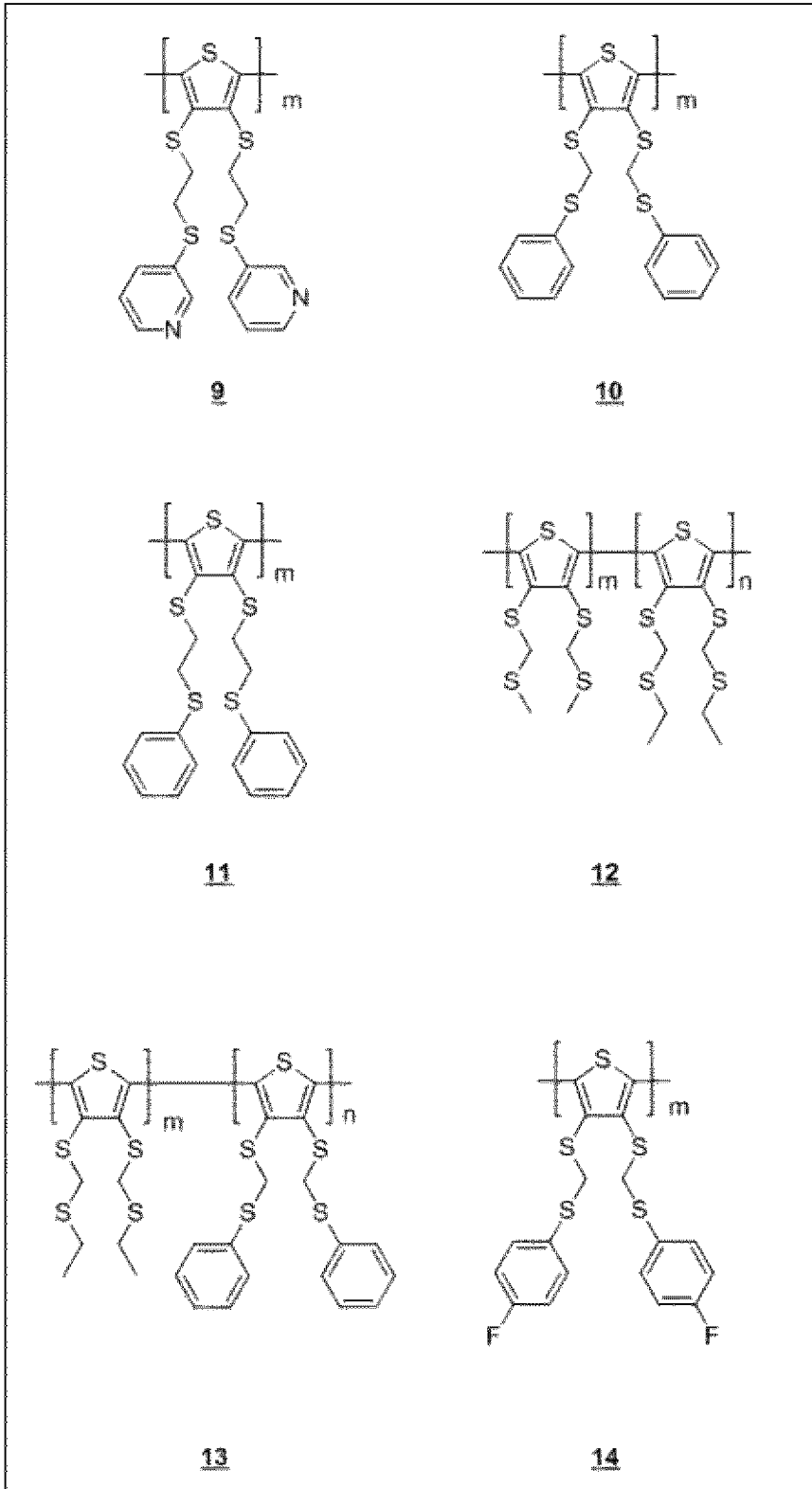
[0017]

[化2]



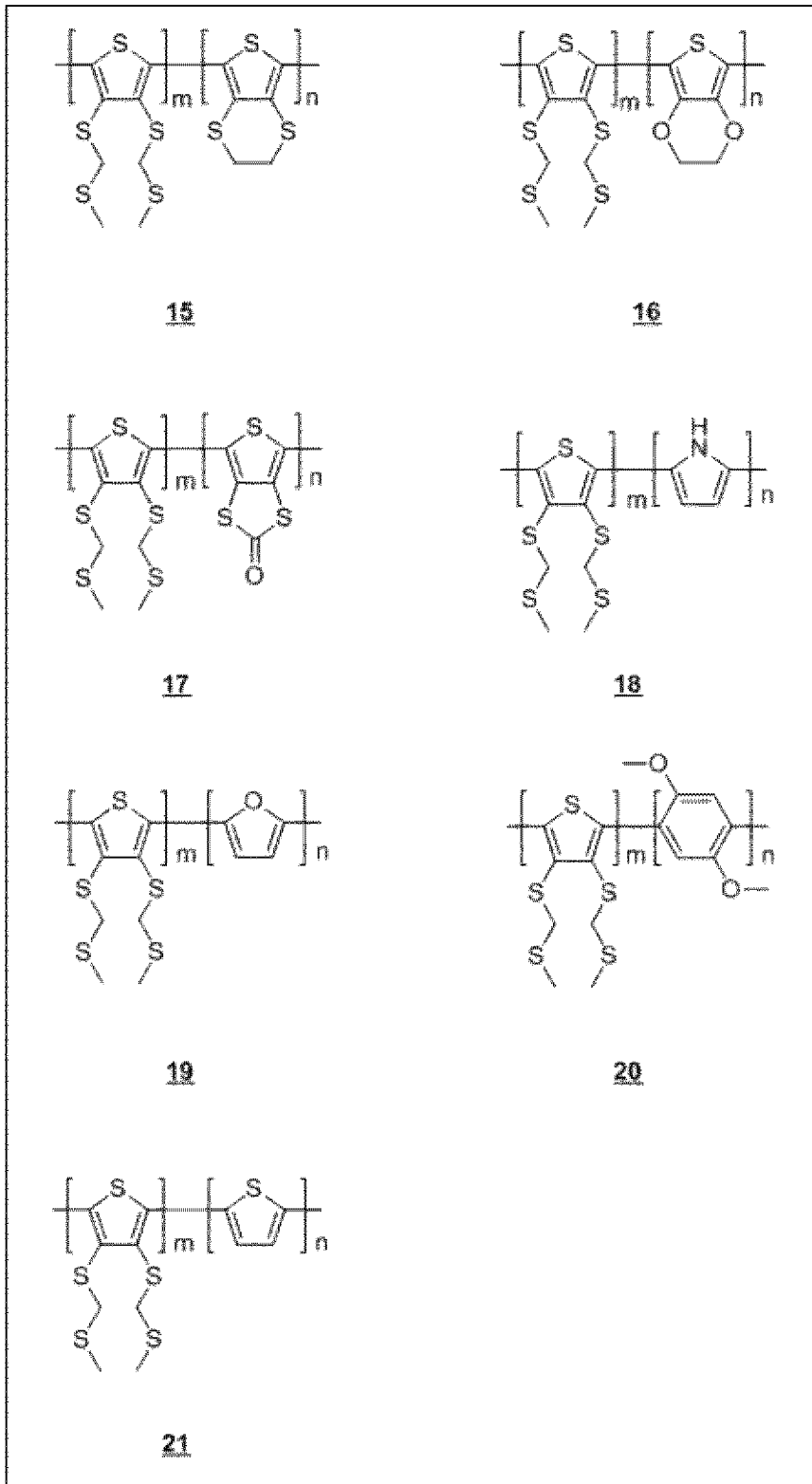
[0018]

[化3]

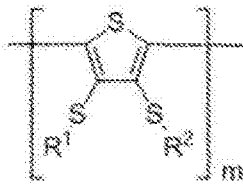


[0019]

[化4]



[0020] なお、ポリチオフェン誘導体は、前記化合物12、13で表わされるように、分子中に、下記式で表わされる構造を、2種以上有していてもよい。



[0021] また、ポリチオフェン誘導体が共重合体である場合は、ブロック共重合体であってもよいし、ランダム共重合体であってもよい。

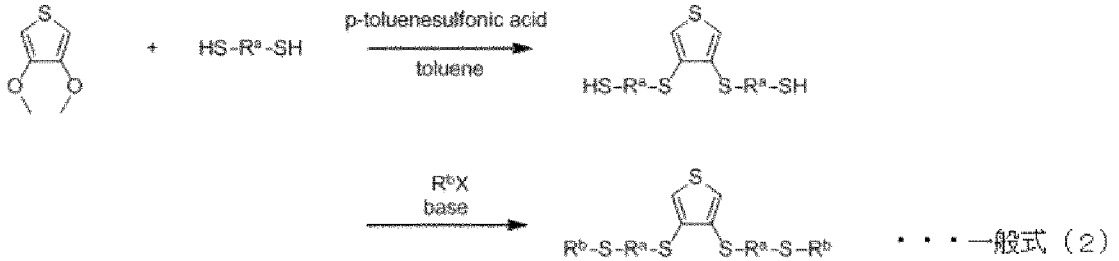
[0022] ポリチオフェン誘導体は、下記反応式（１）又は（２）の反応式で得られるチオフェン誘導体を重合させることにより得ることができる。

下記一般式（２）、（３）で表わされるチオフェン誘導体は、Synthetic Communications 28 (12)、2237-2244 (1998)に記載の方法で合成できる。即ち、3,4-ジメトキシチオフェンのようなアルコキシ置換チオフェンとジチオール類との酸触媒を用いた求核置換反応、次いでハロゲン化アルキルへの求核置換反応により得ることができる。ジチオールとハロゲン化アルキルをあらかじめ反応させておくこともできる。反応温度は0℃～150℃程度、好ましくは50℃～130℃程度である。酸触媒としては硫酸、塩酸、リン酸、メタンスルホン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸などの酸（ブレンステッド酸）を用いる。塩基としては炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基を用いることができる。アルコキシ置換チオフェンとジチオール類との反応における反応溶媒としてはトルエン、キシレン、アニソール、テトラリン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン等が、チオールとハロゲン化アルキルとの反応ではアセトン、2-ブタノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等を反応溶媒として用いることができる。なお、式中R^a、R^bは、例えば、それぞれアルキレン基、アルキル基を表わす。

[0023]

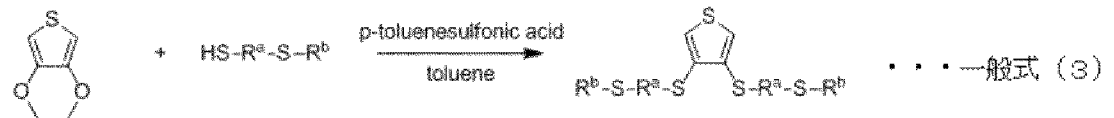
[化5]

反応式(1)



[0024] [化6]

反応式(2)



[0025] ポリチオフェン誘導体の重合は酸化剤を用いた酸化カップリング重合により行なうことができる。酸化剤としては塩化鉄(ⅠⅠⅠ)、芳香族スルホン酸金属塩などが挙げられる。

芳香族スルホン酸金属塩の具体例としては、*o*-トルエンスルホン酸第2鉄、*m*-トルエンスルホン酸第2鉄、*p*-トルエンスルホン酸第2鉄、*o*-トルエンスルホン酸第2銅、*m*-トルエンスルホン酸第2銅、*p*-トルエンスルホン酸第2銅、*o*-トルエンスルホン酸コバルト、*m*-トルエンスルホン酸コバルト、*p*-トルエンスルホン酸コバルト、*o*-トルエンスルホン酸マンガン、*m*-トルエンスルホン酸マンガン、*p*-トルエンスルホン酸マンガン、*o*-エチルベンゼンスルホン酸第2鉄、*m*-エチルベンゼンスルホン酸第2鉄、*p*-エチルベンゼンスルホン酸第2鉄、ナフタレンスルホン酸第2鉄、及びそれらの誘導体などが挙げられる。重合を行なう際の溶媒としては、メタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール系溶剤；クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素；トルエン、キシレン、アニソール、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、ニトロベンゼンなどの芳香族系炭化水素；その他アセトニトリル、ベンゾニトリル等を用いることができる。また、これらの溶剤を混合して用

いてもよい。

[0026] ポリチオフェン誘導体は、正極及び負極の何れの電極活物質としても使用できるが、一般的に負極に用いられる材料のエネルギー密度の観点からすると、特に正極の活物質として使用することが好ましい。

ポリチオフェン誘導体を正極活物質として用いる場合には、負極層の活物質として、グラファイト、非晶質カーボン、リチウム金属、リチウム合金、リチウムイオン吸蔵炭素、及び導電性高分子等の一種単独又は二種以上の組み合わせが用いられる。これらの形状は特に限定されず、例えば、リチウム金属では薄膜状のもの以外に、バルク状のもの、粉末を固めたもの、繊維状のもの、フレーク状のもの等を使用することができる。

[0027] ポリチオフェン誘導体を負極活物質として用いる場合には、正極層の活物質として、金属酸化物粒子、ジスルフィド化合物、ニトロキシラジカル化合物及び導電性高分子化合物等が用いられる。ここで、金属酸化物としては、例えば、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) 等のマンガン酸リチウムもしくはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等の層状化合物； LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 等のリン酸塩系化合物が挙げられ、ジスルフィド化合物としては、ジチオグリコール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、S-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール等が挙げられ、導電性高分子化合物としては、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロール等が挙げられる。

これらの正極層材料は一種を単独で用いても二種以上を併用してもよく、更に、従来公知の活物質とこれらの材料とを混合して複合活物質として用いてもよい。

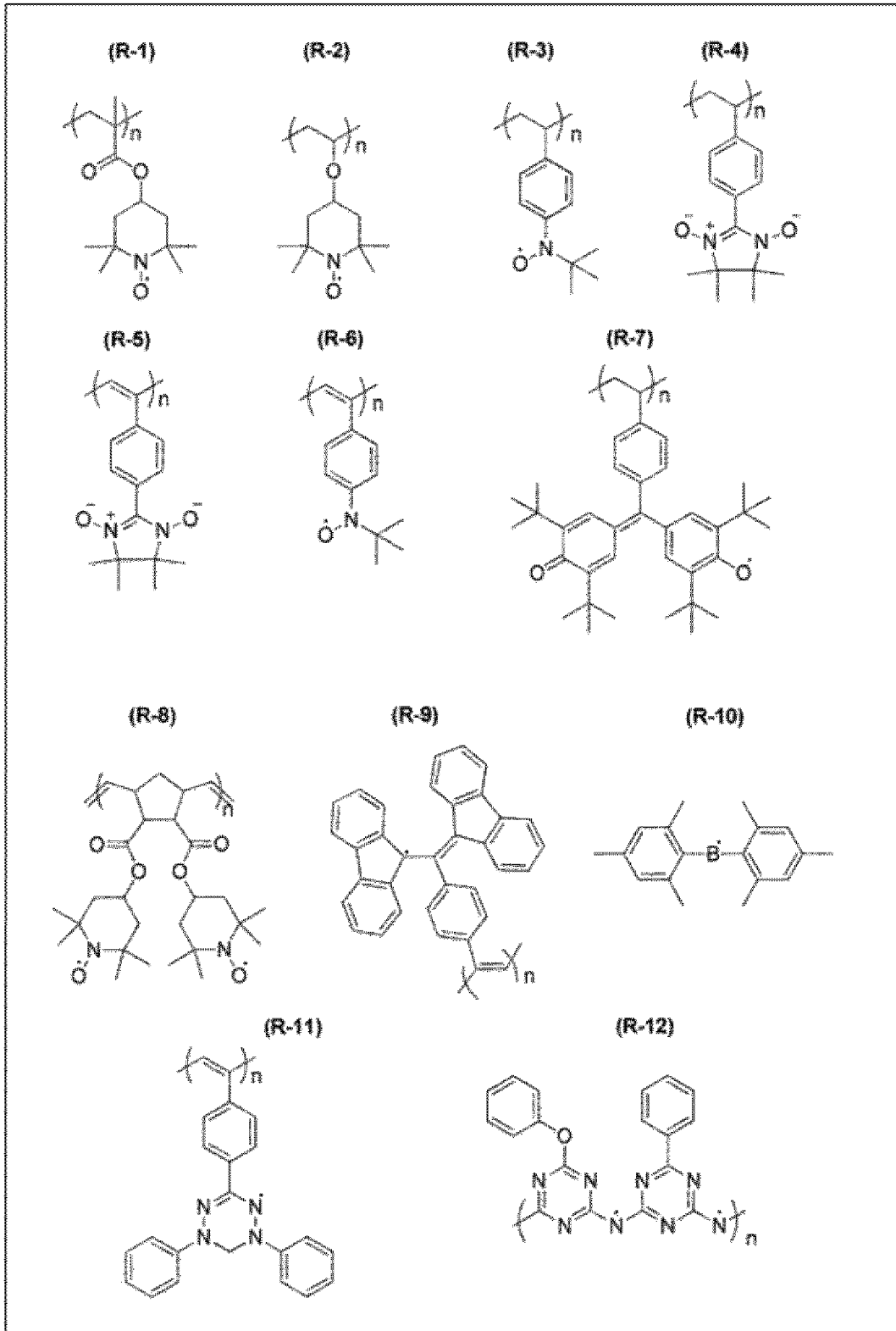
[0028] また、ポリチオフェン誘導体を用いて正極電極を作製する場合、ポリチオフェン誘導体以外の物質、例えば金属酸化物や酸化還元化合物を併用することも可能である。金属酸化物としては、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}$

O_4 、 $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x < 2$) 等のマンガン酸リチウムもしくはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 等の層状化合物、 $LiFePO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、 $LiNiPO_4$ 等のリン酸塩系化合物が挙げられ、酸化還元化合物としては、オキシ酸化還元化合物、ニトロキシル酸化還元化合物、窒素酸化還元化合物、炭素酸化還元化合物、ホウ素酸化還元化合物等の有機化合物が挙げられる。

[0029] 上記酸化還元化合物の具体例としては、例えば、下記一般式 (R-1) ~ (R-12) のような化合物が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。なお、式中の n は、繰り返し単位数を表わす自然数である。

[0030]

[化7]



[0031] <結着剤>

ポリチオフェン誘導体を正極活物質として用いる場合には、各構成材料間の結びつきを強めるため結着剤を用いることもできる。結着剤の例としては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライドーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、各種ポリウレタン等の樹脂バインダーが挙げられる。

[0032] <集電体>

本発明における集電体とは、導電体で形成され電池の電極から発生する電荷を集めることができるものである。図1の例では、負極集電体3、及び正極集電体4として、ニッケル、アルミニウム、銅、金、銀、アルミニウム合金、ステンレス等の金属箔、金属平板、メッシュ状電極、炭素電極等を用いることができる。また、活物質と集電体とを化学結合させてもよい。

[0033] <セパレーター及び封止剤>

図1におけるセパレーター5は、正極層2と負極層1が接触して短絡しないようにするものであり、高分子多孔質フィルム、不織布などの材料を用いることができる。更にこのようなセパレーターは、電解質を含ませて構成することも好ましい。ただし、上記電解質として、イオン伝導性高分子等の固体電解質を用いる場合には、セパレーターそのものを省略することもできる。また、図1におけるステンレス外装（封止材）6についても特に制限はなく、電池の外装に用いられる従来公知の材料が用いられる。

[0034] <電解質>

本発明で用いる電解質は、負極層1と正極層2の両極間の荷電担体輸送を行なうものであり、一般に室温で $10^{-5} \text{ S/cm} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ のイオン伝導性を有している。電解質としては、例えば電解質塩を溶剤に溶解した電解液を利用することができる。電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等の従来公知の材料を用いることができる。

また、前記電解液に用いる溶剤としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。なお、これらの溶剤は一種を単独で用いても、二種以上を併用してもよい。

[0035] 更に、本発明では、電解質として固体電解質を用いることもできる。

固体電解質に用いられる高分子化合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-モノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体；アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ビニルアセテート共重合体等のアクリルニトリル系重合体；ポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、これらのアクリレート体やメタクリレート体の重合体などが挙げられる。なお、固体電解質は、これらの高分子化合物に電解液を含ませてゲル状にしたものを用いても、高分子化合物のみでそのまま用いてもよい。

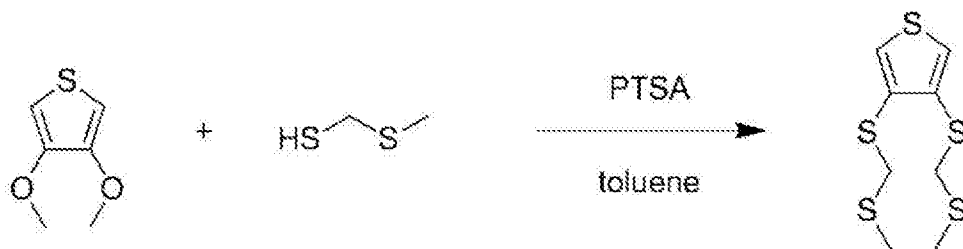
実施例

[0036] 以下、実施例及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0037] <合成例 1>

3, 4-ビス [1 - [(メチルチオ) メチル] チオ] チオフェンの合成

[0038] [化8]

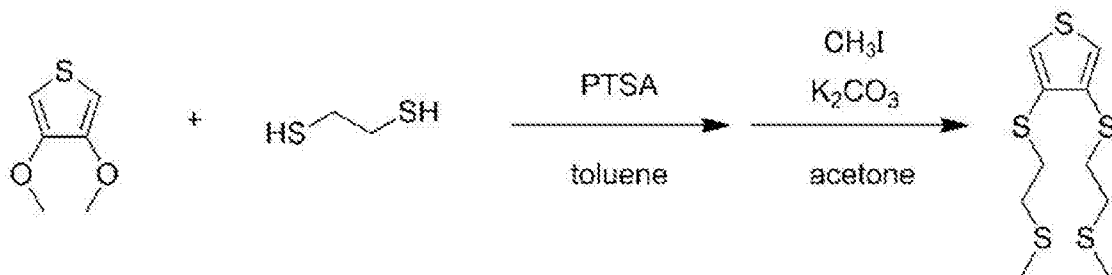


[0039] 300 mLの4つ口フラスコに、p-トルエンスルホン酸1水和物 (PTSA) 0.23 g (1.2 mmol) とトルエン70 mLを入れ、Ar気流下、ディーンスタークトラップ及び冷却管を装着して還流脱水を行なった。90分還流脱水した後、放冷した。室温付近になった時点で3,4-ジメトキシチオフェン2.4 g (16.6 mmol)、及びメチルチオメタンチオール3.75 g (39.8 mmol) を入れ、内温が90°Cになるようにバス温度を調整し反応を開始した。HPLC (東ソー株式会社製、PD-8020高圧グラディエントHPLC、カラム (GLサイエンス製 ODS-3 φ4.6 mm×250 mm)、移動層 (テトラヒドロフラン/水=6/4 (v/v))、流速 (1.0 mL/min)) で反応の停止を確認した後、冷却し、水50 mL×3回、重曹水50 mL×2回、及び水50 mL×2回で分液し、有機層をドラフト内で濃縮して褐色オイルを得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカ200 g、Toluene/n-hexane=1/2) で精製し、微黄色オイル状の目的物2.4 g (8.9 mmol、収率53.6%) を得た。

[0040] <合成例2>

3,4-ビス [2- [(メチルチオ) エチル] チオ] チオフェンの合成

[0041] [化9]

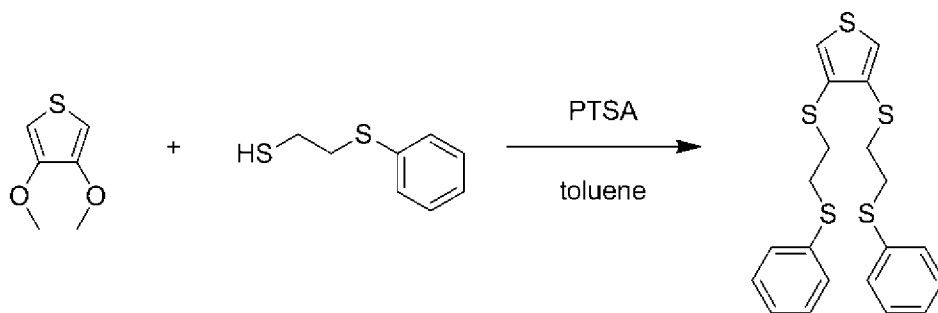


[0042] 500 mLの4つ口フラスコに、p-トルエンスルホン酸1水和物 (PTSA) 0.23 g (1.2 mmol) とトルエン40 mLを入れ、Ar気流下、ディーンスタークトラップ及び冷却管を装着して還流脱水を行なった。90分還流脱水した後、放冷した。室温付近になった時点で3,4-ジメトキシチオフェン2.4 g (16.6 mmol) とエタンジチオール15.6 g (166 mmol) を入れ、内温が90°Cになるようにバス温度を調整し反応を開始した。HPLC (東ソー株式会社製、PD-8020 高圧グラディエントHPLC、カラム (GLサイエンス製 ODS-3 ϕ 4.6 mm \times 250 mm)、移動層 (テトラヒドロフラン/水=6/4 (v/v))、流速 (1.0 mL/min)) で反応の停止を確認した後、冷却し、水50 mL \times 3回、重曹水50 mL \times 2回、及び水50 mL \times 2回で分液し、有機層を濃縮して褐色オイルを得た。続いて得られたオイルをアセトン60 mLに溶解し、炭酸カリウム5.04 g (36.5 mmol)、及びヨードメタン5.7 g (39.8 mmol) を加えて50°Cにて6 h反応させた。溶媒を濃縮後、トルエン100 mLに溶解させ、水50 mL \times 3回で分液し、有機層をドラフト内で濃縮して褐色オイルを得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカ200 g、トルエン) で精製し、微黄色オイル状の目的物2.88 g (9.7 mmol、収率58.7%) を得た。

[0043] <合成例3>

3,4-ビス [2- [(フェニルチオ) エチル] チオ] チオフェンの合成

[0044] [化10]



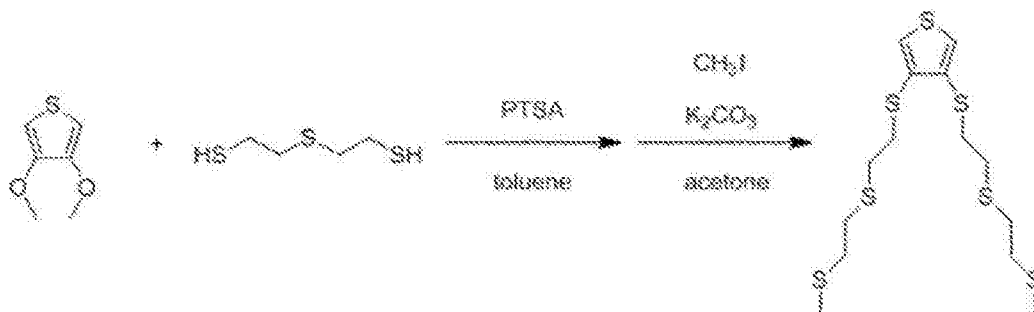
[0045] 300 mLの4つ口フラスコに、p-トルエンスルホン酸1水和物 (PTSA) 0.23 g (1.2 mmol) とトルエン70 mLを入れ、Ar気流

下、ディーンスタークトラップ及び冷却管を装着して還流脱水を行なった。90分還流脱水した後、放冷した。室温付近になった時点で3,4-ジメトキシチオフェン2.4g(16.6mmol)とフェニルチオエタンチオール6.7g(39.8mmol)を入れ、内温が90℃になるようにバス温度を調整し反応を開始した。HPLC(東ソー株式会社製、PD-8020高圧グラディエントHPLC、カラム(GLサイエンス製 ODS-3 φ4.6mm×250mm)、移動層(テトラヒドロフラン/水=6/4(v/v))、流速(1.0mL/min))で反応の停止を確認した後、冷却し、水50mL×3回、重曹水50mL×2回、及び水50mL×2回で分液し、有機層を濃縮して褐色オイルを得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカ200g、Toluene/n-hexane=1/1)で精製し、微黄色ロウ状の目的物5.02g(11.9mmol、収率72.0%)を得た。

[0046] <合成例4>

3,4-ビス[[2-[[2-(メチルチオ)エチル]チオ]エチル]チオ]チオフェンの合成

[0047] [化11]



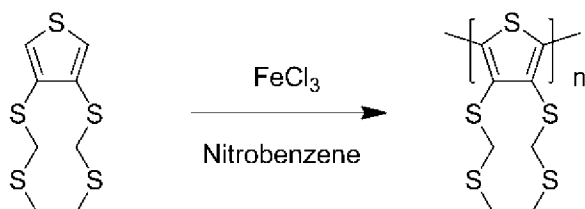
[0048] 300mLの4つ口フラスコに、p-トルエンスルホン酸1水和物(PTSA)0.23g(1.2mmol)とトルエン70mLを入れ、Ar気流下、ディーンスタークトラップ及び冷却管を装着して還流脱水を行なった。

90分還流脱水した後、放冷した。室温付近になった時点で3, 4-ジメトキシチオフェン2.4g (16.6mmol)とビス(2-メルカプトエチル)スルフィド20.5g (132.8mmol)を入れ、内温が90℃になるようにバス温度を調整し反応を開始した。HPLC(東ソー株式会社製、PD-8020高圧グラディエントHPLC、カラム(GLサイエンス製 ODS-3 φ4.6mm×250mm)、移動層(テトラヒドロフラン/水=6/4(v/v))、流速(1.0mL/min))で反応の停止を確認した後、冷却し、水50mL×3回、重曹水50mL×2回、及び水50mL×2回で分液し、有機層をドラフト内で濃縮して褐色オイルを得た。続いて得られたオイルをアセトン60mLに溶解し、水酸化ナトリウム5.04g(36.5mmol)、及びヨードメタン5.7g(39.8mmol)を加えて50℃にて6h反応させた。溶媒を濃縮後、トルエン100mLに溶解させ、水50mL×3回で分液し、有機層をドラフト内で濃縮して褐色オイルを得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカ200g、トルエン)で精製し、微黄色オイル状の目的物3.1g(7.5mmol、収率44.9%)を得た。

[0049] <実施例1>

化合物(1)の合成

[0050] [化12]



[0051] 25mLの4つ口フラスコに、無水塩化鉄(III)0.36g(2.2mmol)とニトロベンゼン10mLを入れ、Ar気流下で攪拌しつつ、3, 4-ビス[1-[(メチルチオ)メチル]チオ]チオフェン0.15g(0.56mmol)とニトロベンゼン3mLを滴下した。滴下終了後、26℃~30℃で24時間攪拌し、得られた反応溶液をメタノール260mLに

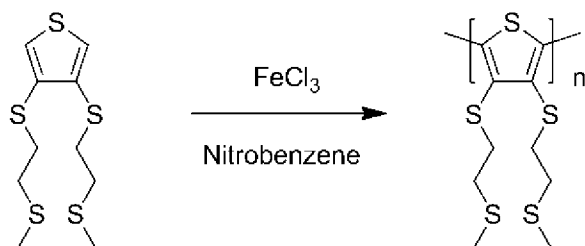
投じた。析出した固体をろ別し、メタノール50 mLで洗浄した後、減圧乾燥させた。得られた黒色物質をヒドラジン1水和物の50質量%水溶液50 mLに投じて1日攪拌した後、ろ別、水かけ洗いを行ない、80°Cで減圧乾燥することにより化合物(1)の茶色固体0.13 g (収率87.6%)を得た。図2にそのFT-IRスペクトルを示す。

得られた化合物(1)の茶色固体は、一般的に電解液に使用される有機溶剤(ジクロロメタン、アセトニトリル、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)に不溶であった。これらの有機溶剤に不溶であると、二次電池の充放電サイクル時に活物質が電解質へ溶け出すことを防止できるため、二次電池の安定な充放電サイクルを達成するためには、前記溶解性に関する事実は重要である。

[0052] <実施例2>

化合物(3)の合成

[0053] [化13]



[0054] 25 mLの4つ口フラスコに、無水塩化鉄(III)0.32 g (2.0 mmol)とニトロベンゼン10 mLを入れ、Ar気流下で攪拌しつつ、3,4-ビス[2-[(メチルチオ)エチル]チオ]チオフェン0.15 g (0.50 mmol)とニトロベンゼン3 mLを滴下した。滴下終了後、26°C~30°Cで24時間攪拌し、得られた反応溶液をメタノール260 mLに投じた。析出した固体をろ別し、メタノール50 mLで洗浄した後、減圧乾燥させた。得られた黒色物質をヒドラジン1水和物の50質量%水溶液50 mLに投じて1日攪拌した後、ろ別、水かけ洗いを行ない、得られた茶色固体を再び80°Cで減圧乾燥して化合物(3)の茶色固体0.14 g (収率9

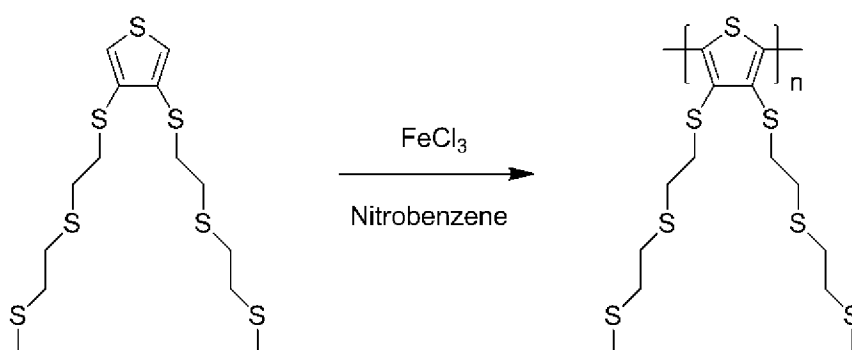
3. 3%)を得た。図3にそのFT-IRスペクトルを示す。

得られた化合物(3)の茶色固体は、一般的に電解液に使用される有機溶剤(ジクロロメタン、アセトニトリル、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)に不溶であった。

[0055] <実施例3>

化合物(7)の合成

[0056] [化14]



[0057] 25 mLの4つ口フラスコに、無水塩化鉄(III) 0.23 g (1.4 mmol)とニトロベンゼン10 mLを入れ、Ar気流下で攪拌しつつ、3,4-ビス[[2-[[2-(メチルチオ)エチル]チオ]エチル]チオ]チオフェン0.15 g (0.36 mmol)とニトロベンゼン3 mLを滴下した。滴下終了後、26°C~30°Cで24時間攪拌し、得られた反応溶液をメタノール260 mLに投じた。析出した固体をろ別し、メタノール50 mLで洗浄した後、減圧乾燥させた。得られた黒色物質をヒドラジン1水和物の50質量%水溶液50 mLに投じて1日攪拌した後、ろ別、水かけ洗いを行ない、得られた茶色固体を再び80°Cで減圧乾燥して化合物(7)の茶色固体0.10 g (収率66.7%)を得た。図4にそのFT-IRスペクトルを示す。

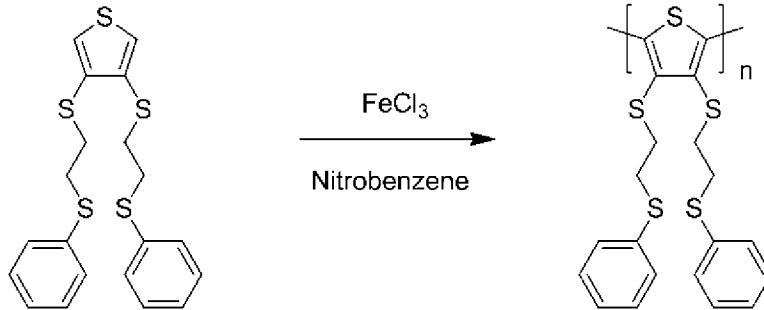
得られた化合物(7)の茶色固体は、一般的に電解液に使用される有機溶剤(ジクロロメタン、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチ

ルカーボネート、 γ -ブチロラクトン) に不溶であった。

[0058] <実施例4>

化合物(11)の合成

[0059] [化15]



[0060] 25 mLの4つ口フラスコに、無水塩化鉄(III) 0.23 g (1.4 mmol) とニトロベンゼン10 mLを入れ、Ar気流下で攪拌しつつ、3,4-ビス[2-[(フェニルチオ)エチル]チオ]チオフェン0.15 g (0.36 mmol) とニトロベンゼン3 mLを滴下した。滴下終了後、26°C~30°Cで24時間攪拌し、得られた反応溶液をメタノール260 mLに投じた。析出した固体をろ別し、メタノール50 mLで洗浄した後、減圧乾燥させた。得られた黒色物質をヒドラジン1水和物の50質量%水溶液50 mLに投じて1日攪拌した後、ろ別、水かけ洗いを行ない、得られた茶色固体を再び80°Cで減圧乾燥して化合物(11)の茶色固体0.13 g (収率86.7%)を得た。図5にそのFT-IRスペクトルを示す。

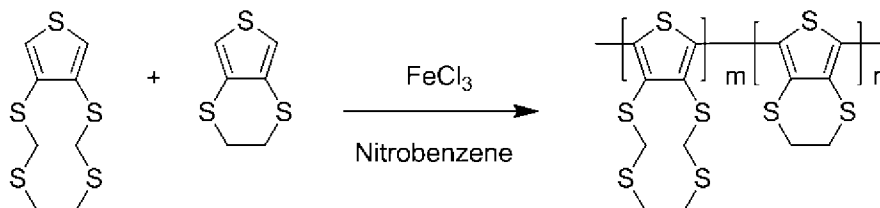
得られた化合物(11)の茶色固体は、一般的に電解液に使用される有機溶剤(ジクロロメタン、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン) に不溶であった。

[0061] <実施例5>

化合物(15)の合成

[0062]

[化16]



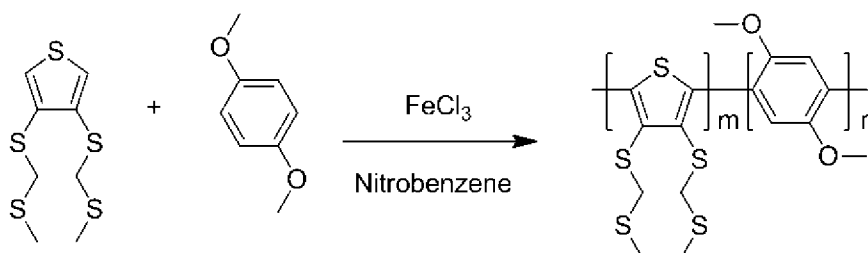
[0063] 25 mLの4つ口フラスコに、無水塩化鉄(III) 0.36 g (2.2 mmol) とニトロベンゼン10 mLを入れ、Ar気流下で撹拌しつつ、3,4-ビス[1-[(メチルチオ)メチル]チオ]チオフェン0.075 g (0.28 mmol) と、3,4-エチレンジチオチオフェン0.049 (0.28 mmol) とニトロベンゼン3 mLの溶液を滴下した。滴下終了後、26℃～30℃で24時間撹拌し、得られた反応溶液をメタノール260 mLに投じた。析出した固体をろ別し、メタノール50 mLで洗浄した後、減圧乾燥させた。得られた黒色物質をヒドラジン1水和物の50質量%水溶液50 mLに投じて1日撹拌した後、ろ別、水かけ洗いを行ない、得られた茶色固体を再び80℃で減圧乾燥して化合物(15)の茶色固体0.089 g (収率72.0%)を得た。図6にそのFT-IRスペクトルを示す。

得られた化合物(15)の茶色固体は、一般的に電解液に使用される有機溶剤(ジクロロメタン、アセトニトリル、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)に不溶であった。

[0064] <実施例6>

化合物(20)の合成

[0065] [化17]



[0066] 25 mLの4つ口フラスコに、無水塩化鉄(III) 0.36 g (2.2

mmol) とニトロベンゼン 10 mL を入れ、Ar 気流下で攪拌しつつ、3, 4-ビス [1- [(メチルチオ) メチル] チオ] チオフェン 0.075 g (0.28 mmol) と、1, 4-ジメトキシベンゼン 0.039 (0.28 mmol) とニトロベンゼン 3 mL の溶液を滴下した。滴下終了後、26°C~30°C で 24 時間攪拌し、得られた反応溶液をメタノール 260 mL に投じた。析出した固体をろ別し、メタノール 50 mL で洗浄した後、減圧乾燥させた。得られた黒色物質をヒドラジン 1 水和物の 50 質量% 水溶液 50 mL に投じて 1 日攪拌した後、ろ別、水かけ洗いを行ない、得られた茶色固体を再び 80°C で減圧乾燥させた。この茶色固体を円筒ろ紙を用いたソックスレー抽出器で 48 時間メタノール抽出して化合物 (20) の茶色固体 0.077 g (収率 67.6%) を得た。図 7 にその FT-IR スペクトルを示す。

得られた化合物 (20) の茶色固体は、一般的に電解液に使用される有機溶剤 (ジクロロメタン、アセトニトリル、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) に不溶であった。

[0067] <実施例 7>

ー電池の作成ー

化合物 (1) と、導電補助材のグラファイトと、結着材のポリ (フッ化ビニリデン) を混合し、そこに N-メチルピロリドンを加え、全体が均一になるまで混練して黒色のペーストを得た。混合比は、化合物 (1) : グラファイト : 結着材 = 2 : 6 : 2 (質量比) とした。続いて、このペーストを、ブレードコート治具を用いてアルミニウム箔上に均一に塗工した。得られた塗工膜を、予め 120°C に設定しておいた温風乾燥器内に入れて、20 分間乾燥させ、電極層を作製した。

電極層を ϕ 16 mm の円形状に打ち抜き円形状正極電極とした。露点温度 -70°C 以下のグローブボックス中において、ステンレス外装内に、前記円形状正極電極、 ϕ 25 mm のポリプロピレン多孔質フィルムセパレータ、及

びφ16mmの円形状のLi金属箔陰極の順に積層し、電解質として1.0mol/LのLiPF₆電解質塩を含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶液（混合体積比1：2）を加えた。最後にステンレス外装としての蓋をかぶせ、密閉して実施例7の電池を作製した。

[0068] <実施例8>

化合物(1)を、表1の実施例8の欄に示す化合物(3)のポリチオフェン誘導体に変えた点以外は、実施例7と同様にして実施例8の電池を作製した。

[0069] <実施例9>

化合物(1)を、表1の実施例9の欄に示す化合物(7)のポリチオフェン誘導体に変えた点以外は、実施例7と同様にして実施例9の電池を作製した。

[0070] <実施例10>

化合物(1)を、表1の実施例10の欄に示す化合物(11)のポリチオフェン誘導体に変えた点以外は、実施例7と同様にして実施例10の電池を作製した。

[0071] <実施例11>

化合物(1)を、表1の実施例11の欄に示す化合物(15)のポリチオフェン誘導体に変えた点以外は、実施例7と同様にして実施例11の電池を作製した。

[0072] <実施例12>

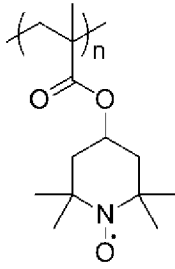
化合物(1)を、表1の実施例12の欄に示す化合物(20)のポリチオフェン誘導体に変えた点以外は、実施例7と同様にして実施例12の電池を作製した。

[0073] <比較例1>

化合物(1)を、下記比較化合物1に変えた点以外は、実施例7と同様にして比較例1の電池を作製した。

[0074]

[化18]



比較化合物 1

[0075] ー電池の評価ー

実施例 7～12 及び比較例 1 の電池について、定電流 (0.05 mA) 下で、カットオフ電圧を充電 4.5 V、放電 1.4 V として充放電を行なった。その結果、表 1 に示すような正極活物質あたりの放電容量が確認された。図 8 に、実施例 7 の電池の電圧ー放電容量をプロットした図を示す。

表 1 から、ポリチオフェン誘導体を活物質として使用した実施例の電池は、比較例の電池に比べて、エネルギー密度が非常に大きいことが分かる。

更に、実施例 8～12 の電池を繰り返し充放電したところ、二次電池として動作することが確認された。

[0076] [表1]

実施例・比較例	化合物 No.	放電容量
実施例 7	1	235 mAh/g
実施例 8	3	221 mAh/g
実施例 9	7	217 mAh/g
実施例 10	11	182 mAh/g
実施例 11	15	219 mAh/g
実施例 12	20	195 mAh/g
比較例 1	比較化合物 1	85 mAh/g

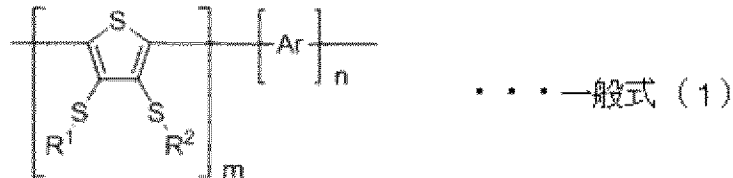
符号の説明

- [0077]
- 1 負極層
 - 2 正極層
 - 3 負極集電体
 - 4 正極集電体

- 5 セパレーター
- 6 ステンレス外装

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表わされる繰り返し単位を持つことを特徴とするポリチオフェン誘導体。



ただし、前記一般式（1）中、 R^1 、及び R^2 は、それぞれ独立して、 $-(R^3-S)_p-R^4$ （ R^3 は、炭素数1～4のアルキレン基を表わし、 R^4 は、炭素数1～6のアルキル基、及び炭素数5～6の芳香族基のいずれかを表わす。 p は、1又は2の整数を表わす。）で表わされる炭素数2～9の基を表わす。 A_r は置換基を有していてもよい2価又は1価の芳香環部位又は芳香族複素環部位を表わす。 m は2以上の自然数を表わし、 n は0又は2以上の自然数を表わす。

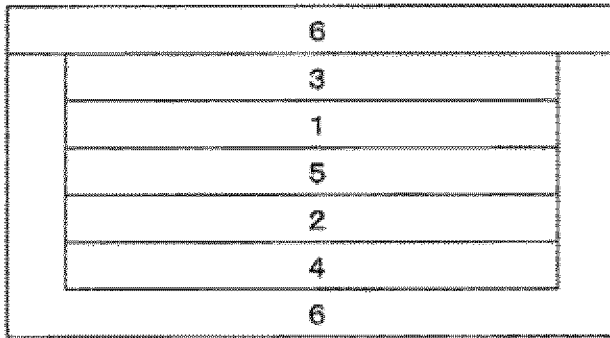
[請求項2] 前記 A_r がチオフェン誘導体部位である請求項1に記載のポリチオフェン誘導体。

[請求項3] 酸化剤を用いて原料モノマーを重合し、請求項1から2のいずれかに記載のポリチオフェン誘導体を製造することを特徴とするポリチオフェン誘導体の製造方法。

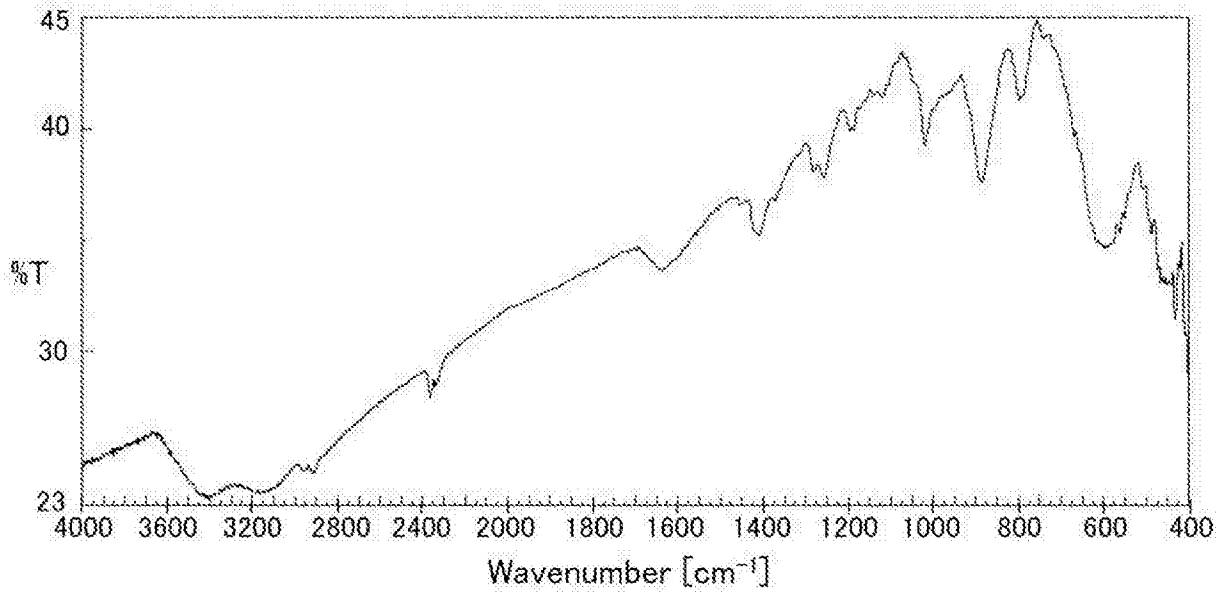
[請求項4] 請求項1から2のいずれかに記載のポリチオフェン誘導体を用いたことを特徴とする二次電池用正極活物質。

[請求項5] 請求項4に記載の二次電池用正極活物質を用いたことを特徴とする二次電池。

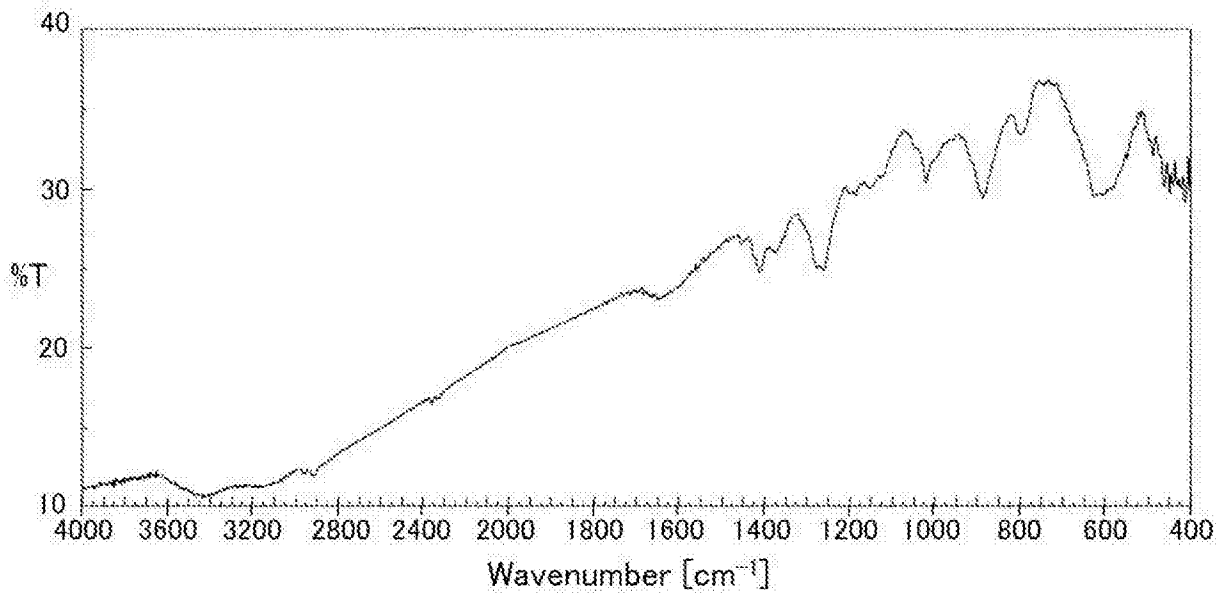
[図1]



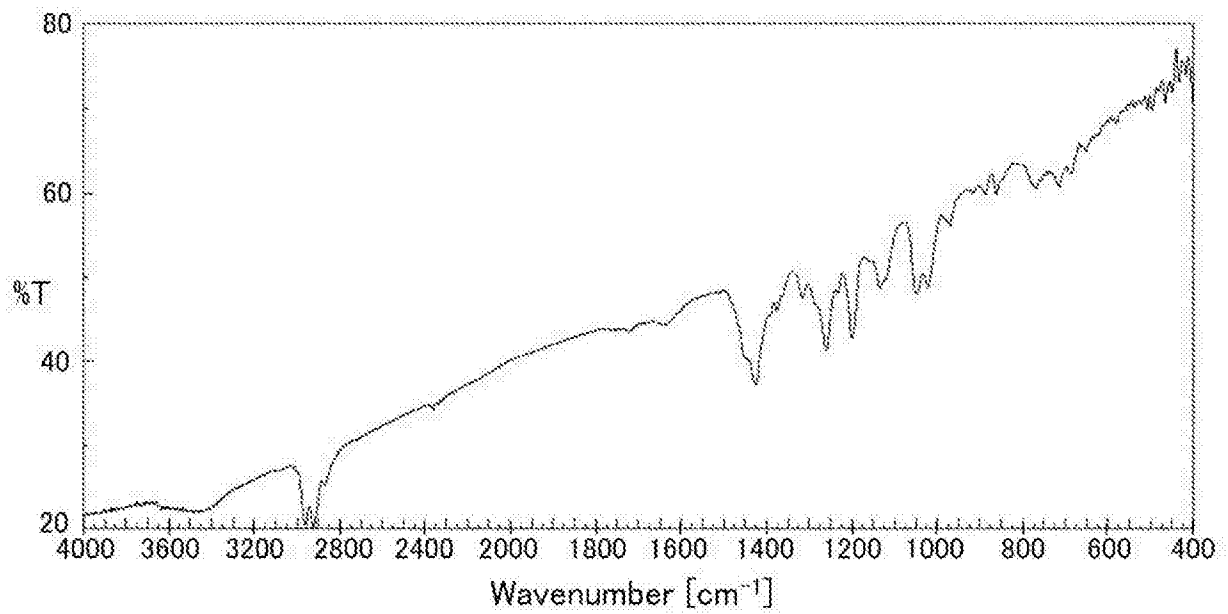
[図2]



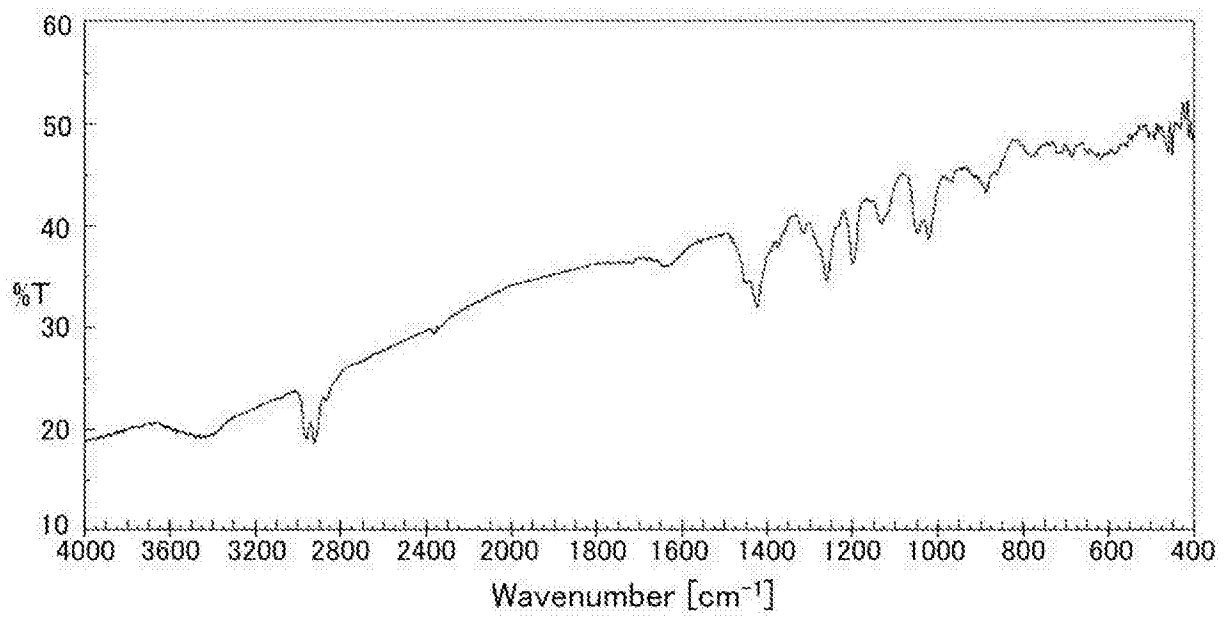
[図3]



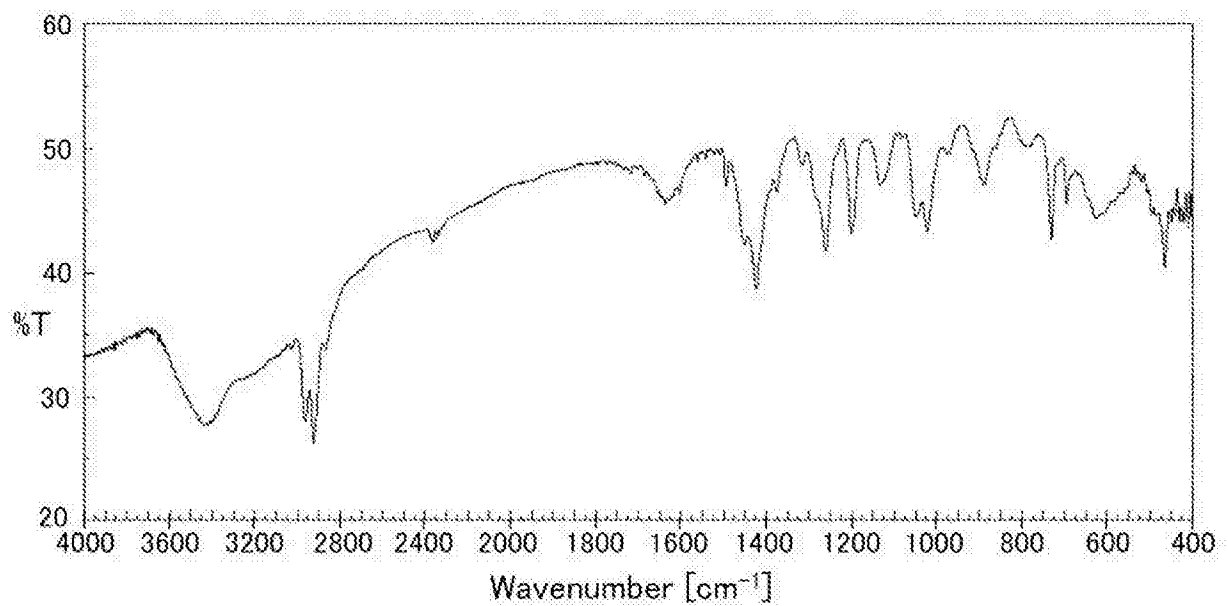
[図4]



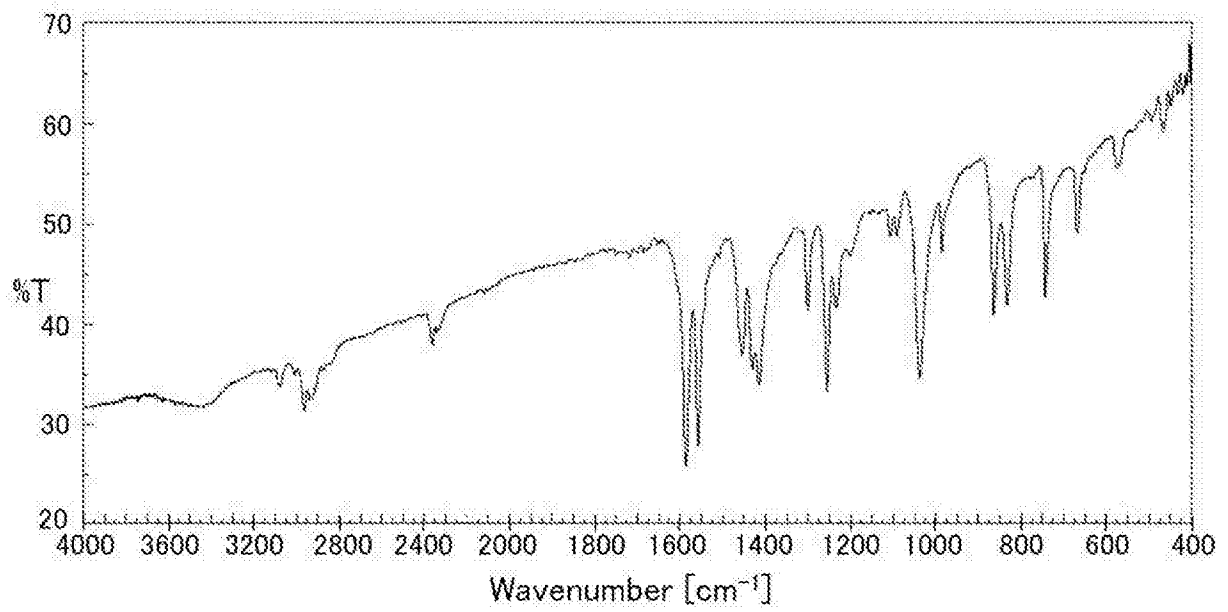
[図5]



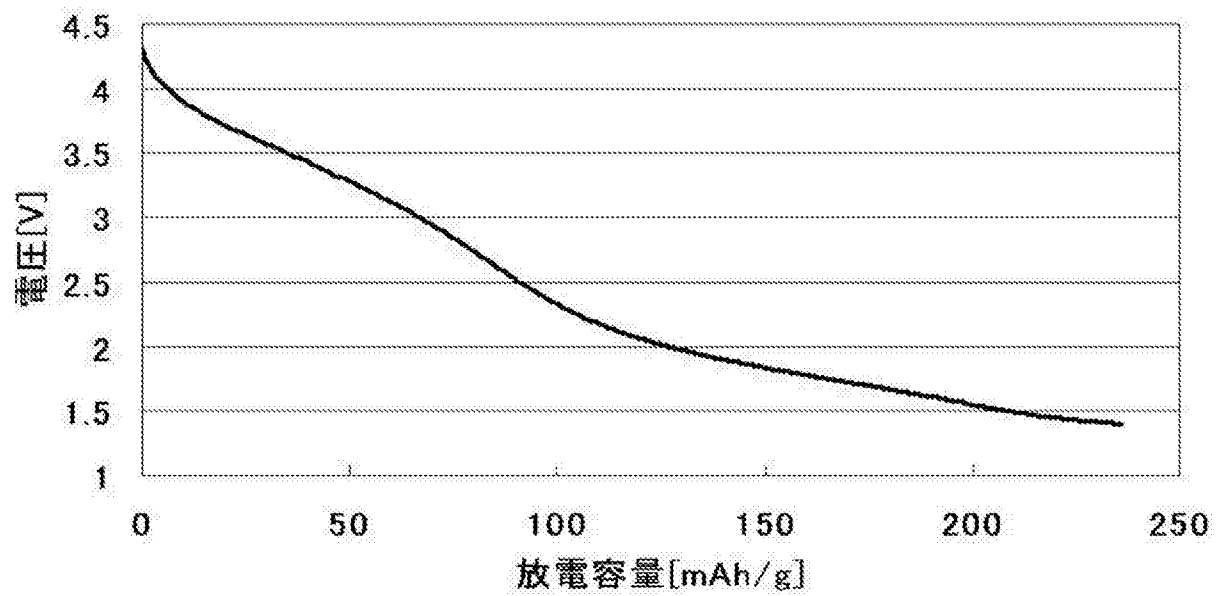
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/050575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G61/12(2006.01)i, H01M4/60(2006.01)i

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)
C08G61/00-61/12, H01M4/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Shuai chen et al., Systematic study on chemical oxidative and solid-state polymerization of poly(3,4-ethylenedithiathioephene), Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry, vol.50, 2012, 1967-1978	1-5
A	WO 2009/090866 A1 (Japan Carlit Co., Ltd.), 23 July 2009 (23.07.2009), entire text & JP 5476568 B & CN 101910181 A & KR 10-2010-0113565 A	1-5
A	Raul Blanco et al., Functionalized 3,4-ethylenedithiathioephenes (EDTTs) as building blocks for poly(3,4-ethylenedithiathioephene) (PEDTT) derivatives, Tetrahedron Letters, vol.49, 2008, 2056-2059	1-5

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 05 February 2015 (05.02.15)	Date of mailing of the international search report 17 February 2015 (17.02.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G61/12(2006.01)i, H01M4/60(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G61/00-61/12, H01M4/60			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	Shuai chen et al., Systematic study on chemical oxidative and solid-state polymerization of poly(3,4-ethylenedithiathiphene), Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry, 50 巻, 2012, 1967-1978	1-5	
A	WO 2009/090866 A1 (日本カーリット株式会社) 2009.07.23, 全文 & JP 5476568 B & CN 101910181 A & KR 10-2010-0113565 A	1-5	
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日	05.02.2015	国際調査報告の発送日	17.02.2015
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 武貞 亜弓 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	5080

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Raul Blanco et al. , Functionalized 3,4-ethylenedithiathienenes (EDTTs) as building blocks for poly(3,4-ethylenedithiathienene) (PEDTT) derivatives, Tetrahedron Letters, 49 巻, 2008, 2056-2059	1-5