

公 告 本

申請日期	86.12.8.
案 號	86118417
類 別	28L71/62

A4
C4

444044

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	聚醚共聚物以及高分子固態電解質
	英 文	POLYETHER COPOLYMER AND POLYMER SOLID ELECTROLYTE
二、發明 人	姓 名	1.渡辺正義 2.三浦克人 3.柳田政徳 4.肥後橋弘喜 5.遠藤貴弘
	國 籍	日本國
	住、居所	1.日本國神奈川縣橫濱市西區老松町30番地3-401 2.日本國兵庫縣三田市けやき(釋)台5丁目2番1號 3.日本國兵庫縣尼崎市大島2丁目35-1 4.日本國兵庫縣尼崎市武庫之里2丁目7番1-104 5.日本國兵庫縣尼崎市武庫之里2丁目7番1-301
三、申請人	姓 名 (名稱)	大曹股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國大阪市西區江戸堀1丁目10番8號
	代 表 人 姓 名	里茂皓二

裝

訂

線

444044

(由本局填寫)

承辦人代碼：

大類：

IPC分類：

A6

B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

☒有 ☐無主張優先權

1996年12月9日

特願平8-328422(主張優先權)

1996年12月25日

特願平8-345244(主張優先權)

有關微生物已寄存於：

寄存日期：

寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明之範疇

本發明係有關聚醚共聚物以及高分子固態電解質者。尤其是有關適合作為電池、電容、感測器等電化學裝置用材料之高分子固態電解質者。

關連技術

以往，用來構成電池、電容、感測器等電化學裝置之電解質，基於離子傳導性之觀點而使用溶液或糊狀材料，但是有因漏液而造成機器損傷之顧慮，以及因為必需有浸漬電解液之分離器，造成裝置之超小型化、薄型化時之限制等等問題，造成裝置之超小型化、薄型化時之限制等等問題。於是相對於此而有無機結晶性物質、無機玻璃、有機高分子物質等固態電解質之建議。有機高分子物質一般有優異加工性與成形性、製成之固態電解質具有柔軟性及撓曲加工性，能夠提高所應用裝置之設計自由度等優點，其開發廣受期待。但是現況則有離子傳導性不如其他材質之缺點。例如包括本案申請人在內於日本專利特開平2-235957號公報中提議使表氯醇系膠體與低分子量聚乙二醇衍生物之混合物中更含有特定金屬塩而成之高分子固態電解質，試用時仍不能得到實用的充分傳導度數值。此外，特開平3-47833號公報以及特開平4-68064號公報記載之高分子化合物經交聯而成之高分子固態電解質，雖然在實用溫度範圍顯示較良好的離子傳導性，但是同時具備優異機械特性及離子傳導性之材料仍然深受期待。

發明之要義

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

39380

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

- (1)上述聚醚共聚物、
- (2)電解質塩化合物、以及
- (3)視需要由非質子性有機溶劑、數目平均分子量為200至5000之直鏈或分支型聚烯烴二醇之衍生物或金屬塩、以及該衍生物之金屬塩所成組群中選用之可塑劑所構成之高分子固態電解質。

本發明也提供使用前述高分子固態電解質之電池。

聚醚共聚體之交聯體則係於高溫下需要具備形狀安定性時使用。

若在高分子固態電解質中混入可塑劑，則聚合物之結晶化被抑制而玻璃態轉移溫度降低，在低溫下也形成多量無定形相，因而離子傳導度提高。若使用本發明之高分子固態電解質，則發現可製成內部電阻較小之高性能電池。本發明之高分子固態電解質，也可以為凝膠狀。在此凝膠係指經溶劑使膨脹後之聚合物。

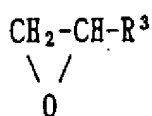
發明之詳細說明

重複單位(C)可以是式(III-1)或(III-2)之單體之衍生物。

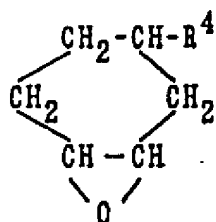
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)



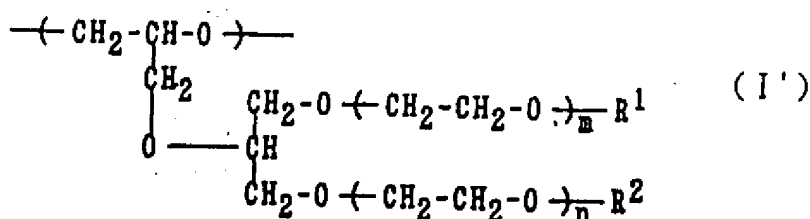
(III-1)



(III-2)

[式中， R^3 及 R^4 為含有反應性官能基之團基。]

本發明之聚醚聚合物，具有，(A)由式(I)之單體衍生之重複單位。



[式中， R^1 及 R^2 分別表示由碳數1至12之烷基、碳數2至8之烯基、碳數3至8之環烷基、碳數6至14之芳基、碳數7至12之芳烷基、以及四氫吡喃基之中選定之團基， m 及 n 分別表示1至12之整數。

(B)由式(II)之單體衍生之重複單位：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)



聚醚共聚物，可視需要具備，(C)由具有1個環氧基以及至少1個反應性官能基之單體衍生之重複單位。具有重複單位(c)之聚醚共聚物，可利用反應性官能基之反應性進行交聯。

本發明中使用之共聚物，可為經交聯或未經交聯者。同時具有重複單位(I')以及重複單位(II')之二元共聚物，可以使用例如2,4-甲苯二異氰酸塩、2,6-甲苯二異氰酸塩、4,4-二苯基甲烷二異氰酸塩、六次甲基二異氰酸塩等異氰酸塩化合物作為交聯劑進行交聯。

由式(III-1)及(III-2)之單體衍生之重複單位(C)，以式(III'-1)及(III'-2)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

[式中， R^3 及 R^4 為含有反應性官能基之圓基]表示之。

構成單位(c)中之反應性官能基，以(a)反應性矽基、(b)環氧基、(c)乙烯性不飽和基、以及(d)鹵素原子等為佳。

本發明之具有或不具有可交聯之支鏈的聚醚共聚物之聚合方法，係依環氧乙烷部分之開環反應製得共聚物之聚合方法，可依照本案申請人在特開昭63-154736號公報及特開昭62-169823號公報記載之方法進行。

聚合反應可依下列方式進行，使用以有機鋁為主體之催化劑系，以有機鋅為主體之催化劑系、有機錫-磷酸酯縮合物催化劑系等作為開環聚合用催化劑，使各單體在溶劑存在或不存在下，於10至80℃反應溫度中攪拌使進行反應而製得聚醚共聚物。由聚合度或所製得共聚物之性質等處觀之，其中以有機錫-磷酸酯縮合物催化劑系特佳。在聚合反應中並未使反應性官能基進行反應，可製得具有反應性官能基之共聚物。使用只在兩末端具有環氧基之矽氧烷化合物時，若使用有機錫-磷酸酯縮合物催化劑，則在聚合反應中僅使用不含取代基，即甲基，之環氧基而具有甲基之環氧基則完全不反應，留存於聚合物中。

本發明之聚醚共聚物中，重複單位(A)、重複單位(B)、以及重複單位(C)之莫耳比為(A)0.5至99mol%、例如3至99mol%、以10至95mol%較佳、10至80mol%特佳；(B)99.5至1mol%、例如95至1mol%、以90至5mol%較佳、80至5mol%特佳；以及(C)0至15mol%、例如0至10mol%

(請先閱讀請背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

、以 0 至 5 mol% 較佳、0.001 至 5 mol% 特佳。重複單位 (B) 若超過 99.5 mol%，則招致玻璃態轉移溫度上昇與環氧乙烷鏈之結晶化，結果使得固態電解質之離子傳導性顯著惡化。一般雖知藉降低聚環氧乙烷之結晶性可提高離子傳導性，但是使用本發明之聚醚共聚物時，則對離子傳導性之提昇具有特別顯著之效果。

為了得到良好加工性、成形性、機械強度、柔軟性，聚醚共聚物之分子量以重量平均分子量在 10^3 至 10^7 之範圍內為宜， 10^4 至 5×10^6 之範圍內者較佳， 5×10^4 至 5×10^6 更佳， 10^5 至 5×10^6 之範圍內特佳。

聚醚共聚物之玻璃態轉移溫度及融解熱量，係以差示掃描型熱量計 (DSC) 測定。本發明中聚醚共聚物之玻璃態轉移溫度為 -60°C 以下，較佳為 -63°C 以下，例如 -65°C 以下更佳。聚醚共聚物之融解熱量為 90J/g 以下，例如 70J/g 以下，例示如 60J/g 以下，尤其 50J/g 以下為佳。

本發明之聚醚共聚物為嵌段共聚物、隨機共聚物等任一種共聚物型式都可以。隨機共聚物由於降低聚環氧乙烷結晶性之效果較大，因而較佳。本發明之聚醚共聚物是擁有具有兩個寡環氧乙烯基之支鏈、以及視需要具有含有可交聯反應性官能基之側鏈之聚醚共聚物。本發明之聚醚共聚物是由 2 種以上之單體形成之共聚物。

在形成重複單位 (A) 之單體 (I) 支鏈部分之環氧乙烯單位之聚合度 m 及 n 為 1 至 12，例如以 1 至 6 為佳。聚合度若超過 12，則所得固態電解質之離子傳導性降低而不佳。 R^1 及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

R^2 為烷基時，烷基之較佳碳數為 1 至 6，尤其是 1 至 3。 R^1 及 R^2 為烯基時，烯基之較佳碳數為 2 至 6，尤其是 2 至 4。單體 (I) 之 R^1 及 R^2 可為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、烯丙基、環己基等。

形成重複單位 (C) 之具有反應性矽基之單體，以式 (III-a-1)：



[式中 R^3 為含有反應性矽之圖基。]

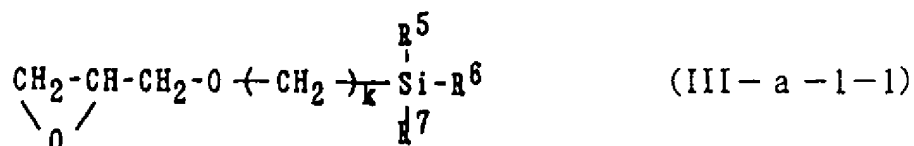
或式 (III-a-2)：



[式中 R^4 為含有反應性矽之圖基。]

所示者為佳。

(III-a-1) 所示含有反應性矽基之單體，較佳者為 (III-a-1-1) 及 (III-a-1-2) 所示之化合物。

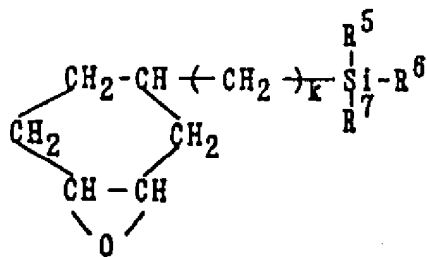


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

式(III-a-2)表示之含有反應性矽基之單體，較佳者為(III-a-2-1)所示之化合物。



(III-a-2-1)

式(III-a-1-1)、(III-a-1-2)、以及(III-a-2-1)中之 R^5 、 R^6 、 R^7 ，可分別相同或相異，但其中至少一者為烷氧基，其餘為烷基。 K 表示1至6。

式(III-a-1-1)表示之單體之例，可舉1-縮水甘油氧甲基三甲氧矽烷、1-縮水甘油氧甲基甲基二甲氧矽烷、2-縮水甘油氧乙基三甲氧矽烷、2-縮水甘油氧乙基甲基二甲氧矽烷、3-縮水甘油氧丙基甲基二甲氧矽烷、3-縮水甘油氧丙基三甲氧矽烷、4-縮水甘油氧丁基甲基二甲氧矽烷、4-縮水甘油氧丁基甲基三甲氧矽烷、6-縮水甘油氧己基甲基二甲氧矽烷、6-縮水甘油氧己基甲基三甲氧矽烷等為例。

式(III-a-1-2)所示單體之例，可舉3-(1,2-環氧)丙基三甲氧矽烷、3-(1,2-環氧)丙基甲基二甲氧矽烷、3-(1,2-環氧)丙基二甲基甲氧矽烷、4-(1,2-環氧)丁基三甲氧矽烷、4-(1,2-環氧)丁基甲基二甲氧矽烷、5-(1,2-環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

不

訂

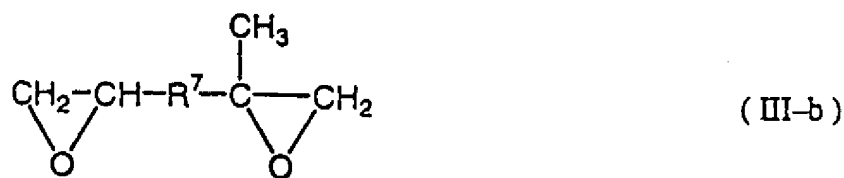
五、發明說明(10)

氧)戊基三甲氧矽烷、5-(1,2-環氧)戊基甲基二甲氧矽烷、6-(1,2-環氧)己基三甲氧矽烷、6-(1,2-環氧)己基甲基二甲氧矽烷等為例。

式(III-a-2-1)所示單體之例，可舉1-(3,4-環氧環己基)甲基三甲氧矽烷、1-(3,4-環氧環己基)甲基甲基二甲氧矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基甲基二甲氧矽烷、3-(3,4-環氧環己基)丙基三甲氧矽烷、3-(3,4-環氧環己基)丙基甲基二甲氧矽烷、4-(3,4-環氧環己基)丁基三甲氧矽烷、4-(3,4-環氧環己基)丁基甲基二甲氧矽烷等為例。

其中又以3-縮水甘油氧丙基三甲氧矽烷、3-縮水甘油氧丙基甲基二甲氧矽烷、4-(1,2-環氧)丁基三甲氧矽烷、5-(1,2-環氧)戊基三甲氧矽烷、以及2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧矽烷為特佳。

形成重複單位(c)之具有2個環氧基的單體，以式(III-b)：



[式中R⁷為2價有機團基。]

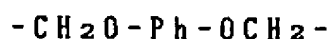
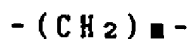
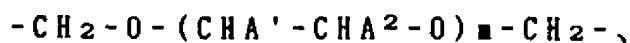
所示者為佳。具有2個環氧基之單體，以兩末端上具有環氧基者為佳。R⁷為氫、碳、氧中選出之元素所構成之有機團基者較佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(11)

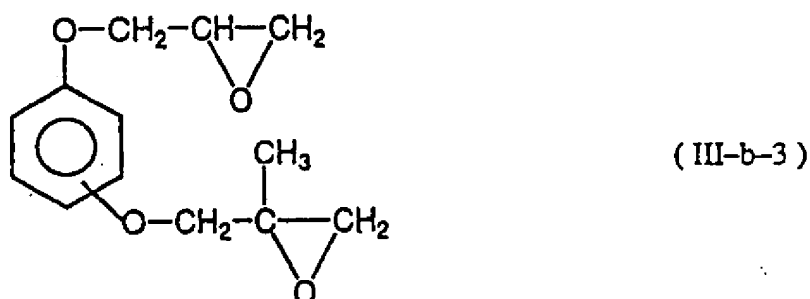
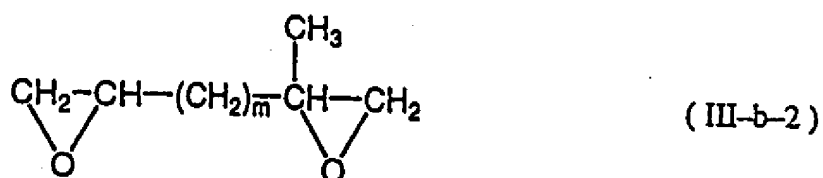
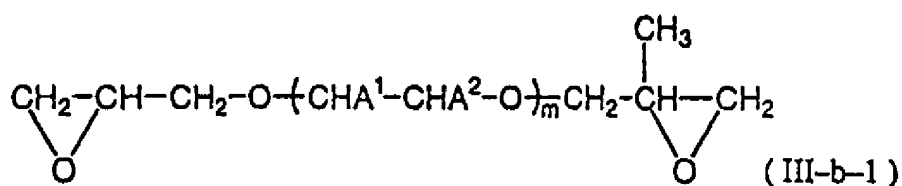
式中(III-b)中之 R^7 基為



[式中 A^1 及 A^2 為氫及甲基、Ph為伸苯基、 n 為0至12之整數。]

所表示者為佳。

具有2個環氧基之單體，以下式(III-b-1)、(III-b-2)、及(III-b-3)所示之化合物為佳。



上述(III-b-1)、(III-b-2)、以及(III-b-3)中， A^1 、 A^2 為氫及甲基， n 為0至12之整數。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

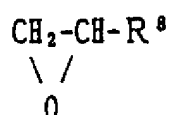
訂

五、發明說明(12)

(II-b-1)所示之單體，可舉2,3-環氧丙基-2',3'-環氧-2'-甲基丙基醚、乙二醇基-2,3-環氧丙基-2',3'-環氧-2'-甲基丙基醚，以及二乙二醇基-2,3-環氧丙基-2',3'-環氧-2'-甲基丙基醚等為例。(III-b-2)式所示之單體，可舉2-甲基-1,2,3,4-二環氧丁烷、2-甲基-1,2,4,5-二環氧戊烷、以及2-甲基-1,2,5,6-二環氧己烷等為例。(III-b-3)式所示之單體，可舉對苯二酚-2,3-環氧丙基-2',3'-環氧-2'-甲基丙基醚、以及鄰苯二酚-2,3-環氧丙基-2',3'-環氧-2'-甲基丙基醚等為例。

其中又以2,3-環氧丙基-2',3'-環氧-2'-甲基丙基醚、以及乙二醇基-2,3-環氧丙基-2',3'-環氧-2'-甲基丙基醚為特佳。

形成重複單位(C)之具有乙烯性不飽和基之單體，以式(III-c)：



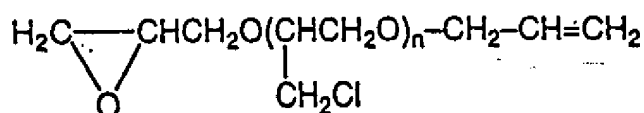
[式中R⁸為具有乙烯性不飽和基之團基。]

所示者為佳。

含有乙烯性不飽和基之單體，可使用烯丙基縮水甘油基醚、4-乙烯基環己基縮水甘油基醚， α -烯基縮水甘油基醚、環己基甲基縮水甘油基醚、對-乙烯基苯甲基縮水甘油基醚、烯丙基苯基縮水甘油基醚、乙烯基縮水甘油基醚、3,4-環氧-1-丁烷、3,4-環氧-1-戊烷、4,5-環氧-2-

五、發明說明(13)

戊烷、1,2-環氧-5,9-環十二二烯、3,4-環氧-1-乙烯基環己烷、1,2-環氧-5-環辛烷、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、山梨酸縮水甘油酯、桂皮酸縮水甘油酯、丁烯酸縮水甘油酯、縮水甘油基-4-己酸酯、具有1至12個環氧乙烷鏈之寡乙二醇基縮水甘油基醚丙烯酸鹽、具有1至12個環氧乙烷鏈之寡乙二醇基縮水甘油基醚甲基丙烯酸酯，具有1至12個環氧乙烷鏈之寡乙二醇基烯丙基縮水甘油基醚，以及，



(n=1至12)

等。較佳者可舉烯丙基縮水甘油基醚、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯為例。

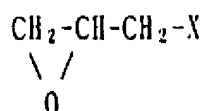
具有鹵素原子之單體(C)，以式(III-d)：



[式中R⁹為至少具有1個鹵素原子之團基。]

所示者為佳。R⁹例如可為以鹵素原子取代之烷基。

具有鹵素原子之單體之例為



五、發明說明(14)

[式中X為鹵素原子、尤其為溴(Br)或碘(I)。]

表示者。具有鹵素原子之單體之例為溴甲基環氧丙烷以及碘甲基環氧丙烷等。

反應性官能基為反應性矽基之共聚物之交聯方法，可由反應性矽基與水之反應進行架橋。為了提高反應性，可以使用二月桂酸二丁基錫、蘋果酸二丁基錫、二乙酸二丁基錫、辛酸錫、乙醯基乙酸二丁基錫等錫化合物；鈦酸四丁酯、鈦酸四丙酯等鈦化合物；三乙醯基乙酸鋁、乙醯基乙酸三乙基鋁、乙醯基乙酸二異丙氧基乙基鋁等鋁化合物等有機金屬化合物，或是丙胺、辛胺、月桂胺、二丁胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、環己胺、苯甲胺、二乙胺基丙胺、胺基氧化嘌呤、二苯基胺基氧化嘌呤等胺系化合物等作為催化劑。

反應性官能基為環氧基之共聚物之交聯方法中，可使用聚胺類、酸酐類等。

聚胺類可舉二次乙基三胺、二次丙基三胺、三次乙基四胺、四次乙基五胺、二甲基胺基丙胺、二乙基胺基丙胺、二丁基胺基丙胺、六次甲基二胺、N-胺乙基六氫吡啶、雙-胺丙基六氫吡啶、三甲基六次甲基二胺、異苯二甲酸二酞肼等脂肪族聚胺，4,4'-二胺基二苯醚、二胺基二苯醚、鄰-次苯基二胺、2,4-二苯次乙基二胺、鄰-二苯次乙基二胺、間-二苯次乙基二胺、甲苯次甲基二胺等芳香族聚胺為例。聚胺之添加量隨聚胺之種類而異，通常為除了可塑劑以外之組成物全量(亦即由固態電解質除去可塑劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(15)

後之組成物)之0.1至10wt%之範圍。

酸酐類可舉順丁烯二酸酐、十二碳烯丁二酸酐、氯橋酸(Chlorendic acid)酐、苯二甲酸酐、1,2,4,5-苯四甲酸酐、六氫苯二甲酸酐、甲基六氫苯二甲酸酐、四次甲基順丁烯二酸酐、四氫苯二甲酸酐、甲基四氫苯二甲酸酐、偏苯三甲酸(trimellitic acid)酐等為例。酸酐類之添加量隨酸酐之種類而異，通常為除了可塑劑以外之組成物全量之0.1至10wt%之範圍。此等的交聯可使用促進劑，做為聚胺類之交聯反應用者可舉：酚、甲苯酚、間苯二酚、五倍子酚、壬基酚、2,4,6-參(二甲基胺甲基)酚等，而做為酸酐類之交聯反應用者可舉：苄基二甲胺、2,4,6-參(二甲基胺甲基)酚、2-(二甲基胺乙基)酚、二甲苯胺、2-乙基-4-甲基咪唑等為例。促進劑之添加量隨促進劑之種類而異，通常為交聯劑之0.1至10wt%之範圍。

反應性官能基為乙烯性不飽和基之共聚物之交聯方法，可使用由有機過氧化物、偶氮化物等選出之自由基起始劑，以及紫外線、電子射線等活化能量射線。也可以再使用具有氫化矽之交聯劑。

有機過氧化物包括過氧化酮、過氧化吖啶、過氧化氫、過氧化二炔、過氧化二醚、過氧化酯等，可使用通常被用於交聯用途者，這些可舉過氧化甲乙酮、過氧化環己酮、1,1-雙(過氧化3'丁基)-3,3,5-三甲基環己烷、2,2-雙(過氧化3'丁基)辛烷、正-丁基-4,4-雙(過氧化3'丁基)戊酸酯、過氧化3'丁基氧、氫過氧異丙苯、過氧化2,5-

五、發明說明(16)

二甲基己烷-2,5-二氫、過氧化二-3'丁烷、3'丁基異丙苯基過氧化物，二異丙苯基過氧化物、 α, α' -雙(過氧化3'丁基-對-異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化3'丁基)己烷、過氧化苯甲酸、過氧化3'丁基碳酸異丙烷等為例。有機過氧化物之添加量隨有機過氧化物之種類而異，通常為除了可塑劑以外之組成物全量之0.1至10wt%之範圍內。

偶氮化物包括偶氮腈化合物、偶氮醯胺化合物、偶氮脒化合物等，可使用通常被用於交聯用途者，這些可舉2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-腈腈)、2-(胺甲醯基偶氮)異丁腈、2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、2,2-偶氮雙(2-甲基-N-苯丙醯脒)·二塩酸塩、2,2'-偶氮雙[N-(4-氯苯基)-2-甲基丙醯脒]·二塩酸塩、2,2'-偶氮雙[N-經基苯基)-2-甲基丙醯脒]·二塩酸塩、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(苯基甲基)丙醯脒]·二塩酸塩、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-丙烯基)丙醯脒]·二塩酸塩、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙醯脒)·二塩酸塩、2,2'-偶氮雙[N-(2-經乙基)-2-甲基丙醯脒]·二塩酸塩、2,2'-偶氮雙[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]·二塩酸塩、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]·二塩酸塩、2,2'-偶氮雙[2-(4,5,6,7-四氫-1H-1,3-二吡庚因(azepin)-2-基)丙烷]·二塩酸塩、2,2'-偶氮雙[2-3,4,5,6-四氫嘧啶-2-基)丙烷]·二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(17)

塩酸塩、2,2'-偶氮雙[2-(5-羥基-3,4,5,6-四氫嘧啶-2-基)丙烷·二塩酸塩、2,2'-偶氮雙{2-[1-(2-羥乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}·二塩酸塩、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)-2-羥乙基]丙醯胺}、2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)乙基]丙醯胺}、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯胺]、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙醯胺)二水合物、2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烷)、2,2'-偶氮雙異丁酸酯、4,4'-偶氮雙(4-氯吉草酸)、2,2'-偶氮雙[2-(羥甲基)丙腈]等為例。偶氮化合物之添加量隨偶氮化合物之種類而異，通常為除了可塑劑以外之組成物全體之0.1至10wt%之範圍內。

以紫外線等活化能量射線照射進行交聯時，式(III-c)所示單體成分之中以丙烯酸縮水甘油醚、甲基丙烯酸縮水甘油醚、桂皮酸縮水甘油醚為特佳。此外，可任意使用二乙氧基乙醚苯、2-羥基-2-甲基-1-苯丙烷-1-酮、苯甲基二甲基縮酮、1-(4-異丙基苯基)- α -羥基-2-甲基丙烷-1-酮、4-(2-羥基乙氧基)苯基-(2-羥基-2-丙基)酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羥基-環己基-苯酮、2-甲基-2-噁嗪基(4-硫甲基苯基)丙烷-1-酮等乙醚苯類，安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香異丁醚等安息香醚類，二苯基酮、間-苯甲醯基安息香酸甲酯、4-苯基二苯基酮、羥基二苯基酮、4-苯甲醯基-4'-甲基-二硫化苯、羥化二苯基酮、3,3',4,4'-四(3'丁基

五、發明說明(18)

過氧化蒽基)二苯基酮、4-苯甲醯基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氯-2-丙烯氧基)乙基]苯溴化甲胺、4-(苯甲醯基苯甲基)三甲基氯化銨等二苯基酮類，2-異丙基氧硫雜苯酮、2,4-二甲基氧硫雜苯酮、2,4-二乙基氧硫雜苯酮、2,4-二氯氧硫雜苯酮等氧硫雜苯酮類，疊氮苄、3-磺醯基疊氮安息香酸、4-磺醯基疊氮安息香酸、2,6-雙(4'-疊氮苯亞甲基)環己酮-2,2'-二磺酸(鈉塩)、對-疊氮苯甲醛、對-疊氮苯乙酮、對-疊氮安息香酸、對-疊氮苯亞甲基苯乙酮、對-疊氮苯亞甲基丙酮、4,4'-二疊氮查酮、1,3-雙(4'-疊氮苯亞甲基)丙酮、2,6-雙(4'-疊氮苯亞甲基)環己酮、2,6-雙(4-疊氮苯亞甲基)4-甲基環己酮、4,4'-二疊氮二苯乙烯-2,2'-二磺酸、1,3-雙(4'-疊氮苯亞甲基)-2-丙酮-2'-磺酸、1,3-雙(4'-疊氮亞肉桂基)-2-丙酮等疊氮類作為增感助劑。

可任意使用二丙烯酸乙二酯、二甲基丙烯酸乙二酯、二丙烯酸寡乙二酯、二甲基丙烯酸寡乙二酯、二丙烯酸丙二酯、二甲基丙烯酸丙二酯、二丙烯酸寡丙二酯、二甲基丙烯酸寡丙二酯、二丙烯酸基1,3-丁二酯、二丙烯酸1,4-丁二酯、二甲基丙烯酸1,3-甘油酯、1,1,1-三羥甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、1,1,1-三羥甲基乙烷二丙烯酸酯、三甲基丙烯酸五赤藻糖醇酯、1,2,6-己烷三丙烯酸酯、五甲基丙烯酸葡萄糖醇酯、亞甲基雙丙烯醯胺、亞甲基雙甲基丙烯醯胺二乙烯基苯、乙烯基甲基丙烯酸酯、乙烯基丁烯酸酯、乙烯基丙烯酸酯、乙烯基乙炔、三乙烯基苯、三烯丙基硫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

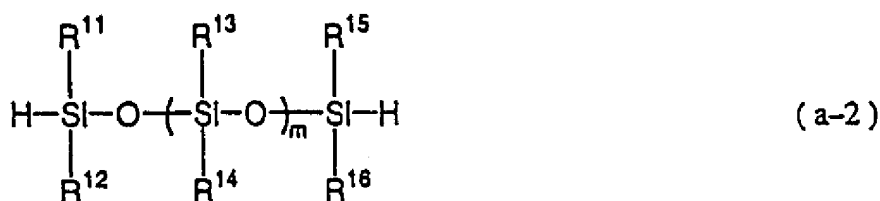
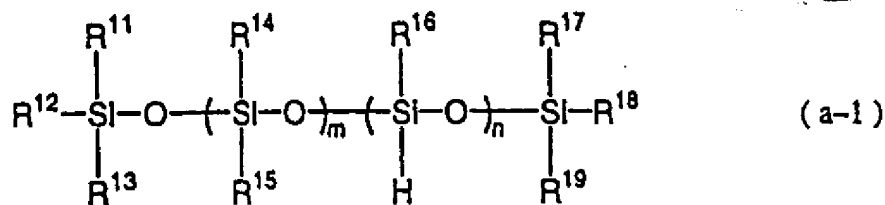
訂

五、發明說明(19)

化氯、二乙烯醚、二乙烯磺酸酯、二烯丙基鄰苯二甲酸酯、甘油三乙烯醚、烯丙基甲基丙烯酸酯、烯丙基丙烯酸酯、二烯丙基蘋果酸酯、二烯丙基反丁烯二酸酯、二烯丙基伊康酸酯、甲基甲基丙烯酸酯、丁基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、2-乙基己基丙烯酸酯、十二烷基甲基丙烯酸酯、丙烯酸乙二酯、三烯丙基異三聚氰酸酯、順丁烯二醯亞胺、苯基順丁烯二醯亞胺、對-苯醌二肟、順丁烯二酸酐、伊康酸等作為交聯助劑。

具有交聯乙烯性不飽和基的氫化矽之化合物而言，可使用至少具有2個氫化矽之化合物。尤其以聚矽氧烷化合物及聚矽烷化合物最佳。

聚矽氧烷化合物有包括式(a-1)或(a-2)表示之直鏈狀聚矽氧烷化合物，以及式(a-3)表示之環狀聚矽氧烷化合物。

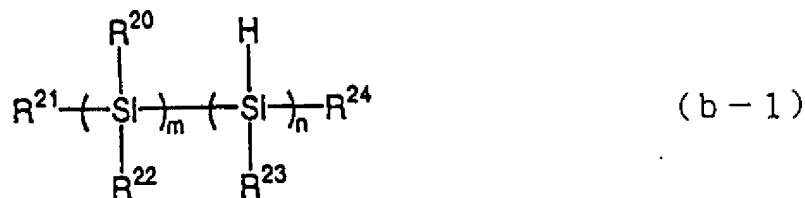


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(20)

但是式(a-1)至(a-3)中， R^{11} ， R^{12} ， R^{13} ， R^{14} ， R^{15} ， R^{16} ， R^{17} ， R^{18} ，以及 R^{19} 表示氫原子或碳數1至12之烴基或烴氧基， $n \geq 2$ ， $m \geq 0$ ， $2 \leq m+n \leq 300$ 。烴基以甲基、乙基等低級烴基較佳。烴氧基則以甲氧基、乙氧基等低級烴氧基較佳。

聚矽烷化合物可使用式(b-1)表示之直鏈狀聚矽烷化合物。



但是式(b-1)中， R^{20} ， R^{21} ， R^{22} ， R^{23} ，以及 R^{24} 表示氫原子或碳數1至12之烴基或烴氧基， $n \geq 2$ ， $m \geq 0$ ， $2 \leq m+n \leq 100$ 。

聚矽烷化反應之催化劑，可舉鈦、鉑等過渡金屬或其化合物、錯合物等為例。此外，也能使用過氧化物、胺類、磷類等。一般最常用之催化劑可舉二氯雙(乙腈)鈦(II)、氯參(三苯基磷)鉑(I)、氯化白金酸等為例。

含有鹵素原子(例如溴或碘原子)之共聚物之交聯方法，可使用聚胺類、羧基咪唑啉類、羧基噁啉類、硫脲類、聚羧類等交聯劑。聚胺類可舉六亞甲基二胺氨基甲酸酯、三乙烯基四胺、四乙烯基五胺、乙烯二胺氨基甲酸酯、二乙烯基三胺、二丙烯基三胺、二甲胺基丙胺、二乙胺基丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(21)

胺、二丁胺基丙胺、六亞甲基二胺、三甲基六亞甲基二胺、二胺基二苯醚、間-苯二胺、2,4-甲苯二胺、間-甲苯二胺、鄰-甲苯二胺、苯二甲基二胺等為例。羧基咪啉類可舉2-羧基咪唑啉、4-甲基-2-羧基咪唑啉、5-乙基-4-丁基-2-羧基咪唑啉等為例。羧基噁啉類可舉2-羧基噁啉、4,6-二甲基-2-羧基噁啉、5-丁基-2-羧基噁啉等為例。硫脲類可舉硫脲、乙烯硫脲、二丁基硫脲、三甲基硫脲、二乙基硫脲、三丁基硫脲等為例。聚羧類可舉2-二丁基胺基-4,6-二羧基-S-三吡、2-苯基胺基-4,6-二羧基三吡、,2,5-二羧基-1,3,4-噁唑、1,10-癸烷二硫醇、2,3-二羧基吡啶、2,3-二羧基噁啉、6-甲基噁啉-2,3-二硫磺酸塩等為例。交聯劑之添加量隨交聯劑之種類而異，通常為除了可塑劑以外之組成物全量之0.1至30wt%之範圍。

此外，在分子固態電解質中再添加作為受酸劑之金屬化合物，對含有鹵素之聚合物的熱安定性有所功效。這種作為受酸劑之金屬氧化物包括週期表第II族金屬之氧化物、氫氧化物、磺酸塩、羧酸塩、矽酸塩、硼酸塩、次磷酸塩、週期表VIA族金屬之氧化物、塩基性磺酸塩、塩基性羧酸塩、塩基性次磷酸塩、塩基性亞硫酸塩、三塩基性硫酸塩等。具體之例可舉氧化鎂、氫氧化鎂、氫氧化鋇、磺酸鎂、磺酸鋇、生石灰、消石灰、磺酸鈣、矽酸鈣、硬脂酸鈣、硬脂酸鋅、鄰苯二甲酸鈣、次磷酸鎂、次磷酸鈣、氧化鋅、氧化錫、一氧化鉛、氧化鉛、磺酸鉛、二塩基性鄰苯二甲酸鉛、二塩基性磺酸鉛、硬脂酸錫、塩基性次

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(22)

磷酸鉛、塩基性次磷酸錫、塩基性亞硫酸鉛、三塩基性硫酸鉛等為例。上述作為受酸劑之金屬化合物之配合量隨種類而異，通常為除了可塑劑以外之組成物全量之0.1至30 wt%之範圍。

本發明中使用之電解質塩化合物，以能溶劑於由聚醚共聚物或該共聚物之交聯體以及可塑劑構成之混合物者為佳。以下列舉之塩化物係在本發明中能夠有效使用者。

亦即：可舉由金屬陽離子、銻離子、胂離子、以及胍離子中選出之陽離子，與由氫離子、溴離子、碘離子、過氯酸離子、硫氰酸離子、四氫硼酸離子、硝酸離子、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、十八醴磺酸離子、辛基磺酸離子、十二烷基苯磺酸離子、茶磺酸離子、十二烷基茶磺酸離子、7,7,8,8-四氟基-對-哇諾二甲烷離子、 X^1SO_3^- 、 $[(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)\text{N}]^-$ 、 $[(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)(\text{X}^3\text{SO}_2)\text{C}]^-$ 以及 $[(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)\text{YC}]^-$ 中選出之陰離子結合而成之化合物為例。其中 X^1 、 X^2 、 X^3 、及Y為拉電子基。較佳者為 X^1 、 X^2 、 X^3 為各自獨立之碳數1至6之過氯烴基或過氯芳基，Y為硝基、亞硝基、巰基、羧基、或氟基者。 X^1 、 X^2 及 X^3 分別相同或相異均可。金屬陽離子可使用過渡金屬之陽離子，較佳為使用由Mn、Fe、Co、Ni、Cu、及Ag等金屬中選出之金屬陽離子。使用由Li、Na、K、Rb、Cs、Hg、Ca、及Ba等金屬中選出之金屬陽離子也能得到良好結果。亦可自由併用2種類以上之前述化合物作為電解質塩化合物。

本發明中，電解質塩化合物之使用量以使電解質塩化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (23)

合物之其耳數/環氧乙烷單位之總其耳數(包含聚醚共聚物之主鏈及支鏈之環乙烷單位之總其耳數)之值為0.0001至5為宜。較佳為0.001至0.5之範圍。此值若超過5,則其加工性、成形性、以及所得固態電解質之機械強度或柔軟性都將降低,離子傳導性也下降。

可塑劑為非質子性有機溶劑、數目平均分子量為200至5000之直鏈型或分支型聚烯烴二醇衍生物或金屬塩、或是該衍生物之金屬塩。

非質子性有機溶劑,以非質子性之醚類及酯類為佳。具體者可舉丙烯磺酸酯、 γ -丁內酯、丁烯磺酸酯、乙烯磺酸酯、二甲基磺酸酯、乙基甲基磺酸酯、二乙基磺酸酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二甲氧基丙烷、3-甲基-2-噁唑啉酮、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,3-二噁戊烷、4,4-甲基-1,3-二噁戊烷、3'-丁醚、異丁醚、1,2-乙氧基甲氧基乙烷、乙二醇基二甲醚、乙二醇基二乙醚、三乙二醇基二甲醚、三乙二醇基二乙醚、四乙二醇基二甲醚、四乙二醇基二乙醚、伸乙基直鏈聚醚、伸乙基二直鏈聚醚、甲基四直鏈聚醚、甲基三直鏈聚醚、甲基二直鏈聚醚、甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯等為例。也可以使用彼等之2種以上混合物。其中特佳者為丙烯磺酸塩、 γ -丁內酯、丁烯磺酸塩、3-甲基-2-噁唑啉酮等。此外,三乙二醇基二甲醚、三乙二醇基二乙醚、四乙二醇基二甲醚、四乙二醇基二乙醚等也是特佳之有機溶劑。

直鏈型及分支型聚烯烴二醇之衍生物或金屬塩、及該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(24)

衍生物之金屬塩，係由數目平均分子量為200至5000之聚烯烴二醇得來者。聚烯烴二醇可舉聚乙二醇或聚丙二醇等為例。其衍生物有由碳數1至8之烷基、碳數3至8之烯基構成之酯類衍生物或醚類衍生物。

衍生物中，醚類衍生物可舉二甲醚、二乙醚、二丙醚、二烯丙醚等二醚類為例，酯類衍生物可舉二甲基丙烯酸聚烯烴二酯（例如二甲基丙烯酸聚乙二醇）、二乙酸聚烯烴二酯（例如二乙酸聚乙二醇）、二丙烯酸聚烯烴二酯（例如二丙烯酸聚乙二醇）等二酯類為例。

金屬塩可舉聚烯烴二醇之鈉塩、鋰塩、二烴基鋁塩等為例。

衍生物之金屬塩有單甲基醚、單乙基醚、單丙基醚、單丁基醚、單己基醚、單-2-乙基-己基醚、單烯丙基醚等單醚類以及單乙酸酯、單丙烯酸酯、單甲基丙烯酸酯等單酯類之鈉塩、鋰塩、二烴基鋁塩（例如二辛基鋁塩）等。聚烯烴二醇衍生物之金屬塩之例，有聚乙二醇單甲基醚之二辛基鋁塩、聚乙二醇單乙基醚之二辛基鋁塩、聚乙二醇單烯丙基醚之二辛基鋁塩等。

使用聚烯烴二醇之數目平均分子量之更佳範圍為200至2000。

可塑劑可採用任意配合比例，但是對聚醚共聚物100重量份，以使用0至2000重量份為宜，以1至2000重量份較佳，例如10至1000重量份。以10至500重量份特佳。

使用高分子固態電解質時，若必需具備難燃性之情況

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(25)

下，可使用難燃劑。難燃劑可由溴化環氧化物、四溴雙苯酚-A、氯化石臘等鹵化物，三氧化錫、五氧化錫、氫氯化鋁、氫氧化鎂、磷酸酯、聚磷酸塩、以及硼酸鋅中選用並添加有效量。

本發明高分子固態電解質之製法並無特殊限制，通常將各成分以機械混合即可。必需進行交聯之多元共聚物之情況下，各別成分經機械混合後，雖可以使進行交聯反應等方法製造之，但在交聯後長時間浸漬於可塑劑中使浸滲亦可。機械混合手段可任意使用各種捏合機類、開放式滾輥、擠製機等。

反應性官能基為反應性矽基時，用於交聯反應之水量，僅由大氣中之濕氣即已容易引發反應，故無特殊限制。可能短時間內在冷水或溫水浴中進行，也能在蒸氣氣態環境中進行交聯反應。

反應性官能基為含有環氧基之圓基之共聚物時，若使用聚胺或酸酐時，交聯反應可在10至200℃之溫度條件下經10分鐘至20小時而完成。

反應性官能基為乙烯性不飽和基之情況下，利用自由基起始劑時，交聯反應可在10至200℃之溫度條件下經1分鐘至20小時而完成。此外，利用紫外線等高能射線之情況下，一般可使用增感劑。通常交聯反應可在10至150℃之溫度條件下經0.1秒至1小時而完成。含有氫化矽之交聯劑，交聯反應可在10至180℃之溫度條件下經10分鐘至10小時而完成。

五、發明說明(26)

電解質塩化合物及可塑劑與聚醚共聚物混合之方法並無特殊限制，有將聚醚共聚物長時間浸漬於含有電解質塩化合物及可塑劑之有機溶劑中使浸滲之方法、以機械方式使電解質塩化合物及可塑劑混入聚醚共聚物之方法，將聚醚共聚物及電解質塩化合物溶解於可塑劑中使混合之方法、或是先使聚醚共聚物溶於其他有機溶劑，再與可塑劑混合之方法等。使用有機溶劑進行製造時，可單獨或混合使用例如四氫呋喃、丙酮、乙腈、二甲基甲酰胺、二甲亞砜、二噁烷、甲乙酮、甲異丁酮等各種極性溶劑。

本發明所示之高分子固態電解質具有優異機械強度及柔軟性，利用這些性質可以容易製得大面積薄膜形狀之固態電解質。例如使用本發明之高分子電解質，可製成電池。這種情況下，正極材料可使用鋰-錳複合氧化物、鈷酸鋰、五氧化釩、聚乙烯、聚胺、聚苯胺、聚苯、聚硫代苯、聚氧化苯、聚吡咯、聚呋喃、聚甘菊環等。負極材料可使用鋰被石墨或碳之層間吸貯之積層化合物、鋰金屬、鋰-鋁合金等。此外，利用高度電氣傳導性，也能考慮被用來作為鹼金屬離子、Cu離子、Ca離子、及Hg離子等陽離子之離子電極之隔膜之用途。本發明之高分子固態電解質特別適合作為電池、電容、感測器等電氣化學裝置用之材料。

發明之較佳樣態

以下提示實施例以具體說明本發明。

以下之實施例及比較例中，式(I)之單體(縮水甘油醚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(29)

式(1): $R^1 = -C_2H_5$, $R^2 = -CH_3$, $m=1$, $n=2$ (在實施例2使用)

A: 乙二醇基縮水甘油基乙醚

B: 二乙二醇基單甲醚

式(1): $R^1 = -CH_3$, $R^2 = -CH_3$, $m=2$, $n=2$ (在實施例3使用)

A: 二乙二醇基縮水甘油基甲醚

B: 二乙二醇基單甲醚

式(1): $R^1 = -CH_3$, $R^2 = -CH_3$, $m=3$, $n=1$ (在實施例4使用)

A: 三乙二醇基縮水甘油基甲醚

B: 乙二醇基單甲醚

式(1): $R^1 = -CH_3$, $R^2 = -CH_3$, $m=1$, $n=2$ (在實施例6使用)

A: 乙二醇基縮水甘油基甲醚

B: 二乙二醇基單甲醚

式(1): $R^1 = -CH_2-CH=CH_2$, $R^2 = -CH_3$, $m=1$, $n=1$ (在實施例7使用)

A: 乙二醇基縮水甘油基烯丙醚

B: 乙二醇基單甲醚

催化劑之製造例

具備攪拌機、溫度計、以及蒸餾裝置之三口燒瓶中，置入三丁基氯化錫10g及三丁基磷酸酯35g，在氮氣流下攪拌同時於250℃加熱20分鐘使釐去釐出物而得到固態縮合物之殘留物。在以下之聚合反應中，使用本有機錫/磷酸酯縮合物作為聚合用催化劑。

由元素分析及¹H NMR質譜法進行聚醚共聚物之單體換算組成分析。聚醚共聚物之分子量測定係以膠透層析術進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(30)

行測定。由標準苯乙烯換算法算出分子量。膠透層析術測定係採用島津製作所之測定裝置RID-6A、昭和電工公司製造之Shodex KD-807、KD-806、KD-806M、以及KD-803管柱，以及二甲基甲醯胺(DMF)作為溶劑，在60℃進行。玻璃態轉移溫度、融解熱量等項目係使用理學電氣公司製造之差示掃描熱量計DSC 8230 B，在氮氣環境中，於-100至80℃之溫度範圍，以10℃/min之昇溫速度測定之。導電率之測定，係以白金電極夾持於1mmHg下真空乾燥72小時之薄膜(或是凝膠狀薄膜)，使用0.5v電壓、頻率範圍5Hz至1MHz之交流法，以複數阻抗法算出之。固態電解質薄膜之柔軟性，係於25℃使薄膜折曲180度時，由折損之有無評價之。

實施例 1

以氮氣置換內容量為3L之玻璃製四口燒瓶之內部，於其中置入示於催化劑製造例之縮合物質1g作為催化劑、水分調整為10ppm以下之2-縮水甘油氧基-1,3-雙(2-甲氧基乙氧基)丙烷300g、以及正己烷1000g作為溶劑，以氣體層析術追蹤2-縮水甘油氧基-1,3-雙(2-甲氧基乙氧基)丙烷之聚合率同時逐次添加環氧乙烷75g。以甲醇停止聚合反應。以傾析法取出聚合物後，於常壓下在40℃乾燥24小時，再於減壓下在45℃乾燥10小時，得到聚合物350g。該共聚物之玻璃態轉移溫度為-73℃、重量平均分子量為25萬、融解熱量為8J/g。由¹H NMR質譜法進行該共聚物之單體換算組成分析，結果如表1所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(31)

實施例 2 至 7

使用表 1 所示之單體，依與實施例 1 相同之催化劑及操作進行共聚合，所得結果示於表 1。

實施例 8 至 11 以及比較例 1 至 4

實施例 1~4 中所得之共聚物 1g 及表 3 之聚醚共聚物(比較例 1 為聚環氧乙烷) 1g 溶解於四氫呋喃 20ml，與過氯酸鉀之四氫呋喃溶液混合使其耳比(電解質塩化合物之其耳數/聚醚共聚物之醚之氧原子總其耳數)為 0.05。將該混合液塗佈於聚四氫乙烯製之模具上使充分乾燥而製得薄膜。薄膜之導電率。依上述之交流法測定之。所得結果示於表 2 及表 3。比較例 4 為具有 1 個寡氧乙烯之縮水甘油醚與環氧乙烷之共聚物之例。

實施例 12

實施例 5 中所得之共聚物 1g 溶解於 20ml 乙腈，與 LiTFSI 之乙腈溶液混合使其耳比(鋰雙三氟甲烷磺酸亞胺(以下稱為 LiTFSI)之其耳數/聚醚共聚物之醚之氧原子總其耳數)為 0.05。將該混合液塗佈於聚四氫乙烯製之模具上使充分乾燥而製得薄膜。依實施例 8 至 11 同樣方法測定薄膜之特性。於 25℃ 固態電解質之導電率為 $6.2 \times 10^{-4} \text{ s/cm}$ 。所得結果示於表 2。

實施例 13

實施例 8 中製得之共聚物 1g 溶解於 20ml 乙腈，與 LiTFSI 之乙腈溶液混合使其耳比(LiTFSI 之其耳數/醚之氧原子總其耳數)為 0.03。將該混合液塗佈於聚四氫乙烯製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(32)

之模具上使充分乾燥而製得薄膜。依實施例8至11同樣方法測定薄膜之特性。所得結果示於表2。

實施例14

除了莫耳比(LiTFSI之莫耳數/醚之氧原子總莫耳數)改變為0.05以外，其餘依實施例13同樣方法製得薄膜。依實施例8至11同樣方法測定薄膜之特性。所得結果示於表2。

本發明之高分子固態電解質具有特殊優異離子傳導性之事實，由與比較例之對比而明顯可知。

實施例15

使用實施例10中製得之高分子固態電解質作為電解質、鋰金屬箔作為負極、鈷酸鋰(LiCoO_2)作為正極，構成二次電池。高分子固態電解質之尺寸為 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 。鋰箔之尺寸為 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ 。鈷酸鋰係將既定量之碘酸鋰及碘酸鈷粉末混合後，經 900°C 、5小時燒成處理調製而成。然後將之粉碎，對所得之鈷酸鋰85重量份，添加乙炔黑12重量份以及實施例10中製得之高分子固態電解質3重量份，以滾棍使混合後，於 300kgf/cm^2 之壓力下模壓形成成為 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 之尺寸，作為電池之正極。

以鋰金屬箔與鈷酸鋰板夾持實施例10中製得之高分子固態電解質，施加 10kgf/cm^2 壓力使界面密貼，同時於 25°C 檢查電池之充放電特性。初期端電壓為 3.8V 時之放電電流為 0.1mA/cm^2 ，在 0.1mA/cm^2 下可進行充電。本實施例之電池因為容易製成薄片產品，所以可構成質輕且大容量之電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

表 1 共 聚 物

加入之單體 (mol%)	實 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
環氧乙烷	60	90	83	78	88	71	95
式 (1) 之單體成份	40	10	17	22	12	29	5
式 (1) 之構成單位							
取代基: R^1	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂
取代基: R^2	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
聚合度: n	1	1	2	3	1	1	1
聚合度: n	1	2	2	1	1	2	1
共聚物之組成 (mol)							
環氧乙烷	63	90	85	80	88	72	95
式 (1) 之單體成份	37	10	15	20	12	28	5
共聚物之重量平均分子量	25萬	90萬	152萬	65萬	410萬	80萬	190萬
共聚物之玻璃態轉移溫度 (°C)	-73	-70	-72	-73	-70	-72	-69
共聚物之融解熱量 (J/g)	8	62	41	27	51	18	82

五、發明說明 (33)

A7
B7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

表2 高分子固態電解質

		實施例						
		8	9	10	11	12	13	14
使用之共聚物	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	
固態電解質薄膜之導電率 (s/cm)								
25℃	8.7×10^{-4}	2.1×10^{-4}	7.9×10^{-4}	5.7×10^{-4}	6.2×10^{-4}	7.1×10^{-4}	1.8×10^{-4}	

五、發明說明(34)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

表 3

比 較 例

	1	2	3	4
共聚物之組成 (mol%)				
環氧乙烷	100	98	10	20
表氯醇				
環氧丙烷				
乙二醇基縮水甘油基甲醚				80
式 (1) 之單體		2	90	
式 (1) 之構成單位				
取代基: R ¹		-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	
取代基: R ²		-CH ₃	-CH ₃	
聚合度: $\bar{n}$		1	1	
聚合度: η		1	1	
共聚物之重量平均分子量	25萬	390萬	20萬	120萬
共聚物之玻璃態轉移溫度 (°C)	-59	-62	-68	-63
共聚物之融解熱量 (J/g)	170	98	40	35
固態電解質薄膜之導電率 (s/cm)				
25°C	1.6×10^{-6}	1.7×10^{-5}	因為塑性變形而無法測定	
				1.2×10^{-4}

五、發明說明 (35)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

叮

五、發明說明(37)

B: 二乙二醇基單甲醚

式(1): $R^1 = -CH_3$, $R^2 = -CH_3$, $m = 3$, $n = 1$ (在實施例19及26使用)

A: 三乙二醇基縮水甘油基甲醚

B: 乙二醇基單甲醚

式(1): $R^1 = -CH_3$, $R^2 = -CH_3$, $m = 1$, $n = 2$ (在實施例21及28使用)

A: 乙二醇基縮水甘油基甲醚

B: 二乙二醇基單甲醚

式(1): $R^1 = -CH_2-CH=CH_2$, $R^2 = -CH_3$, $m = 1$, $n = 1$ (在實施例22使用)

A: 乙二醇基縮水甘油基烯丙醚

B: 乙二醇基單甲醚

式(1): $R^1 = -CH_2H_5$, $R^2 = -CH_3$, $m = 1$, $n = 2$ (在實施例24使用)

A: 乙二醇基縮水甘油基乙醚

B: 乙二醇基單甲醚

實施例16

以氮氣置換內容量為3L之玻璃製四口燒瓶之內部，於其中置入示於催化劑之製造例之縮合物質1g作為催化劑、水分調整為10ppm以下之烯丙基縮水甘油醚17g、2-縮水甘油氧基-1,3-雙(2-甲氧基乙氧基)丙烷160g、以及正己烷1000g作為溶劑，以氣體層析術追蹤2-縮水甘油氧基-1,3-雙(2-甲氧基乙氧基)丙烷之聚合率同時逐次添加環氧乙烷

五、發明說明(38)

190g。以甲醇停止聚合反應。以傾析法取出聚合物後，於常壓下在40℃乾燥24小時，再於減壓下在45℃乾燥10小時，得到聚合物321g。該共聚物之玻璃態轉移溫度為-71℃、重量平均分子量為370萬、融解熱量為60J/g。由¹H NMR質譜法進行該聚合物之單體換算組成分析，結果如表4所示。

實施例 17至 28

使用表4所示之單體，以與實施例16相同之催化劑及操作進行共聚合，所得結果示於表4。

實施例 29

實施例16中所得之共聚物1g及交聯劑二異丙苯基過氧化物0.015g溶解於四氫呋喃20ml，與過氯酸鋰之四氫呋喃溶液混合使其耳比(電解質鹽化合物之莫耳數)/(共聚物之醚之氧原子總莫耳數)為0.05。將該混合液塗佈於聚四氯乙烯製之模具上使乾燥後，於170℃、60kgw/cm²加熱加壓10分鐘而製得薄膜。有關本薄膜之導電率及柔軟性測定結果示於表5。

實施例 30

實施例17中所得之聚醚共聚物1g及交聯劑1,1-雙(過氧化3'-丁基)-3,3,5-三甲基環己烷0.02g溶解於四氫呋喃20ml。與過氯酸鋰之四氫呋喃溶液混合使其耳比(電解質鹽化合物之莫耳數)/(共聚物之醚之氧原子總莫耳數)為0.05。將該混合液塗佈於聚四氯乙烯製之模具上使乾燥後，於145℃、100kgw/cm²加熱加壓10分鐘而製得薄膜。有

五、發明說明(39)

關本薄膜之導電率及柔軟性測定結果示於表5。

實施例 31

實施例 18 中所得之聚醚共聚物 1g 及交聯劑苯甲酸酐 0.015g 溶解於 20ml 乙腈，與鋰雙三氟甲烷磺酸亞胺之乙腈溶液混合使其耳比(電解質鹽化合物之其耳數)/(共聚物之醚之氧原子總其耳數)為 0.05。然後依實施例 29 之同樣方法製得薄膜。有關本薄膜之導電率及柔軟性測定結果示於表 5。

實施例 32

實施例 19 中所得之聚醚共聚物 1g 及交聯劑偶氮雙異丁腈 0.02g 溶解於 20ml 四氫呋喃，與過氯酸鋰之四氫呋喃溶液混合使其耳比(電解質鹽化合物之其耳數)/(共聚物之醚之氧原子總其耳數)為 0.05。該混合液塗佈於聚四氟乙烯製之模具上使乾燥後，在氬氣環境下於 100℃ 放置 2 小時而製得薄膜。有關本薄膜之導電率及柔軟性測定結果示於表 5。

實施例 33

實施例 20 中所得之聚醚共聚物 1g 及增感劑 2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙烷-1-酮 0.02g 溶解於 20ml 四氫呋喃，與過氯酸鋰之四氫呋喃溶液混合使其耳比(電解質鹽化合物之其耳數)/(共聚物之醚之氧原子總其耳數)為 0.05。將該混合液塗佈於聚四氟乙烯製之模具上使乾燥後，在氬氣環境中以紫外線(30mW/cm², 360nm)於 50℃ 照射 10 分鐘而製得薄膜。有關本薄膜之導電率及柔軟性測定結果示於表 5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

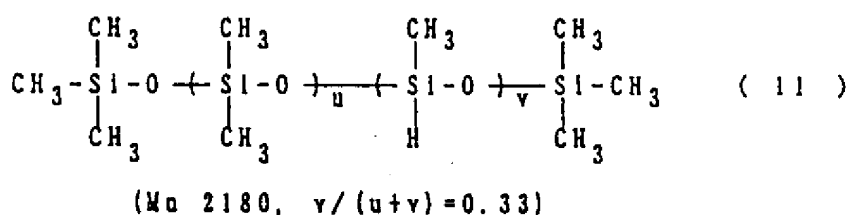
訂

五、發明說明(40)

實施例 34

實施例 21 中所得之聚醚共聚物 1g 及式 (11) 所示之聚矽氧烷 0.2g 溶解於 10ml 甲苯，加入含有氯化鉍酸 1wt% 之異丙醇溶液，再與鋰雙三氟甲烷磺酸亞胺之甲苯溶液混合使其耳比(電解質鹽化合物之莫耳數)/(共聚物之醚之氧原子總莫耳數)為 0.05。依實施例 29 同樣方法製得薄膜。有關本薄膜之導電率及柔軟性測定結果示於表 5。

式 (11) 中， M_n 表示數目平均分子量。

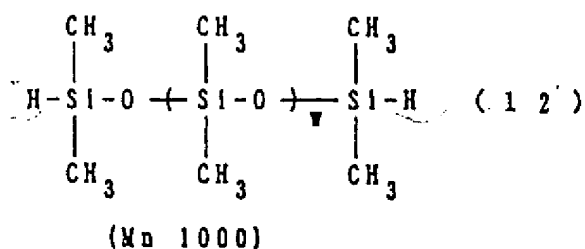
實施例 35

實施例 22 中所得之聚醚共聚物 1g 及式 (12) 表示之聚矽氧烷 0.2g 溶解於 10ml 甲苯，加入含有氯化鉍酸 1wt% 之異丙醇溶液，再與鋰雙三氟甲烷磺酸亞胺之甲苯溶液混合使其耳比(可溶性電解質鹽化合物之莫耳數)/(共聚物之醚之氧原子總莫耳數)為 0.05。依實施例 29 同樣方法製得薄膜。有關本薄膜之導電率及柔軟性測定結果示於表 5。式 (12) 中 M_n 表示數目平均分子量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(41)

實施例 36

實施例 23 中所得之聚醚共聚物 1g 及催化劑二丁基錫二月桂酸塩 5mg 溶解於 20ml 四氫呋喃，與過氯酸鋰之四氫呋喃溶液混合使其耳比（電解質塩化合物之莫耳數）/（共聚物之醚之氧原子總莫耳數）為 0.05。對此混合液加入與含有反應性矽基之成份等量之水。將此混合液塗佈於聚四氯乙烯製之模具上使乾燥後，在氬氣環境下於 100℃ 放置 3 小時而製得薄膜。有關本薄膜之導電率及柔軟性測定結果示於表 5。

實施例 37

實施例 24 中所得之聚醚共聚物 1g 溶解於 20ml 四氫呋喃，與過氯酸鋰之四氫呋喃溶液混合使其耳比（電解質塩化合物之莫耳數）/（共聚體之醚之氧原子總莫耳數）為 0.05。對此混合液加入含有反應性矽基之成份之 3 倍莫耳量之水。將此混合液塗佈於聚四氯乙烯製之模具上使乾燥後，在 160℃、20kgv/cm² 加熱加壓 10 分鐘而製得薄膜。有關本薄膜之導電率及柔軟性測定結果示於表 5。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(42)

實施例 38

實施例 25 中所得之聚醚共聚物 1g 及催化劑二丁基錫二月桂酸鹽 5mg 溶解於 20ml 四氫呋喃，加水 10ml 並攪拌 15 分鐘，在常壓下除去溶劑後，於 80℃ 乾燥 10 小時而製得交聯體。所得交聯體以含有過氯酸鋰 100mg 之四氫呋喃溶液處理 20 小時使浸滲後，於 170℃、80kgw/cm² 加熱加壓 10 分鐘而製得薄膜。有關本薄膜之導電率及柔軟性測定結果示於表 5。

實施例 39

實施例 26 中所得之聚醚共聚物 1g 及順丁烯二酸酐 150mg 溶解於 20ml 四氫呋喃。與過氯酸鋰之四氫呋喃溶液混合使其耳比(可溶性電解質鹽化合物之其耳數)/(共聚物之醚之氧原子總其耳數)為 0.05。將該混合液塗佈於聚四氯乙烯製之模具上使乾燥後，於 160℃、20kgw/cm² 下加熱加壓 1 小時而製得薄膜。有關本薄膜之導電率及柔軟性測定結果示於表 5。

實施例 40

實施例 37 中所得之聚醚共聚物 1g 及二乙烯三胺 50mg 溶解於 20ml 四氫呋喃，與過氯酸鋰之四氫呋喃溶液混合使其耳比(可溶性電解質鹽化合物之其耳數)/(共聚體之醚之氧原子總其耳數)為 0.05。將該混合液塗佈於聚四氯乙烯製之模具上使乾燥後，在氫氣環境下於 100℃ 放置 10 分鐘而製得薄膜。有關本薄膜之導電率及柔軟性測定結果示於表 5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(43)

實施例 41

實施例 38 中所得之共聚物 1g 及二乙烯三胺 50mg 溶解於 20ml 四氫呋喃，於 40℃ 進行反應 2 小時。在減壓下除去溶劑後，於 60℃ 乾燥 6 小時而製得交聯體。所得交聯體以含有 100mg 過氯酸鋰之四氫呋喃溶液 5ml 處理 20 小時使浸滲後，於 160℃、100kgw/cm² 下加熱加壓 10 分鐘而製得薄膜。有關本薄膜之導電率及柔軟性測定結果示於表 5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 4 共 聚 物

加入之單體 (mol %)	實 施 例									
	16	17	18	19	20	21	22			
環氧乙烷	85	90	80	58	70	55	91			
烯丙基縮水甘油醚	3	4			4	3	2			
甲基丙烯酸縮水甘油酯			3	3						
式 (1) 之單體	12	6	17	39	26	42	7			
式 (1) 之構成單位										
取代基: R ¹	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂			
取代基: R ²	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃			
聚合度: n	1	1	2	2	3	1	1			
聚合度: n	1	2	2	1	1	2	1			
生成共聚物之組成 (mol %)										
環氧乙烷	85	91	81	60	72	57	91			
烯丙基縮水甘油醚	3	3			4	3	2			
甲基丙烯酸縮水甘油酯			3	3						
式 (1) 之單體	12	6	16	37	24	40	7			
共聚物之重量平均分子量	370萬	260萬	98萬	58萬	171萬	26萬	125萬			
共聚物之玻璃態轉移溫度 (°C)	-71	-69	-71	-74	-72	-74	-70			
共聚物之融解熱量 (J/g)	60	71	45	10	29	3	58			

五、發明說明 (44)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表4(續) 共聚物

實 施 例	加入之單體 (mol%)							
	23	24	25	26	27	28		
環氧乙烷	90	80	70	80	75	65		
3-縮水甘油 氧基丙基 甲基二甲氧砂烷	0.1	0.05						
2,3-環氧丙基-2',3'-環氧丙基-2',3'-環氧丙基-2'-甲基丙醚			0.03	8	8	10		
式(1)之單體	9.9	19.95	29.97	12	17	25		
式(1)之構成單體								
取代基: R ¹	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
取代基: R ²	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
聚合度: n	1	1	2	3	1	1	1	2
聚合度: n	1	1	2	1	1	1	1	2
生成共聚物之組成 (mol%)								
環氧乙烷	90.5	81	72	82	76	67		
3-縮水甘油 氧基丙基 甲基二甲氧砂烷	0.1	0.05						
3-縮水甘油 氧基丙基 三甲氧砂烷			0.03					
2,3-環氧丙基-2',3'-環氧丙基-2',3'-環氧丙基-2'-甲基丙醚				7	7	8		
二乙二醇基-2,3-環氧丙基-2',3'-環氧丙基-2'-甲基丙醚	9.4	18.95	27.97	11	17	25		
式(1)之單體	410萬	260萬	110萬	65萬	42萬	28萬		
共聚物之重量平均分子量	-71	-71	-72	-71	-71	-74		
共聚物之玻璃態轉移溫度 (°C)	75	47	33	41	32	18		
共聚物之融解熱量 (J/g)								

五、發明說明(45)

表5 高分子固態電解質

實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	實施例
29	30	31	32	33	34
					35

使用之共聚物

固態電解質薄膜之柔軟性 實施例16 實施例17 實施例18 實施例19 實施例20 實施例21 實施例22

固態電解質薄膜之導電率 未折損 未折損 未折損 未折損 未折損 未折損 未折損

(S/cm)

25℃	3.4×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻⁴	5.2×10 ⁻⁴	6.2×10 ⁻⁴	5.1×10 ⁻⁴	7.5×10 ⁻⁴	9.8×10 ⁻⁵
65℃	1.7×10 ⁻³	9.3×10 ⁻³	2.7×10 ⁻³	3.3×10 ⁻³	2.6×10 ⁻³	4.8×10 ⁻³	7.2×10 ⁻⁴

表5(續) 高分子固態電解質

實施例

36	37	38	39	40	41
----	----	----	----	----	----

使用之共聚物

固態電解質薄膜之柔軟性 實施例23 實施例24 實施例25 實施例26 實施例27 實施例28

固態電解質薄膜之導電率 未折損 未折損 未折損 未折損 未折損 未折損

(S/cm)

25℃	2.1×10 ⁻⁴	2.2×10 ⁻⁴	4.1×10 ⁻⁴	3.1×10 ⁻⁴	4.6×10 ⁻⁴	5.7×10 ⁻⁴
65℃	1.0×10 ⁻³	1.1×10 ⁻³	2.3×10 ⁻³	1.5×10 ⁻³	2.5×10 ⁻³	3.1×10 ⁻³

444044

A7
B7

五、發明說明(46)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

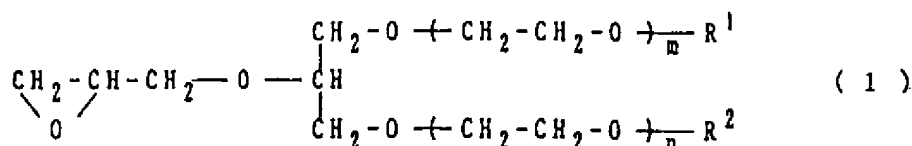
表 6 共聚物及高分子固態電解質

生成共聚物之組成 (mol %)	比 較 例			
	5	6	7	8
環氧乙烷	80	98	63	60
烯丙基縮水甘油醚		2		
3-縮水甘油氧基丙基三甲氧矽烷			27	
2,3-環氧丙基-2',3'-環氧-2'-甲基丙醚				30
式(1)之構造單位	20		10	10
式(1)之構成單位				
取代基: R ¹	-C ₂ H ₅			
取代基: R ²	-CH ₃			
聚合度: n	1			
聚合度: n	1			
共聚物之數目平均分子量	78萬	360萬	不溶於溶劑	不溶於溶劑
共聚物之玻璃態轉移溫度 (°C)	-70	-62	無法測定	無法測定
共聚物之融解熱量 (J/g)	45	145	無法測定	無法測定
固態電解質薄膜之柔軟性	未折損	未折損	不能形成薄膜	不能形成薄膜
固態電解質薄膜之導電率				
25°C	7.5×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻⁶	無法測定	無法測定
65°C	因塑性變形而難以測定	9.5×10 ⁻⁶	無法測定	無法測定

五、發明說明 (48)

五、發明說明 (49)

註：式(1)之單體：



實施例 42

以實施例 29 中製得之交聯高分子固態電解質作為電解質、鋰金屬箔作為負極、鈷酸鋰 (LiCoO_2) 作為正極構成二次電池。交聯高分子固態電解質之尺寸為 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 、鋰箔之尺寸為 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ 、鈷酸鋰係將既定量之磷酸鋰及磷酸鈷粉末混合後，於 900°C 燒成處理 5 小時調製而成。然後將其粉碎，對製得之鈷酸鋰 85 重量份加入乙炔黑 12 重量份以及實施例 29 中製得之交聯高分子固態電解質 3 重量份，以研鉢混合後，將之以 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 之壓力模壓成形為 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ ，作為電池之正極。

以鋰金屬箔與鈷酸鋰板銑持實施例29中製得之交聯高分子固態電解質，施加 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 壓力使界面密貼，同時檢查電池之充放電特性。初期端電壓為 3.8V 時之放電電流為 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ，在 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 下可進行充電。本實施例之電池因為容易製成薄形產品，所以可構成質輕且大容量之電池。

實施例 43

以氮氣置換內容量為3L之玻璃製四口燒瓶之內部，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

叮

五、發明說明(50)

於其中置入有機錫-磷酸酯縮合物質1g、調整水分為10ppm以下之式(1)縮水甘油醚化合物($R^1, R^2 = -CH_3$, $n=2$)222g(作為催化劑)、以及正己烷1000g作為溶劑。以氣體層析術追蹤縮水甘油醚化合物之聚合率,同時逐次添加環氧乙烷28g。以甲醇停止聚合反應。以傾析法取出聚合物後,在常壓下於40℃乾燥24小時,再於減壓下在45℃乾燥10小時,得到聚合物195g。該聚合物之玻璃態轉移溫度為-75℃、由膠透層析術測得之重量平均分子量為15萬,融解熱量則不存在。以 1H NMR質譜法測定該聚合物之單體換算組成分析結果如表7所示。製得之聚醚共聚物1g,與過氯酸鋰之丙烯磺酸鹽溶液1g混合使其耳比(可溶性電解質鹽化合物之莫耳數)/(聚醚共聚物之醚之氧原子總莫耳數)為0.05。將該混合液塗佈於聚四氫乙烯製之模具上,於100℃、 $2kg/cm^2$ 加熱加壓10分鐘而製得薄膜。

實施例 44

採用有機錫-磷酸酯縮合物催化劑系統依實施例43同樣方法聚合而成之表7之聚醚共聚物1g、交聯劑乙烯硫脲0.015g、以及二價苯二甲酸鉛0.05g,與過氯酸鋰之丙烯磺酸鹽溶液0.8g混合使其耳比(電解質鹽化合物之莫耳數)/(共聚體之醚之氧原子總莫耳數)為0.07。將該混合液塗佈於聚四氫乙烯製之模具上使乾燥後,於170℃、 $60kgw/cm^2$ 加熱加壓15分鐘而製得薄膜。

實施例 45

採用有機錫-磷酸酯縮合物催化劑系統,依實施例43

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(51)

同樣方法聚合而成之表7之聚醚共聚物1g及交聯劑二異丙苯基過氧化物0.015g，與過氯酸鋰之丙烯磺酸鹽溶液0.7g混合使其耳比(可溶性電解質鹽化合物之其耳數)/(聚醚共聚物之醚之氧原子總其耳數)為0.05。將該混合液塗佈於聚四氯乙烯製之模具上，於160℃、20kg/cm²下加熱加壓10分鐘，製得凝膠狀之薄膜。

實施例46

採用有機錫-磷酸酯縮合物催化劑系統，依實施例43同樣方法聚合而成之表7之聚醚共聚物1g、聚乙二醇二甲醚(數目平均分子量Mn: 1000)0.3g、以及交聯劑二異丙苯基過氧化物0.015g溶解於20ml四氫呋喃，與過氯酸鋰之四氫呋喃溶液5ml混合使其耳比(電解質鹽化合物之其耳數)/(聚醚共聚物之醚之氧原子總其耳數)為0.05。將該混合液塗佈於聚四氯乙烯製之模具上使乾燥後，於160℃、20kg/cm²下加熱加壓10分鐘而製得薄膜。

實施例47

採用有機錫-磷酸酯縮合物催化劑系統，依實施例43同樣方法聚合而成之表7之聚醚共聚物1g、聚乙二醇二乙醚(Mn: 1000)0.2g、以及交聯劑二異丙苯基過氧化物0.015g溶解於20ml四氫呋喃，與過氯酸鋰之四氫呋喃溶液5ml混合使其耳比(電解質鹽化合物之其耳數)/(聚醚共聚物之醚之氧原子總其耳數)為0.05。將該溶液塗佈於聚四氯乙烯之模具上，於160℃、20kg/cm²下加熱加壓10分鐘而製得薄膜。

五、發明說明(52)

實施例 48

採用有機錫-磷酸酯縮合物催化劑系統，依實施例 43 同樣方法聚合而成之表 7 之聚醚共聚物 1g、聚乙二醇之鋰鹽（對數目平均分子量 400 之聚乙二醇加入 2 倍莫耳數之金屬鋰。於室溫下放置 3 天而成者）0.3g、以及交聯劑二異丙苯基過氧化物 0.015g 溶解於 20ml 四氫呋喃溶液，與過氯酸鋰之四氫呋喃溶液 5ml 混合使其耳比（電解質鹽化合物之莫耳數）/（聚醚共聚物之醚之氧原子總莫耳數）為 0.05。將該混合液塗佈於聚四氟乙烯製之模具上，於 160℃、20kg/cm² 下加熱加壓 10 分鐘而製得薄膜。

實施例 49

採用有機錫-磷酸酯縮合物催化劑系統，依實施例 43 同樣方法聚合而成之表 7 之聚醚共聚物 1g 及聚乙二醇單甲醚之鈉鹽（對數目平均分子量 500 之聚乙二醇單乙醚加入等莫耳數之金屬鈉。於室溫下放置 3 天而成者）0.4g，加入 20ml 鋰雙三氟甲烷磺酸亞胺之四氫呋喃溶液中使其耳比（電解質鹽化合物之莫耳數）/（聚醚共聚物之醚之氧原子總莫耳數）為 0.05。加入對含有反應性矽基之成分等莫耳數之水並予混合。將其塗佈於聚四氟乙烯製之模具上，於 160℃、20kg/cm² 下加熱加壓 10 分鐘而製得薄膜。

實施例 50 至 52

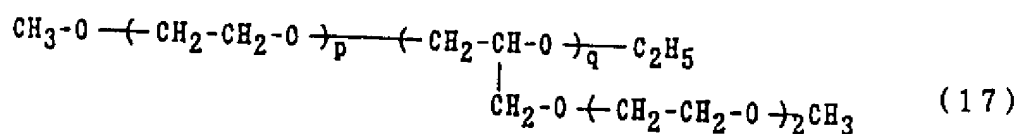
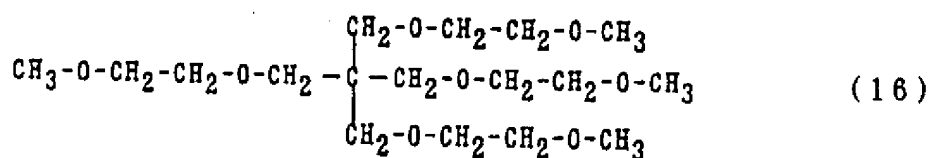
採用有機錫-磷酸酯縮合物催化劑，依實施例 43 同樣方法聚合而成之表 7 之聚醚共聚物 1g、交聯劑二異丙苯基過氧化物 0.01g、以及 N,N'-間-仲苯基雙順丁烯二酸亞胺

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

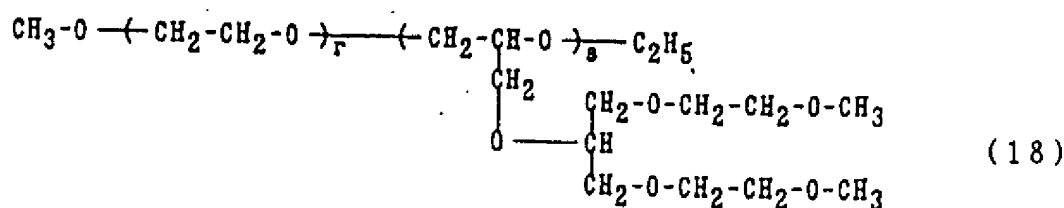
訂

五、發明說明 (53)

0.005g, 加入過氯酸鉀之乙腈溶液 10ml 使其耳比 (可溶性電解質鹽化合物之莫耳數) / (聚醚共聚物之醚之氧原子總莫耳數) 為 0.06。在實施例 50、51、52 中分別與式 (16)、(17)、(18) 所示之分支型乙二醇衍生物混合。將該混合液塗佈於聚四氟乙烯製之模具上使乾燥後, 於 160℃、20kgw/cm² 下加熱加壓 10 分鐘而製得薄膜。



$$\text{Mn } 560, \quad q/(p+q) = 0.1$$



$$\text{Mn } 880, \quad S/(r+s) = 0.1$$

(Mn 為平均分子量)

比較例 9

採用有機錫-磷酸酯總合物催化劑系統並依實施例 43 同

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(54)

樣方法聚合而成之表8之聚環氧乙烷1g，與過氯酸鋰之四氫呋喃溶液混合使其耳比(電解質塩化合物之莫耳數)/(聚醚共聚物之醚之氧原子總莫耳數)為0.05。再加入將聚乙二醇二甲醚(Mn: 1000)0.2g溶解於20ml四氫呋喃而成之溶液後，塗佈於聚四氫乙烯製之模具上，加壓成型而製得薄膜。

比較例 10

除了使用以有機錫-磷酸酯縮合物催化劑系統並依實施例43同樣方法製得之表8之聚醚共聚物以外，依比較例9之同樣操作進行，但無法製成薄膜。

比較例 11

採用有機錫-磷酸酯縮合物催化劑系統並依實施例43之同樣方法聚合而成之表8之聚醚共聚物1g、及交聯劑二異丙苯基過氧化物0.015g溶解於20ml四氫呋喃，與過氯酸鋰之四氫呋喃溶液混合使其耳比(電解質塩化合物之莫耳數)/(聚醚共聚物之醚之氧原子總莫耳數)為0.05。再加入將聚乙二醇二甲醚(Mn: 1000)0.2g溶解於20ml四氫呋喃而成之溶液。將此混合液塗抹於聚四氫乙烯製之模具上，使乾燥以充分除去四氫呋喃後，於160℃、20kg/cm²加熱加壓10分鐘而製得薄膜。

比較例 12

除了使用以有機錫-磷酸酯縮合物催化劑系統並依實施例43之同樣方法聚合而成之表8之聚醚共聚物以外，依實施例45之同樣方法製得薄膜。

五、發明說明(55)

實施例 53

使用實施例 45 中製得之高分子固態電解質作為電解質、鋰金屬箔作為負極、鈷酸鋰 (LiCoO_2) 作為正極構成二次電池。高分子固態電解質之尺寸為 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 。鋰箔之尺寸為 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ 。鈷酸鋰係將既定量之碳酸鋰及碳酸鈷粉末混合後，以 900°C 燒成處理 5 小時調製而成。隨後將其粉碎，對所得之鈷酸鋰 85 重量份添加乙炔黑 12 重量份及實施例 45 中製得之交聯高分子固態電解質 3 重量份並以滾軋使混合後，於 $300\text{kgw}/\text{cm}^2$ 之壓力下模壓成型為 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ ，作為電池之正極。

以鋰金屬箔與鈷酸鋰板夾持實施例 45 中製得之高分子固態電解質，施加 $10\text{kgw}/\text{cm}^2$ 之壓力使界面密貼並於 25°C 檢查電池之充放電特性。初期端電壓為 3.8V 時之放電電流為 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ，在 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 下可進行充電。本實施例之電池因為容易製成薄形產品，所以可構成質輕且大容量之電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表7

實施例							
生成共聚物之組成 (mol %)	43	44	45	46	47	48	49
環氧乙烷	50	90	52	59	89.97	54	68
烯丙基縮水甘油醚			3				
甲基丙烯酸縮水甘油酯				4			
3-縮水甘油氧基丙基三甲氧矽烷					0.03		
2,3-環氧丙基-2',3'-環氧-2'-甲基丙醚							
式(1)之單體	50	10	45	37	10	14	12
式(1)之構成單位						32	20
取代基: R ¹	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂
取代基: R ²	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
聚合度: n	2	1	2	3	1	1	1
聚合度: n	2	2	2	1	1	2	1
共聚物之重量平均分子量	15萬	180萬	72萬	85萬	220萬	89萬	56萬
共聚物之玻璃態轉移溫度 (°C)	-75	-71	-74	-73	-69	-71	-72
共聚物之融解熱量 (J/g)	0	45	0	0	41	0	4
相當於1g共聚物之有機溶劑或聚 烯烴二醇類化合物之量 (g)	1.0	0.8	0.7	0.3	0.2	0.3	0.4
固態電解質薄膜之導電率 (S/cm)	1.0×10 ⁻²	5.6×10 ⁻³	7.9×10 ⁻³	4.4×10 ⁻³	3.5×10 ⁻³	6.2×10 ⁻³	3.9×10 ⁻³
25°C							

五、發明說明(56)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 7 (續)

實 施 例			
50	51	52	
生成共聚物之組成 (mol%)			
環氧乙烷	80	75	80
烯丙基縮水甘油醚	2	3	1
甲基丙稀酸縮水甘油酯			
3-縮水甘油丙基丙基三甲氧矽烷			
2,3-環氧丙基-2',3'-環氧-2'-甲基丙醚			
式(1)之單體	18	22	19
式(1)之構成單位			
取代基: R ¹	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃
取代基: R ²	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
聚合度: n	2	2	2
聚合度: n	2	1	2
共聚物之重量平均分子量	120萬	70萬	95萬
共聚物之玻璃態轉移溫度 (°C)	-69	-72	-72
共聚物之融解熱量 (J/g)	35	1	2
相當於1g共融解物之有機溶劑或聚			
烯烴二醇類化合物之量 (g)	0.5	1.0	1.0
固態電解質薄膜之導電率			
(S/cm)			
25°C	3.0 × 10 ⁻³	5.3 × 10 ⁻³	4.5 × 10 ⁻³

五、發明說明 (57)

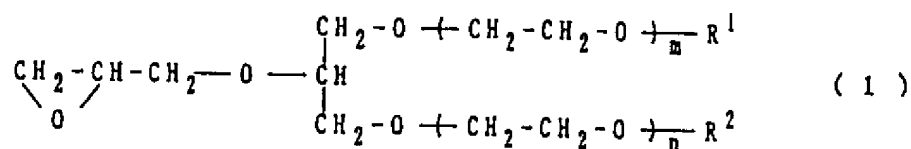
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 8

比 較 例			
9	10	11	12
生成共聚合物之組成 (mol%)			
環氧乙烷	100	98	58
烯丙基縮水甘油醚		2	3
表氯醇			39
式 (1) 之單體	100		
式 (1) 之構成單位			
取代基: R^1	-C ₂ H ₅		
取代基: R^2	-CH ₃		
聚合度: n	1		
聚合度: n	2		
共聚物之重量平均分子量	120萬	95萬	22萬
共聚物之玻璃態轉移溫度 (°C)	-59	-62	-49
共聚物之融解熱量 (J/g)	168	153	0
共聚物於 1g 共聚物之有機溶劑或聚			
烯烴二醇類化合物之量 (g)	0.2	0.2	0.6
固態電解質薄膜之導電率			
(S/cm)			
25°C	9.1×10^{-5}	無法形成薄膜	1.3×10^{-4} 1.6×10^{-6}

五、發明說明 (58)

註：式(1)之單體：



依實施例1同樣催化劑及操作，使環氧乙烷98mol%與式(1)之單體成份(R^1 及 R^2 為甲基， m 及 n 為2)2mol%進行共聚合。所得共聚物之組成為環氧乙烷99mol%與式(1)之單體成分1mol%。共聚物之重量平均分子量為120萬，玻璃態轉移溫度為 -69°C 、融解熱量為 98J/g 。

由製得之共聚物依實施例 13 之同樣方法作成薄膜。此時添加 LiTFSI 之莫耳比 (LiTFSI 之莫耳數 / 共聚物之醚之氧原子總莫耳數) 調整為 0.05。25℃ 下固態電解質薄膜之導電率為 $1.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

本發明之高分子固態電解質之加工性、成形性、機械強度、柔軟性及耐熱性等均優異，而且其離子傳導性亦有顯著改善。因此可期待作為固態電池（尤其是二次電池）、大容量電容、顯示材料例如電子彩色顯示器等電子機器之應用，也能夠被期待作為橡膠或塑膠材料用之靜電防止劑或制電材料之應用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 聚醚共聚物以及高分子固態電解質)

本發明係有關聚醚共聚物及使用該共聚物之高分子固態電解質者。該高分子固態電解質是將(1)具有衍生自環氧乙烷之主鏈及擁有兩個寡氧乙烯基之側鏈之聚醚共聚物，(2)電解質塩類化合物，以及(3)視需要選用作為可塑劑之非質子性有機溶劑，或是數目平均分子量為200至500之聚烯烴二醇之衍生物或金屬塩、或是該衍生物之金屬塩中之任一者共同配合而成者。所製得之高分子固態電解質比既有之固態電解質具有更優異之離子傳導性，此外，加工性、成形性、機械強度亦優異。該高分子固態電解質可與鋰金屬負極及鈷酸鋰正極組合構成二次電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

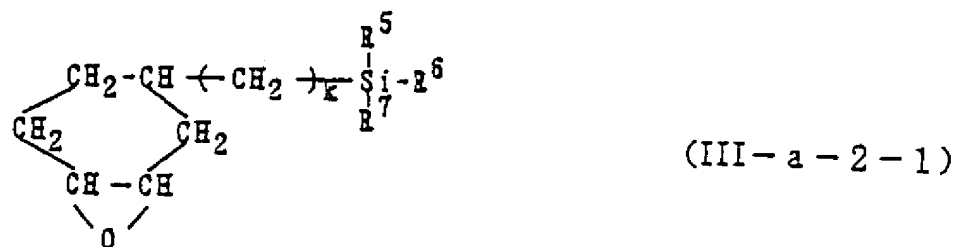
裝

英文發明摘要(發明之名稱: POLYETHER COPOLYMER AND POLYMER SOLID ELECTROLYTE)

A solid polymer electrolyte obtained by blending (1) a polyether copolymer having a main chain, which is derived from ethylene oxide, and a side chain having two oligooxyethylene groups, (2) an electrolyte salt compound, and, if necessary, (3) a plasticizer which is any one of an aprotic organic solvent or a derivative or metal salt of a polyalkylene glycol having a number-average molecular weight of 200 to 5,000 or a metal salt of the derivative, is superior in ionic conductivity and also superior in processability, moldability and mechanical strength to a conventional solid electrolyte. A secondary battery is constructed by using the solid polymer electrolyte in combination with a lithium metal negative electrode and a lithium cobaltate positive electrode.

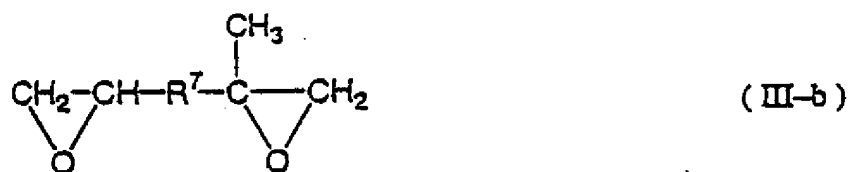
訂

線

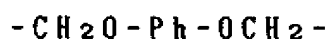
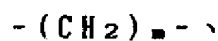


[式中 R^5 、 R^6 、 R^7 可分別相同或相異，但至少一者為烷氧基，其餘者為烷基， K 表示 1 至 6] 所示者；

形成重複單位 (C) 之單體為具有 2 個環氧基的式 (III-b) 所示者



式中 R^7 為



[式中 A^1 及 A^2 為氫或甲基， Ph 為伸苯基， n 為 0 至 12 之整數]

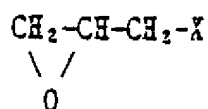
其中形成重複單位 (C) 之單體為具有乙烯性不飽和基的式 (III-c)：



[式中R⁸為具有乙烯性不飽和基之團基]

所示者；

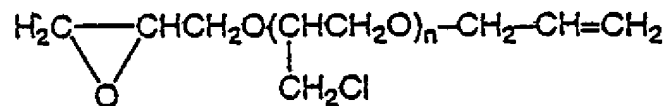
其中具有鹵素原子的單體為



[式中X為溴原子(Br)或碘原子(I)]。

2. 如申請專利範圍第1項之聚醚共聚物，其中以差示掃描熱量計(DSC)測定之玻璃態轉移溫度為-60℃以下、融解熱量為90J/g以下者。
3. 如申請專利範圍第1項之聚醚共聚物，其中形成重複單位(C)之具有反應性矽基之單體為3-縮水甘油氧基丙基三甲氧矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧矽烷、4-(1,2-環氧)丁基三甲氧矽烷、5-(1,2-環氧)戊基三甲氧矽烷，以及2-(3,4環氧環己基)乙基三甲氧矽烷者。
4. 如申請專利範圍第1項之聚醚共聚物，其中形成重複單位(C)之具有2個環氧基的單體為2,3-環氧丙基-2',3'-環氧-2'-甲基丙醚或為乙二醇基-2,3-環氧丙基-2',3'-環氧-2'-甲基丙醚者。
5. 如申請專利範圍第1項之聚醚共聚物，其中形成重複單位(C)之具有乙烯性不飽和基的單體為烯丙基縮水甘油醚、4-乙烯基環己基縮水甘油醚、 α -苄烯基縮水甘油醚、環己烯基甲基縮水甘油醚、對-乙烯基苯甲基縮水甘油醚、烯丙基苯基縮水甘油醚、乙烯基縮水甘油醚、3,4-環氧-1-丁烷、3,4-環氧-1-戊烷、4,5-環氧-2-

戊烷、1,2-環氧-5,9-環十二二烯、3,4-環氧-1-乙烯基環己烷、1,2-環氧-5-環辛烷、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、山梨酸縮水甘油酯、桂皮酸縮水甘油酯、丁烯酸縮水甘油酯、縮水甘油基-4-己酸酯、具有1至12個環氧乙烷鏈之寡乙二醇基縮水甘油醚丙烯酸酯、具有1至12個環氧乙烷鏈之寡乙二醇基縮水甘油醚甲基丙烯酸酯、具有1至12個環氧乙烷鏈之寡乙二醇基烯丙基縮水甘油醚、或是



(n = 1至12)。

6. 如申請專利範圍第1項之聚醚共聚物，其中之聚醚共聚物係由重複單位(A)10至95mol%、重複單位(B)90至5mol%、以及重複單位(C)0至10mol%所構成者。

7. 一種高分子固態電解質，係由

(1)申請專利範圍第1項之聚醚共聚物、

(2)電解質塩化合物，以及

(3)視需要由非質子性有機溶劑，以及數目平均分子量為200至5000之直鏈型或分支型聚烯烴二醇之衍生物或金屬塩或該衍生物之金屬塩所成組群中選出之可塑劑

所構成者；

其中(2)電解質塩化合物為由金屬陽離子、銨離子、脒離子、以及胍離子中選出之陽離子，與由氯離子、

溴離子、碘離子、過氯酸離子、硫氰酸離子、四氟硼酸離子、硝酸離子、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、十八鹽磷酸離子、辛基磷酸離子、十二烷基苯磷酸離子、萘磷酸離子、十二烷基萘磷酸離子、7,7,8,8-四氟基-對-噻諾二甲烷離子、 X^1SO_3^- 、 $[(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)\text{N}]^-$ 、 $[(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)(\text{X}^3\text{SO}_2)\text{C}]^-$ 、以及 $[(\text{X}^1\text{SO}_2)(\text{X}^2\text{SO}_2)\text{YC}]^-$ (其中 X^1 、 X^2 、 X^3 、及Y為拉電子基)選出之陰離子結合而成之化合物者。

8. 如申請專利範圍第7項之高分子固態電解質，其中 X^1 、 X^2 、及 X^3 為各自獨立之碳數1至6之過氟烷基或過氟芳基，Y為硝基、亞硝基、胺基、羧基、或氟基者。
9. 如申請專利範圍第7項之高分子固態電解質，其中金屬陽離子係由Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、及Ba中選出之金屬陽離子者。
10. 如申請專利範圍第7項之高分子固態電解質，其中金屬陽離子為過渡金屬之陽離子者。
11. 如申請專利範圍第7項之高分子固態電解質，其中金屬陽離子係由Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、及Ag中選出之金屬陽離子者。
12. 如申請專利範圍第7項之高分子固態電解質、其中電解質塩化合物與聚醚共聚物之配合比例為使電解質塩化合物之莫耳數/共聚物中環氧乙烷單位之總莫耳數之值為0.0001至5者。
13. 如申請專利範圍第7項之高分子固態電解質，其中非質子性有機溶劑係由醚類及酯類中選出之非質子性有

機溶劑者。

14. 如申請專利範圍第7項之高分子固態電解質，其中非質子性有機溶劑係由丙烯碳酸酯、 γ -丁丙酯、丁烯碳酸酯、3-甲基-2-噁唑啉酮中選出之有機溶劑者。
15. 如申請專利範圍第7項之高分子固態電解質，其中非質子性有機溶劑係由三乙二醇基二甲醚、三乙二醇基二乙醚、四乙二醇基二甲醚、四乙二醇基二乙醚中選出之有機溶劑者。
16. 如申請專利範圍第7項之高分子固態電解質，其中聚烯烴二醇之數目平均分子量為200~2000者。
17. 如申請專利範圍第7項之高分子固態電解質，其中聚烯烴二醇為聚乙二醇或聚丙二醇者。
18. 如申請專利範圍第7項之高分子固態電解質，其中聚烯烴二醇之衍生物為醚類衍生物或酯類衍生物者。
19. 如申請專利範圍第18項之高分子固態電解質，其中聚烯烴二醇之醚類衍生物為聚乙二醇基二甲醚、聚乙二醇基二乙醚、聚乙二醇基二烯丙醚中之任一者。
20. 如申請專利範圍第18項之高分子固態電解質，其中聚烯烴二醇之酯類衍生物為二甲基丙烯酸聚乙二醇酯、二丙烯酸聚乙二醇酯、乙酸聚乙二醇酯中之任一者。
21. 如申請專利範圍第7項之高分子固態電解質，其中聚烯烴二醇之金屬塩為鈉塩、鋰塩、或二烷基鋁塩中之任一者。
22. 如申請專利範圍第7項之高分子固態電解質，其中聚烯烴二醇之金屬塩為聚乙二醇之鋰塩或聚乙二醇之二

烷基鋁塩中之任一者。

23. 如申請專利範圍第7項之高分子固態電解質，其中聚烯烴二醇衍生物之金屬塩為聚乙二醇基單甲醚之鋰塩、聚乙二醇基單乙醚之鋰塩、聚乙二醇基單烯丙醚之鋰塩中之任一者。

24. 如申請專利範圍第7項之高分子固態電解質，其中聚烯烴二醇衍生物之金屬塩為聚乙二醇單甲醚之二辛基鋁塩、聚乙二醇單乙醚之二辛基鋁塩、聚乙二醇單烯丙醚之二辛基鋁塩中之任一者。

25. 如申請專利範圍第7項之高分子固態電解質，其中相對於聚醚共聚物100重量份使用可塑劑1~2000重量份者。

26. 一種電池，係由申請專利範圍第1項之高分子固態電解質、正極、及負極所構成者。

四、中文發明摘要(發明之名稱: 聚醚共聚物以及高分子固態電解質)

本發明係有關聚醚共聚物及使用該共聚物之高分子固態電解質者。該高分子固態電解質是將(1)具有衍生自環氧乙烷之主鏈及擁有兩個寡氧乙烯基之側鏈之聚醚共聚物，(2)電解質塩類化合物，以及(3)視需要選用作為可塑劑之非質子性有機溶劑，或是數目平均分子量為200至500之聚烯烴二醇之衍生物或金屬塩、或是該衍生物之金屬塩中之任一者共同配合而成者。所製得之高分子固態電解質比既有之固態電解質具有更優異之離子傳導性，此外，加工性、成形性、機械強度亦優異。該高分子固態電解質可與鋰金屬負極及鈷酸鋰正極組合構成二次電池。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱: POLYETHER COPOLYMER AND POLYMER SOLID ELECTROLYTE)

A solid polymer electrolyte obtained by blending (1) a polyether copolymer having a main chain, which is derived from ethylene oxide, and a side chain having two oligooxyethylene groups, (2) an electrolyte salt compound, and, if necessary, (3) a plasticizer which is any one of an aprotic organic solvent or a derivative or metal salt of a polyalkylene glycol having a number-average molecular weight of 200 to 5,000 or a metal salt of the derivative, is superior in ionic conductivity and also superior in processability, moldability and mechanical strength to a conventional solid electrolyte. A secondary battery is constructed by using the solid polymer electrolyte in combination with a lithium metal negative electrode and a lithium cobaltate positive electrode.

訂

線

附件一

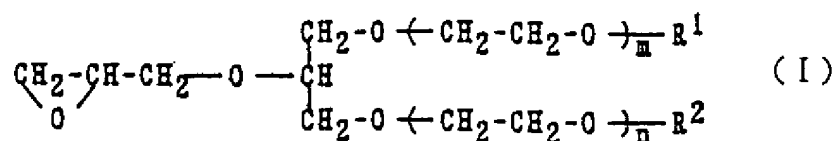
第 86118417 號 專 利 申 請 案

申請專利範圍修正本

(89 年 10 月 25 日)

1. 一種聚醚共聚物，係由

(A)式 (I):



[式中 R^1 及 R^2 分別為碳數 1 至 6 之烷基或碳數 2 至 6 之烯基， m 及 n 分別為 1 至 12 之整數] 所示之單體衍生之重複單位 0.5 至 99 mol%。

(B) 式 (II) 所示之單體衍生之重複單位 99.5 至 100% :



(C) 含有 (a) 反應性矽基、(b) 環氧基、(c) 乙烯性不飽和基、或 (d) 鹵素原子之單體衍生之重複單位 0 至 15 mol %

所構成，重量平均分子量為 10^3 至 10^7 之交聯或未交聯者；其中形成重複單位(C)之單體為具有反應性矽基之式(III-a-1-1)、(III-a-1-2)、或(II-a-2-1)

