

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-533323

(P2017-533323A)

(43) 公表日 平成29年11月9日(2017.11.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 220/28 (2006.01)	C08F 220/28	4 J 0 3 6
C08F 8/00 (2006.01)	C08F 8/00	4 J 1 0 0
C08G 59/32 (2006.01)	C08G 59/32	
C08G 59/50 (2006.01)	C08G 59/50	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2017-523470 (P2017-523470)	(71) 出願人	513138072
(86) (22) 出願日	平成27年11月3日 (2015.11.3)		ハイドローケベック
(85) 翻訳文提出日	平成29年4月28日 (2017.4.28)		カナダ国 エイチ2ゼット 1エー4 ケ
(86) 国際出願番号	PCT/CA2015/051127		ベック, モントリオール, ブール,
(87) 国際公開番号	W02016/070270		ルネーレベスク オー., 75
(87) 国際公開日	平成28年5月12日 (2016.5.12)	(74) 代理人	100078282
(31) 優先権主張番号	2,870,076		弁理士 山本 秀策
(32) 優先日	平成26年11月3日 (2014.11.3)	(74) 代理人	100113413
(33) 優先権主張国	カナダ (CA)		弁理士 森下 夏樹
(31) 優先権主張番号	2,886,173	(74) 代理人	100181674
(32) 優先日	平成27年3月24日 (2015.3.24)		弁理士 飯田 貴敏
(33) 優先権主張国	カナダ (CA)	(74) 代理人	100181641
			弁理士 石川 大輔
		(74) 代理人	230113332
			弁護士 山本 健策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ランダムコポリマーおよび揮発性ポリアミン架橋剤に基づく架橋ポリマー、ならびにその製造プロセス

(57) 【要約】

架橋ポリマー、および例えば、電解質膜としての電気化学システムにおけるこれらの使用が記載されている。より正確には、これらの架橋ポリマーは、揮発性ポリアミン架橋剤を用いた、グリシジルメタクリレートまたはグリシジルアクリレートのモノマー、およびポリ(エチレングリコール)メチルアクリレートまたはポリ(エチレングリコール)メチルメタクリレートのモノマーに基づくランダムコポリマーの架橋によって形成される。本技術はまた、電気化学的用途における架橋ポリマーの使用に関する。例えば、本願の架橋ポリマーは、電気化学セル用固体電解質膜の調製において使用され得る。

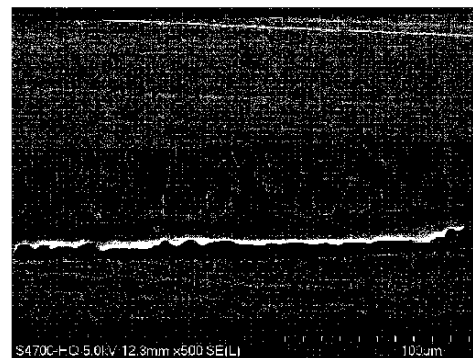


FIGURE 3

【特許請求の範囲】

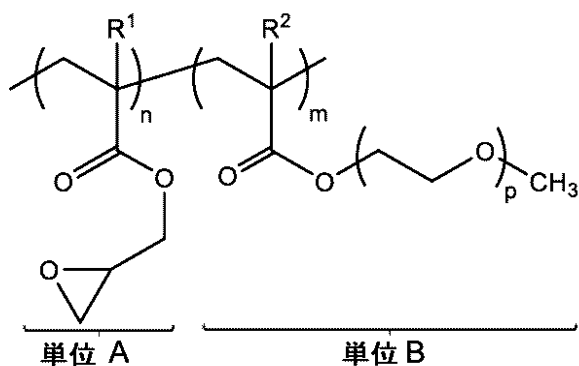
【請求項 1】

グリシジルメタクリレートまたはグリシジルアクリレート（モノマー A）およびポリ（エチレングリコール）メチルアクリレートまたはポリ（エチレングリコール）メチルメタクリレート（モノマー B）に基づくランダムコポリマー、ならびに揮発性ポリアミン架橋剤から構成される架橋ポリマー。

【請求項 2】

前記ランダムコポリマーが、式 I：

【化 7】



式 I

10

20

（式中、

R^1 および R^2 は、出現ごとに独立して、水素原子またはメチル基であり；

n は、単位 A（モノマー A に由来する）がコポリマー組成物の 10 ～ 45 モル％に相当するようなものであり；

m は、単位 B（モノマー B に由来する）が前記コポリマー組成物の 55 ～ 90 モル％に相当するようなものであり、ここで、 $n + m = 100\%$ であり；

p は、単位 B 中に存在するエチレングリコール単位の数の規定し、両端を含む 2 から 30 の間であるか、または単位 B が、両端を含む 200 から 1000 g/mol の間の数モル重量を有するようなものである）

のものであり、式 I の前記ランダムコポリマーが、両端を含む 100000 から 400000 g/mol の間の数モル重量を有する、請求項 1 に記載のポリマー。

30

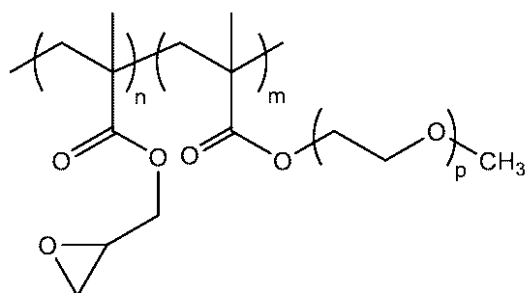
【請求項 3】

R^1 がメチル基であり、 R^2 が水素原子である、請求項 2 に記載のポリマー。

【請求項 4】

前記ランダムコポリマーが、式 II：

【化 8】



式 II

40

（式中、

50

n、m、およびpは、請求項2に規定した通りである)

のものであり、式I Iの前記ランダムコポリマーが、両端を含む100000から400000g/molの間の数モル重量を有する、請求項2に記載のポリマー。

【請求項5】

前記ランダムコポリマーの数モル重量が、両端を含む100000~250000g/molの範囲内であり、単位Aが前記ランダムコポリマー組成物の15~35mol%に相当する、請求項2から4のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項6】

前記コポリマーの数モル重量が、両端を含む250000~400000g/molの範囲内であり、単位Aが前記コポリマー組成物の35~45mol%に相当する、請求項2から4のいずれか一項に記載のポリマー。

10

【請求項7】

前記ランダムコポリマーの数モル重量が、280000~360000g/molの間であり、単位Aが前記コポリマー組成物の約39mol%に相当する、請求項2から4のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項8】

前記架橋剤が、1個または2個の炭素、および少なくとも2個のアミン基を含むアルキル化合物であり、前記架橋剤は、150未満の沸点を有する、請求項1から7のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項9】

20

前記架橋剤が、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノプロパン、またはこれらの少なくとも2種の混合物、好ましくはエチレンジアミンである、請求項1から8のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項10】

前記架橋剤がエチレンジアミンである、請求項9に記載のポリマー。

【請求項11】

請求項1から10のいずれか一項に記載の架橋ポリマーを調製するためのプロセスであって、

(a) 前記ランダムコポリマーおよび前記揮発性ポリアミン架橋剤を混合するステップと；

30

(b) ステップ(a)で得られた混合物を架橋するステップと；

(c) 蒸発によって、残留する前記揮発性ポリアミン架橋剤を除くステップとを含み、ステップ(b)および(c)は、同時にまたは順に実施される、プロセス。

【請求項12】

ステップ(a)で得られた前記混合物を支持体上に広げるステップをさらに含む、請求項11に記載のプロセス。

【請求項13】

ステップ(a)における溶媒の添加を含む、請求項11または12に記載のプロセス。

【請求項14】

40

前記溶媒が、低級アルコール(メタノール、エタノール、イソプロパノール、もしくはn-プロパノールなど)、水、またはこれらの少なくとも2種の混合物を含む、請求項13に記載のプロセス。

【請求項15】

前記溶媒が、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、およびこれらの混合物から選択される低級アルコールである、請求項14に記載のプロセス。

【請求項16】

前記溶媒がエタノールである、請求項15に記載のプロセス。

【請求項17】

前記架橋するステップ(b)の前に、例えば、50から100の間、または60か

50

ら 9 0 の間の温度で大気圧下での蒸発による溶媒蒸発ステップをさらに含む、請求項 1 3 から 1 6 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 1 8】

前記架橋するステップ (b) が、加熱ステップを含む、請求項 1 1 から 1 7 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 1 9】

ステップ (c) が、真空下での加熱による蒸発のステップを含む、請求項 1 1 から 1 8 のいずれか一項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0 0 0 1】

技術分野

本願は、ポリマーおよび電気化学的用途におけるこれらの使用の分野に関する。より特定すれば、本技術は、架橋ランダムコポリマーの分野に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

背景

リチウム - ポリマーバッテリーにおいて膜を使用するとき遭遇する問題の 1 つは、経時的なこれらの分解に関するものである。この現象は、その機械的強度を増強するために架橋された膜を形成している間に化学的に、または光化学によって活性化されるラジカル架橋剤を使用するとき特に重要である。実際に、ポリマー構造中にフリーラジカルが形成すると、主鎖に存在するプロトンの抽出によって膜の分解が引き起こされ、それによって鎖切断機構が引き起こされる。この現象は、反応を開始するために UV 光を使用している間に特に重要である (Koo, G.-H.ら、J. Appl. Polym. Sc., 2 0 1 2 年、1 2 5 巻 (4 号)、2 6 5 9 ~ 2 6 6 7 頁 ; および Shyichuk, A. V.ら、Polymer Degradation and Stability、2 0 0 5 年、8 8 巻 (3 号)、4 1 5 ~ 4 1 9 頁を参照)。

20

【0 0 0 3】

アミンのオキシラン基との反応による化学的架橋は、エポキシ系コーティングの世界で一般的であり、その大きい反応性に起因してますます化学者の関心を引いている (Benaglia, M.ら、Polym. Chem., 2 0 1 3 年、4 巻 (1 号)、1 2 4 ~ 1 3 2 頁 ; および Gadwal, I.ら、Macromolecules、2 0 1 3 年、4 7 巻 (1 号)、3 5 ~ 4 0 頁を参照)。これらの材料は、一般に熱硬化性材料と呼ばれ、これらの耐薬品性および機械抵抗性の両方を増大させるこれらのハードニングのために興味深いものである (Enns, J. B.ら、J. Appl. Polym. Sc., 1 9 8 3 年、2 8 巻 (9 号)、2 8 3 1 ~ 2 8 4 6 頁 ; および Jordan, C.ら、J. Appl. Polym. Sc., 1 9 9 2 年、4 6 巻 (5 号)、8 5 9 ~ 8 7 1 頁を参照)。

30

【0 0 0 4】

文献レビューにより、いくつかのタイプの化学的架橋反応が存在することが示されている。ほとんどは、水または酸などの望まれない副産物を形成する。他の反応は、高温で、または銅系無機触媒の存在下で実行される (例えば、Tillet, G.ら、Prog. Polym. Sc., 2 0 1 1 年、3 6 巻 (2 号)、1 9 1 ~ 2 1 7 頁を参照)。これらの様々な残留する要素は、電気化学システムにおいて望ましくない。

40

【0 0 0 5】

いくつかのアミン架橋剤が市場に存在する。しかし、これらは、それほど揮発性でなく、ポリマー中に捕捉されたままであり、架橋反応は、最適の機械的性質を得るために 1 0 0 % 完了されない (Jordanら、上記を参照)。

【0 0 0 6】

リチウムのイオン伝導用ゲル様膜を形成するために Jeffamine (登録商標) 系架橋剤を使用すると、架橋ポリマーの形成が可能になることが実証された (例えば、Luo, D.ら、J. Appl. Polym. Sc., 2 0 1 1 年、1 2 0 巻 (5 号)、2 9 7 9 ~ 2 9 8 4

50

頁を参照)。しかし、これらの遊離架橋剤は、バッテリーサイクリング中に反応し、それによって化合物が膜からアノードに移動することによってリチウムアノードの分解および/またはゲル電解質の分解の加速を引き起こす可能性がある。さらに、遊離 J e f f a m i n e が存在すると、可塑剤効果によって膜の弾性が増大し、その機械的性質が低減する。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Koo, G.-H.ら、J. Appl. Polym. Sc., 2012年、125巻(4号)、2659~2667頁

10

【非特許文献2】Shyichuk, A. V.ら、Polymer Degradation and Stability、2005年、88巻(3号)、415~419頁

【非特許文献3】Benaglia, M.ら、Polym. Chem., 2013年、4巻(1号)、124~132頁

【非特許文献4】Gadwal, I.ら、Macromolecules、2013年、47巻(1号)、35~40頁を参照

【非特許文献5】Enns, J. B.ら、J. Appl. Polym. Sc., 1983年、28巻(9号)、2831~2846頁

【非特許文献6】Jordan, C.ら、J. Appl. Polym. Sc., 1992年、46巻(5号)、859~871頁

20

【非特許文献7】Tillet, G.ら、Prog. Polym. Sc., 2011年、36巻(2号)、191~217頁

【非特許文献8】Luo, D.ら、J. Appl. Polym. Sc., 2011年、120巻(5号)、2979~2984頁

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

要旨

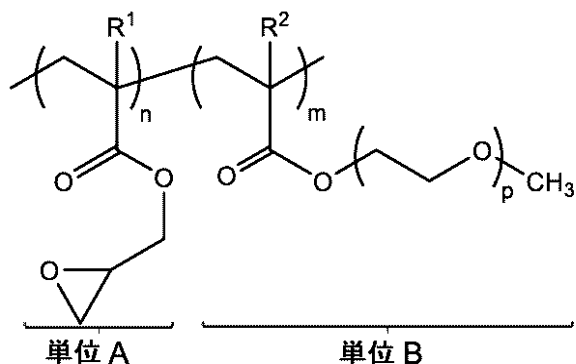
本願は、グリシジルメタクリレートまたはグリシジルアクリレート(モノマーA)およびポリ(エチレングリコール)メチルアクリレートまたはポリ(エチレングリコール)メチルメタクリレート(モノマーB)(ランダムコポリマー)に基づくランダムコポリマー、ならびに揮発性ポリアミン架橋剤から作製される架橋ポリマーに関する。言い換えれば、架橋ポリマーは、揮発性ポリアミン架橋剤の存在下でランダムコポリマーを架橋することから得られる。本技術はまた、電気化学的用途における架橋ポリマーの使用に関する。例えば、本願の架橋ポリマーは、電気化学セル用固体電解質膜の調製において使用され得る。

30

【0009】

第1の態様によれば、ランダムコポリマーは、式I:

【化 1】



式 I

10

(式中、

R^1 および R^2 は、出現ごとに独立して、水素原子またはメチル基であり；

n は、整数であり、単位 A（モノマー A に由来する）がコポリマー組成物の 10 ~ 45 モル％に相当するようなものであり；

m は、整数であり、単位 B（モノマー B に由来する）がコポリマー組成物の 55 ~ 90 モル％に相当するようなものであり、ここで、 $n + m = 100\%$ であり；

20

p は、整数であり、単位 B 中に存在するエチレングリコール単位の数を規定し、2 から 30 の間であるか、または単位 B が、200 から 1000 g/mol の間、もしくは 250 から 600 g/mol の間、もしくは 400 から 750 g/mol の間、もしくは 400 から 600 g/mol の間の数モル重量 (une masse molaire par nombre) を有するようなものである)

のものであり、式 I のランダムコポリマーは、両端を含む 100000 から 400000 g/mol の間の数モル重量を有する。

【0010】

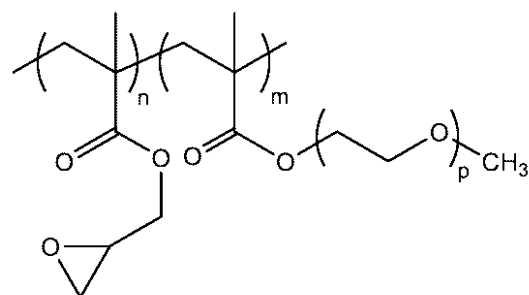
一例によれば、出現ごとに、 R^1 は、メチル基であり、 R^2 は、水素原子である。別の例によれば、出現ごとに、 R^1 および R^2 は、メチル基である。

30

【0011】

一実施形態によれば、ランダムコポリマーは、以下の通り定義された式 II のものである。

【化 2】



式 II

40

【0012】

好ましくは、式 II のランダムコポリマーは、両端を含む 100000 から 400000 g/mol の間の数モル重量を有し； n は、整数であり、単位 A（GMA）がコポリマー組成物の 10 ~ 45 モル％に相当するようなものであり； m は、整数であり、単位 B（PEGMA）がランダムコポリマー組成物の 55 ~ 90 モル％に相当するようなものであり、ここで、 $n + m = 100\%$ であり； p は、整数であり、単位 B 中に存在するエチレン

50

グリコール単位の数の規定し、2から30の間であり、例えば、単位Bは、200から1000の間、または250から600の間、または400から750の間、または400から600の間の数モル重量を有する。

【0013】

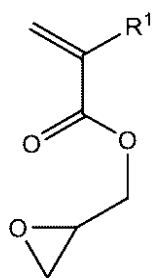
例えば、式IまたはIIのランダムコポリマーは、両端を含む15：85から45：55の間の単位A：単位Bのモル比、両端を含む30：70から45：55の間のモル比、または約39：61のモル比を構成し得る。例えば、式IまたはIIのランダムコポリマーの数モル重量は、両端を含む100000～250000g/molの範囲内であり、単位Aは、15～35モル%に相当し、またはコポリマーの数モル重量は、両端を含む250000～400000g/molの範囲内であり、単位Aはコポリマー組成物の35～45モル%に相当する。別の例によれば、ランダムコポリマーの数モル重量は、280000から360000g/molの間であり、単位Aはコポリマー組成物の約39モル%に相当する。

10

【0014】

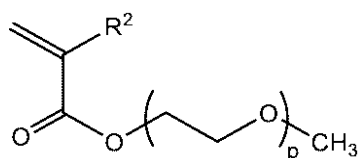
式IまたはIIのランダムコポリマーは、以下のモノマーAおよびB：

【化3】



モノマーA

20



モノマーB

30

(式中、 R^1 、 R^2 、および変数 p は、上記に定義した通りである) の共重合によって先に形成することができる。一例によれば、 R^1 は、メチル基である。別の例によれば、 R^1 は、水素原子である。一例によれば、 R^2 は、メチル基である。別の例によれば、 R^2 は、水素原子である。一実施形態によれば、 R^1 および R^2 は、同一であり、例えば、これらの両方は、メチル基である。

【0015】

架橋剤は、例えば、1～3個の炭素、好ましくは1個または2個の炭素、および少なくとも2個のアミン基を含む揮発性アルキルポリアミン化合物であり、架橋剤は、好ましくは150未満の沸点を有する。架橋剤の例としては、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノプロパン、およびこれらの混合物があり、好ましくは、架橋剤は、エチレンジアミンである。

40

【0016】

別の態様によれば、本願は、本願で定義される架橋ポリマーを調製するためのプロセスであって、(a)任意選択で溶媒中で、式IまたはIIのランダムコポリマーおよびポリアミン架橋剤を混合するステップと；(b)好ましくは加熱することによって架橋するステップと；(c)蒸発によって、例えば、真空下で加熱することによって、残留する揮発性ポリアミン架橋剤および最終的に溶媒を除くステップとを含み、ステップ(b)および

50

(c) は、同時にまたは順に実施され得る、プロセスに関する。好ましくは、ステップ (a) は、単位 A のオキシラン基の関数として 5 ~ 10 当量の架橋剤を含む。別の例によれば、架橋剤は、過剰量で使用され、溶媒として、すなわち、ステップ (a) で追加の溶媒の添加を必要とすることなく、作用する場合もある。プロセスは、ステップ (a) からの混合物を、その架橋の前に支持体上に広げるステップをさらに含み得る。

【0017】

ステップ (a) が溶媒 (架橋剤以外) の添加を含むとき、プロセスは、ステップ (b) の前にこの溶媒を除くステップを含み得、これは、例えば、50 から 100 の間、好ましくは 60 から 90 の間の温度で、大気圧で加熱することによって実施され得る。例えば、溶媒は、低級アルコール (メタノール、エタノール、イソプロパノール、および/または n - プロパノールなど)、水、ならびにこれらの混合物、好ましくはエタノールなどの低級アルコールを含む溶媒から選択される。

10

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、コポリマー PEGMA - GMA (39 mol % の GMA、61 mol % の PEGMA、分子量: 320000 g/mol) と架橋剤との間の DSC 反応プロファイルを表示する。

【0019】

【図2】図2は、架橋前 (左の曲線) および架橋後 (右の曲線) の実施例2に提示したポリマーについての温度の関数としての質量変動を表示する。

20

【0020】

【図3】図3および4は、サイクリング後の実施例3に提示したバッテリーの垂直カットの画像を表示する。画像は、SE (L) 検出器 (図3) および YAG BSE 検出器 (図4) を用いて走査電子顕微鏡法 (500x) によって得た。

【0021】

【図4】図3および4は、サイクリング後の実施例3に提示したバッテリーの垂直カットの画像を表示する。画像は、SE (L) 検出器 (図3) および YAG BSE 検出器 (図4) を用いて走査電子顕微鏡法 (500x) によって得た。

【0022】

【図5】図5は、リチウム (黒色) と電解質膜 (薄灰色) との間の界面の SEM 画像 (5000x、YAG BSE 検出器) を表示する。

30

【0023】

【図6】図6は、電解質膜の大きい硬さを例示する電解質膜の SEM 画像 (5000x、SE (L) 検出器) を表示する。

【発明を実施するための形態】

【0024】

詳細な説明

以下の詳細な説明および実施例は、例示的であり、本発明の範囲をさらに限定すると解釈されるべきでない。

【0025】

40

用語「約」は、本文書では、近似的に、~ の領域内、およびおよそを意味する。用語「約」が数値に関連して使用される場合、それは、公称値と比較して 10 % 上および下の変動によって値を修正する。この用語は、例えば、測定器の実験誤差も考慮に入れることができる。

【0026】

本願は、架橋ポリマーを形成するための、グリシジルメタクリレートまたはグリシジルアクリレート (モノマー A) およびポリ (エチレングリコール) メチルアクリレートまたはポリ (エチレングリコール) メチルメタクリレート (モノマー B) に基づくランダムコポリマー (ランダムコポリマー)、ならびに揮発性ポリアミン架橋剤の使用に関する。本技術はまた、こうして形成される架橋ポリマー、および電気化学的用途におけるその使用

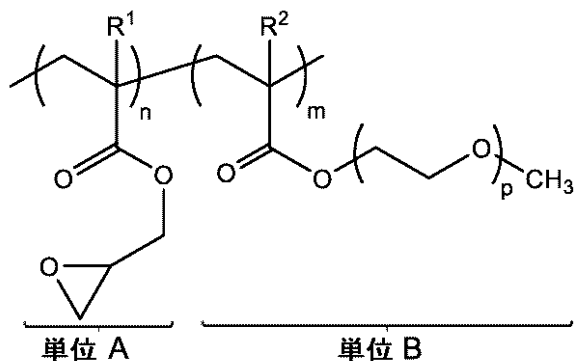
50

に関する。例えば、電気化学セルで使用される固体電解質膜を形成するためにである。

【0027】

第1の態様によれば、ランダムコポリマーは、式I

【化4】



式I

(式中、

R^1 および R^2 は、出現ごとに独立して、水素原子またはメチル基であり；

n は、整数であり、単位A（モノマーAに由来する）がコポリマー組成物の10～45モル％に相当するようなものであり；

m は、整数であり、単位B（モノマーBに由来する）がコポリマー組成物の55～90モル％に相当するようなものであり、ここで、 $n + m = 100\%$ であり；

p は、整数であり、単位B中に存在するエチレングリコール単位の数の規定し、2から30の間であるか、または単位Bが、両端を含む200から1000 g/molの間、もしくは250から600 g/molの間、もしくは400から750 g/molの間、もしくは400から600 g/molの間の数モル重量を有するようなものである）のものであり、式Iのランダムコポリマーは、両端を含む100000から400000 g/molの間の数モル重量を有する。

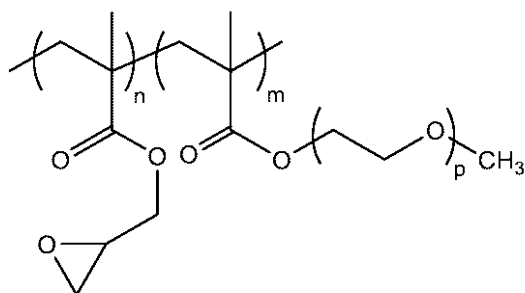
【0028】

一例によれば、出現ごとに、 R^1 は、メチル基であり、 R^2 は、水素原子である。別の例によれば、出現ごとに、 R^1 および R^2 はともに、メチル基である。

【0029】

一実施形態によれば、ランダムコポリマーは、以下の通り定義される式IIのものである。

【化5】



式II

【0030】

好ましくは、式IIのランダムコポリマーは、100000から400000 g/molの間の数モル重量を有し； n は、整数であり、単位A（GMA）がコポリマー組成物の10～45モル％を構成するような単位Aの数に相当し； m は、整数であり、単位B（P

E G M A) がコポリマー組成物の 55 から 90 モル % の間を構成するような単位 B の数に相当し、ここで、 $n + m = 100\%$ であり； p は、整数であり、単位 B 中に存在するエチレングリコール単位の数の規定し、2 から 30 の間である。例えば、単位 B は、200 から 1000 の間、または 250 から 600 の間、または 400 から 750 の間、またはさらに 400 から 600 の間の数モル重量を有する。

【0031】

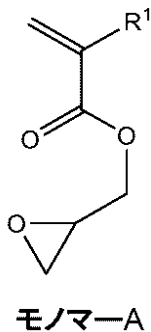
一例によれば、式 I または II のランダムコポリマーは、両端を含む 15 : 85 から 45 : 55 の間の単位 A : 単位 B のモル比、30 : 70 から 45 : 55 の間の単位 A : 単位 B のモル比、または約 39 : 61 のモル比を含む。例えば、式 I または II のランダムコポリマーの数モル重量は、両端を含む 100000 ~ 250000 g/mol の範囲内であり、単位 A は、モルで 15 ~ 35 % に相当し、またはランダムコポリマーの数による分子量は、両端を含む 250000 ~ 400000 g/mol の範囲内であり、単位 A はコポリマー組成物の 35 ~ 45 モル % に相当する。例えば、ランダムコポリマーの数モル重量は、280000 から 360000 g/mol の間であり得、単位 A は、コポリマーの組成物の約 39 モル % に相当する。

10

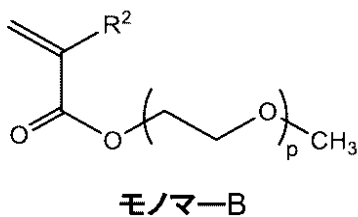
【0032】

式 I または II のランダムコポリマーは、例えば、以下のモノマー A および B :

【化 6】



20



30

(式中、 R^1 、 R^2 、および p は、上記に定義した通りである) のランダム共重合によって先に形成される。

【0033】

式 I または II のランダムポリマーに添加される架橋剤は、例えば、1 ~ 3 個の炭素、好ましくは 1 個または 2 個の炭素、および少なくとも 2 個のアミン基を含む揮発性アルキルポリアミン化合物であり、架橋剤は、好ましくは 150 未満の沸点を有する。架橋剤の例としては、エチレンジアミン、1, 3 - ジアミノプロパン、1, 2 - ジアミノプロパン、またはこれらの混合物があり、好ましくは、架橋剤は、エチレンジアミンである。有利には、ジアミン化合物は、4 個のプロトンを有し、それは、4 個のオキシラン官能基の架橋を可能にする。さらに、これらの低沸点、すなわち、エチレンジアミンについて約 116 は、架橋後の残基の蒸発を促進する。

40

【0034】

本願の架橋ポリマーは、かなりの硬さを有する固体電解質材料を得ることが可能になる (図 6 を参照)。理論に束縛されることを望むわけではないが、本願で使用される架橋剤は、短い炭素鎖を有するので、これは、架橋および架橋密度の増大に機能を果たす炭素鎖

50

の剛性を考慮に入れて架橋ポリマーの機械的性質（ヤング率、せん断弾性率など）を著しく増大させる（Sindtら、1996年、Polymer、37巻（14号）、2989～97頁、およびPatilら、2013年、Soft Matter、9巻、3589～3599頁）。したがって、本願におけるものなどの揮発性架橋剤（低分子量の）を使用すると、Jeffamine系作用物質と比較して、ポリマーのせん断弾性率を増大させることが可能になり得る。この性質は、リチウムデンドライトの形成を防止するのに本質的であると考えられている（Singhら、2007年、Macromolecules、40巻、4578～4548頁；Monroeら、2004年、J. Electrochem. Soc.、151巻（6号）、A880～A886頁；およびMonroeら、2005年、J. Electrochem. Soc.、152巻（2号）、A396～A404頁）。

10

【0035】

本技術はまた、本願で定義される架橋ポリマーを調製するためのプロセスであって、（a）任意選択で溶媒中で、式IまたはIIのランダムコポリマーおよび揮発性ポリアミン架橋剤を混合するステップと；（b）架橋するステップ（例えば、加熱することによって）と；（c）蒸発によって（例えば、真空下で加熱することによって）揮発性ポリアミン架橋剤を含む残留揮発性化合物および最終的に溶媒を除くステップを含み、ステップ（b）および（c）は、同時にまたは順に実施され得る、プロセスに関する。好ましくは、ステップ（a）は、単位Aのオキシラン基の関数として5～10当量の架橋剤を含む。一例によれば、架橋剤は、過剰量で添加され、溶媒としての、すなわち、ステップ（a）で追加の溶媒を添加することなく、機能を果たす場合もある。

20

【0036】

ステップ（a）が溶媒の添加を含むとき、プロセスは、ステップ（b）の前に溶媒を除くステップを含み得、これは、例えば、50～100 の間、好ましくは60 から90 の間の温度で、大気圧で加熱することによって実施され得る。乾燥温度は、例えば、組成物中により高い沸点の架橋剤を保存しながら溶媒を除くことを可能にする。溶媒の例は、低級アルコール（メタノール、エタノール、イソプロパノール、および/もしくはn-プロパノールなど）、水、またはこれらの混合物、好ましくはエタノールなどの低級アルコールを含む。

【0037】

ステップ（a）からの混合物は、電解質膜として使用されるとき、リチウム塩などの他の成分も含有し得る。この混合物は、例えば、カソードなどにおいて電気化学的活物質のマトリックスとして機能を果たすこともできる。その場合では、電気化学的活物質は、ステップ（a）の混合物に添加され、任意選択で導電性材料を含み得る。

30

【0038】

加熱によって架橋するステップは、好ましくは、支持体上にステップ（a）で得られた混合物を広げた後に実施される。この広げることは、電気化学の分野における通常の方法によって、例えば、「ドクターブレード」法によって実施することができる。支持体は、例えば、ポリマーフィルム、またはフィルムとして調製されるカソード材料などのバッテリーコンポーネントであり得る。例えば、支持体は、ポリマーフィルムであり、ステップ（c）の後に除去され得る。

40

【0039】

架橋するステップは、少なくとも60 、または70 から200 の間、好ましくは80 から180 の間の温度で実施することができる。次いでこうして架橋されたポリマーは、揮発性ポリアミン架橋剤を含めた任意の微量の揮発性化合物、および場合によって混合するステップ中に使用された微量の溶媒を除去するために乾燥される。除くことは、使用した圧力で（例えば、真空下で）、架橋剤の沸点より上の温度で実行される。乾燥は、標準圧での初期加熱ステップ、その後の真空下での加熱によって実施される乾燥ステップを含み得る。

【実施例】

【0040】

50

(実施例 1)

式 I のコポリマーの調製

【0041】

a) 試薬の調製

トルエン中のポリ(エチレングリコール)メチルメタクリレート(PEGMA、 $M_n = 500$ 、Sigma-Aldrich 447943)の溶液を、塩基性酸化アルミニウム(Al_2O_3)のベッド上に通す。溶液の濃度は、 1H NMRによって精製後に測定した。グリシジルメタクリレート(GMA)も、塩基性 Al_2O_3 のベッド上に通す。アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を、真空下で12時間乾燥させたメタノール中の再結晶によって精製する。モノマーを精製直後に使用する。例えば、Sigma Aldrichから得られる、すべての他の化学製品は、受け取ったまま使用する。

10

【0042】

b) GMAおよびPEGMAの共重合

トルエン中のPEGMA 22.0 g (32 mol%)およびGMA 1.0 gの溶液を50 mL丸底フラスコに導入する。溶液を窒素雰囲気下で30分間攪拌する。丸底フラスコを冷却器に接続し、AIBN 50.0 mgを添加する。溶液を窒素下で8時間80℃に加熱し、次いで冷却し、冷ジエチルエーテル10体積中に注ぐ。粘性ポリマーを沈殿させ、上清をデカントする。ポリマーをヘキサン10体積中に、2回目に注ぎ、上清を再びデカントする。ポリマーを真空下で60℃にて12時間乾燥させる。

20

【0043】

得られる標準的な結果は、4.5 gの収量を伴った75%の変換である。この実施例によれば、GMAの挿入は、30 mol%であり、分子量は、100000 g/molである。

【0044】

140000 g/molの分子量および約18 mol%のGMA挿入率を有するコポリマー、ならびに320000 g/molの分子量および約39 mol%のGMA挿入率を有するコポリマーを調製するために、初期試薬量の調整を含む同じプロセスを使用する。

【0045】

(実施例 2)

架橋ポリマーの調製

30

【0046】

架橋ポリマーの調製は、-56℃の露点を有するクリーンルーム環境内で行う。実施例1で調製したコポリマーPEGMA-GMAを、正しい粘度を得、したがってポリプロピレンフィルム上のキャストリングを可能にするために、最低限の乾燥エタノール中に最初に溶解させる。例えば、 $M_n = 100000$ g/molのポリマー1.92 gをエタノール2.0 mL中に溶解させる。溶解後、LiTFSI(比30:1、Li:O)0.27 gを混合物に添加し、溶液を60℃で2時間攪拌する。次いでエチレンジアミン0.155 gを混合物に添加する。混合物を15分間攪拌し、次いでドクターブレード法によってポリプロピレンフィルム(200 μm)上にキャストリングする。フィルムを乾燥させ、次いで60℃で12時間架橋する。加熱温度を6時間の期間にわたって120℃に上昇させる。最終的に、フィルムを、追加の6時間の期間にわたって真空下で120℃にて維持して残留エチレンジアミンの完全な蒸発を保証する。

40

【0047】

ポリマーとエチレンジアミンとの間の反応プロファイルの一例を図1に提示する(320000 g/molの分子量、39 mol%のGMA、および61 mol%のPEGMAを有するコポリマー)。この場合、架橋反応は、98℃から165℃の間で起こり、架橋後に171℃のT_gをもたらす、機械的強度の増大を例示する。

【0048】

(実施例 3)

架橋ポリマーの容量

50

【0049】

実施例2に提示したポリマーから構成される電解質膜を使用するバッテリーは、80で130から150 mAh/gの容量を有する。試験したバッテリーのカソードは、炭素被覆 LiFePO_4 およびPEOベースポリマー結合剤を含む。バッテリーのアノードは、45 μm の厚さを有するリチウムフィルムである。

【0050】

サイクリングは、C/6のレートで最適である。さらに、このレートで、バッテリーは、最小限の容量損失を伴って100サイクル超の期間にわたって安定である。容量は、ポリマーの分子量およびGMA比の関数である。これらの条件下での最良の結果が、320000 g/molの分子量および39 mol%のGMAを有するポリマーを用いて得られた。リチウムデンドライトの形成は観察されなかった。

10

【0051】

実際に、走査電子顕微鏡法(SEM)によって行ったこのバッテリー(サイクリング後)の垂直カットの画像を図3~6に提示する。図3および4は、バッテリーの完全性の保存を明らかに示す。図5に示したズームは、リチウム(この図において黒色)は、電解質膜(この図において薄灰色)を横断せず、したがって、リチウムデンドライトの形成は観察されないことを実証する。図6では、バッテリー調製中に印加された圧力に起因する変形ゾーンの存在が、電解質膜の高い硬さを実証する。

【0052】

(実施例4)

架橋ポリマーの熱安定性

20

【0053】

架橋による機械的強度の改善を所与の温度における分解速度の低下によって実証する。図2に提示した熱重量分析は、温度の関数としての2種のポリマーの分解を示す。左の曲線は、39 mol%のGMAおよび320000 g/molの M_n を有する架橋されていないポリマーに対応する。右の曲線は、架橋後の同じポリマーに対応する。分解温度の6~18の上昇が観察される。

【0054】

250で、架橋ポリマーは、わずか91%を保持した非架橋ポリマーと比較して、その完全性の97%を保持したことが観察され得る。高温で、安定性のこの差異は、さらにより大きい。著しい質量損失は、架橋ポリマーについて120~150の間で観察されず、フィルム形成中のエチレンジアミン(116の沸点)の完全な蒸発を実証する。これは、膜がいずれの残留架橋剤も含有しないという事実も支持する。

30

【図 1】

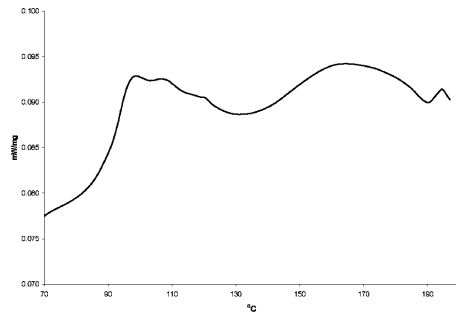


FIGURE 1

【図 2】

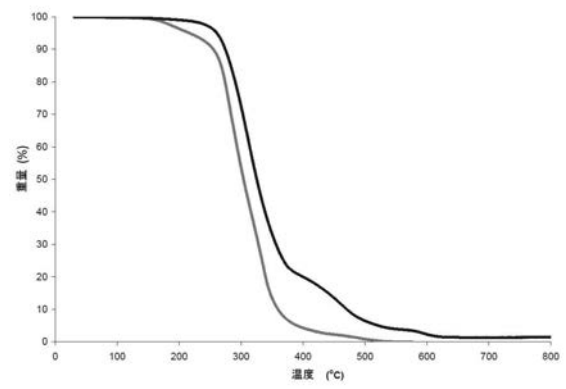


FIGURE 2

【図 3】

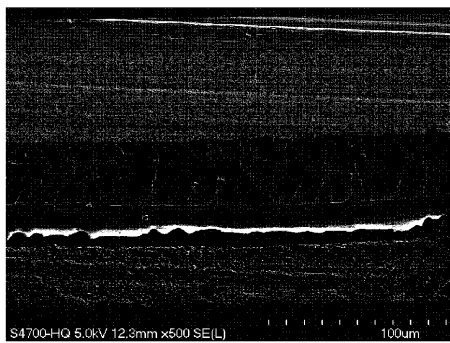


FIGURE 3

【図 4】

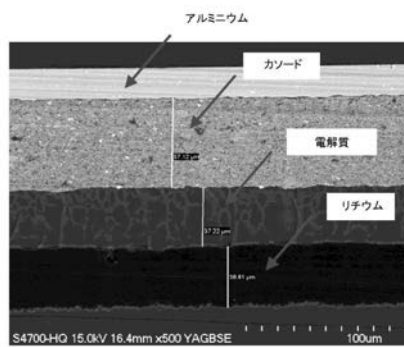


FIGURE 4

【 図 5 】



FIGURE 5

【 図 6 】

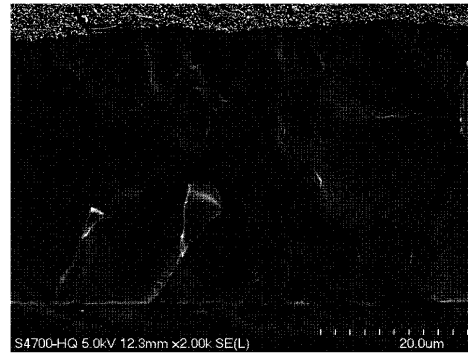


FIGURE 6

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER CIB: <i>C08L 51/08</i> (2006.01), <i>C08F 6/00</i> (2006.01), <i>C08J 3/24</i> (2006.01), <i>C08K 5/17</i> (2006.01), <i>C08F 290/06</i> (2006.01) 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) CIB: <i>C08L 51/08</i> (2006.01), <i>C08F 6/00</i> (2006.01), <i>C08J 3/24</i> (2006.01), <i>C08K 5/17</i> (2006.01), <i>C08F 290/06</i> (2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) STN, Base de données sur les brevets canadiens, Questel-Orbit et Scopus (Termes de recherche utilisés: copolymer, random, acrylate, methacrylate, glycidyl, polyethylene, glycol, PEGMA, GMA, polyamine, volatil, crosslink, crosslinking, electrolyte, cells, amine, oxirane, agent)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	LUO, D. et al, "Preparation and characterization of novel crosslinked poly(glycidyl) methacrylate-poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate as gel polymer electrolytes", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 120, No. 5, pages 2979-2984, 6 mai 2001 (cité dans la demande) (voir pages 2979 et 2981)	
Y	WO 2005014698 (STOVE, H. et al) 17 février 2005 (voir pages 14, 29, 30, 32, 33, 34(ligne 15), 35 et 56)	
A	EP 1847556 (NIITANI, T. et al) 24 October 2007 (voir pages 5 (formule (IV)), 7(formule (VI)), 10, 13, 22 et 23, paragraphe 0103 et les revendications)	
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 December 2015 (10.12.2015)		Date of mailing of the international search report 21 December 2015 (21.12.2015)
Office de la propriété intellectuelle du Canada Place du Portage I, C114 - 1er étage, Boîte PCT 50, rue Victoria Gatineau, Québec K1A 0C9 n° de télécopieur : 001-819-953-6742		Authorized officer Lynda Loubier (819) 639-8676 Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

WO2005014698A1 17 Février 2005 (17-02-2005) Aucun

EP1847556A1	24 Octobre 2007 (24-10-2007)	EP1847556A1	24 Octobre 2007 (24-10-2007)
		EP1847556A4	28 Octobre 2009 (28-10-2009)
		EP1847556B1	08 Décembre 2010 (08-12-2010)
		AT490986T	15 Décembre 2010 (15-12-2010)
		CN101107282A	16 Janvier 2008 (16-01-2008)
		CN101107282B	30 Mars 2011 (30-03-2011)
		DE602006018708D1	20 Janvier 2011 (20-01-2011)
		JP4685037B2	18 Mai 2011 (18-05-2011)
		KR20070093115A	17 Septembre 2007 (17-09-2007)
		KR100891893B1	03 Avril 2009 (03-04-2009)
		US2008166636A1	10 Juillet 2008 (10-07-2008)
		US7645830B2	12 Janvier 2010 (12-01-2010)
		WO2006077855A1	27 Juillet 2006 (27-07-2006)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/CA2015/051127

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB: <i>C08L 51/08</i> (2006.01), <i>C08F 6/00</i> (2006.01), <i>C08J 3/24</i> (2006.01), <i>C08K 5/17</i> (2006.01), <i>C08F 290/06</i> (2006.01) Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB: <i>C08L 51/08</i> (2006.01), <i>C08F 6/00</i> (2006.01), <i>C08J 3/24</i> (2006.01), <i>C08K 5/17</i> (2006.01), <i>C08F 290/06</i> (2006.01) Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) STN, Base de données sur les brevets canadiens, Questel-Orbit et Scopus (Termes de recherche utilisés: copolymer, random, acrylate, methacrylate, glycidyl, polyethylene, glycol, PEGMA, GMA, polyamine, volatil, crosslink, crosslinking, electrolyte, cells, amine, oxirane, agent)		
C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
Y	LUO, D. et al, "Preparation and characterization of novel crosslinked poly(glycidyl)methacrylate-poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate) as gel polymer electrolytes", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 120, No. 5, pages 2979-2984, 6 mai 2001 (cité dans la demande) (voir pages 2979 et 2981)	1 à 19
Y	WO 2005014698 (STOVE, H. et al) 17 février 2005 (voir pages 14, 29, 30, 32, 33, 34(ligne 15), 35 et 56)	1 à 19
A	EP 1847556 (NIITANI, T. et al) 24 October 2007 (voir pages 5 (formule (IV)), 7(formule (VI)), 10, 13, 22 et 23, paragraphe 0103 et les revendications)	1 à 19
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents.		☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.
* Catégories spéciales de documents cités : "A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée 10 décembre 2015 (10-12-2015)		Date d'expédition du rapport de recherche 21 décembre 2015 (21-12-2015)
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale/CA Office de la propriété intellectuelle du Canada Place du Portage I, C114 - 1er étage, Boîte PCT 50, rue Victoria Gatineau, Québec K1A 0C9 n° de télécopieur : 001-819-953-6742		Fonctionnaire autorisé Lynda Loubier (819) 639-8676

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/CA2015/051127

Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Date de publication	Membre (s) de la famille de brevets	Date de publication
WO2005014698A1	17 Février 2005 (17-02-2005)	Aucun	
EP1847556A1	24 Octobre 2007 (24-10-2007)	EP1847556A1 EP1847556A4 EP1847556B1 AT490986T CN101107282A CN101107282B DE602006018708D1 JP4685037B2 KR20070093115A KR100891893B1 US2008166636A1 US7645830B2 WO2006077855A1	24 Octobre 2007 (24-10-2007) 28 Octobre 2009 (28-10-2009) 08 Décembre 2010 (08-12-2010) 15 Décembre 2010 (15-12-2010) 16 Janvier 2008 (16-01-2008) 30 Mars 2011 (30-03-2011) 20 Janvier 2011 (20-01-2011) 18 Mai 2011 (18-05-2011) 17 Septembre 2007 (17-09-2007) 03 Avril 2009 (03-04-2009) 10 Juillet 2008 (10-07-2008) 12 Janvier 2010 (12-01-2010) 27 Juillet 2006 (27-07-2006)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(72)発明者 ダイグル, ジャン - クリストフ
カナダ国 ジェイ 4 ジェイ 3 イー 6 ケベック, ロンガイユ, ノートル - ダム - ド - グラス 8 8 9

(72)発明者 ヴェロー, サージ
カナダ国 ジー 0 エックス 3 エイチ 0 ケベック, サン - ティット, リュ ピエール 1 3 0

(72)発明者 タルコット, ナンシー
カナダ国 ジェイ 3 エックス 1 エス 1 ケベック, ヴァレンヌ, リオネル - ブレ 1 8 0 0

(72)発明者 ヘメル - バケ, ジュリー
カナダ国 エイチ 1 エル 1 ワイ 9 ケベック, モントリオール, ピエール ベルナール 2 8 6 6

(72)発明者 ザジブ, カリム
カナダ国 ジェイ 4 エヌ 1 ティー 8 ケベック, ロンガイユ, マーセル フェロン 2 0 0 6

F ターム(参考) 4J036 AK11 DC01 DC03 DC06 HA11 HA12 HA13 JA15 KA01
4J100 AL08P AL10Q BA08P CA04 CA31 DA01 FA03 FA19 HA53 HC09
HC46 HE32 JA43