

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 25 年 8 月 15 日 (2013.8.15)

【公開番号】特開 2012-229449 (P2012-229449A)

【公開日】平成 24 年 11 月 22 日 (2012.11.22)

【年通号数】公開・登録公報 2012-049

【出願番号】特願 2012-188297 (P2012-188297)

【国際特許分類】

C 0 8 F 220/56 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 F 220/56

【手続補正書】

【提出日】平成 25 年 7 月 3 日 (2013.7.3)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基であり、 $m$  は 1 ~ 6 の整数、 $n$  は 1 ~ 3 の整数である。)

で示される分子内に 1 個以上のアルコキシシリル基と 1 個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシシリル基含有不飽和モノマーと、

(B) 分子内に 1 個以上のスルホン酸基と 1 個以上のエチレン性不飽和結合とを有するスルホン酸基含有不飽和モノマーと、

(C) 分子内に 1 個以上のホスホン酸基と 1 個以上のエチレン性不飽和結合とを有するホスホン酸基含有不飽和モノマーと

を含む不飽和モノマーを、親水性重合触媒及び親油性重合触媒存在下に共重合させることを特徴とするイオン伝導性高分子物質の製造方法。

【請求項 2】

(B) スルホン酸基含有不飽和モノマーと、(C) ホスホン酸基含有不飽和モノマーとを、(B) 成分と (C) 成分との合計量 100 モル % に対して (C) 成分の割合が 0 モル % を超え 90 モル % 以下で共重合させることを特徴とする請求項 1 記載のイオン伝導性高分子物質の製造方法。

【請求項 3】

(B) 成分がビニルスルホン酸、 $p$ -スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸ブチル-4-スルホン酸、(メタ)アクリロオキシベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から選ばれ、(C) 成分がメタクリロキシ基又はアクリロキシ基を含有するリン酸エステル、ホスホン酸基含有メタクリルアミド誘導体又はアクリルアミド誘導体から選ばれる請求項 1 又は 2 記載のイオン伝導性高分子物質の製造方法。

## 【請求項 4】

(A) 下記一般式 (1)

## 【化 2】



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基であり、 $m$ は1～6の整数、 $n$ は1～3の整数である。)

で示される分子内に1個以上のアルコキシシリル基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシシリル基含有不飽和モノマーと、

(B) 分子内に1個以上のスルホン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するスルホン酸基含有不飽和モノマーと

を含む不飽和モノマーを、親水性重合触媒及び親油性重合触媒存在下に共重合させることを特徴とするイオン伝導性高分子物質の製造方法。

## 【請求項 5】

(B) 成分がビニルスルホン酸、 $p$ -スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸ブチル-4-スルホン酸、(メタ)アクリロキシベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から選ばれる請求項4記載のイオン伝導性高分子物質の製造方法。

## 【請求項 6】

親水性重合触媒が過酸化塩類、過酸類及び過アルコール類から選ばれ、親油性重合触媒がアゾ系開始剤、過酸化エーテル又は過酸化エステル化合物から選ばれる請求項1～5のいずれか1項記載のイオン伝導性高分子物質の製造方法。

## 【請求項 7】

(A) 下記一般式 (1)

## 【化 3】



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基であり、 $m$ は1～6の整数、 $n$ は1～3の整数である。)

で示される分子内に1個以上のアルコキシシリル基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシシリル基含有不飽和モノマーと、

(B) 分子内に1個以上のスルホン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するスルホン酸基含有不飽和モノマーと、

(C) 分子内に1個以上のホスホン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するホスホン酸基含有不飽和モノマーと

を含む不飽和モノマーが親水性重合触媒 / 親油性重合触媒 = 90 / 10 ~ 10 / 90 (質量比) の存在下に共重合されてなることを特徴とするイオン伝導性高分子物質。

## 【請求項 8】

(A) 下記一般式 (1)

## 【化 4】



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基であり、 $m$ は1～6の整数、 $n$ は1～3の整数である。)

で示される分子内に1個以上のアルコキシシリル基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシシリル基含有不飽和モノマーと、

(B)分子内に1個以上のスルホン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するスルホン酸基含有不飽和モノマーと

を含む不飽和モノマーが親水性重合触媒/親油性重合触媒=90/10～10/90(質量比)の存在下に共重合されてなることを特徴とするイオン伝導性高分子物質。

## 【請求項 9】

1質量%ジメチルホルムアミド溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量が10,000～1,000,000である請求項7又は8記載のイオン伝導性高分子物質。

## 【請求項 10】

(B)成分がビニルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸ブチル-4-スルホン酸、(メタ)アクリロキシベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から選ばれ、(C)成分がメタクリロキシ基又はアクリロキシ基を含有するリン酸エステル、ホスホン酸基含有メタクリルアミド誘導体又はアクリルアミド誘導体から選ばれる請求項7～9のいずれか1項記載のイオン伝導性高分子物質。

## 【請求項 11】

請求項7～10のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子物質のアルコキシシリル基の一部又は全部を加水分解・縮合することにより得られる水不溶性のイオン伝導性高分子誘導体。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

従って、本発明は、下記に示すイオン伝導性高分子物質及びその製造方法並びにイオン伝導性高分子誘導体を提供する。

〔1〕 (A)下記一般式(1)

## 【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基であり、 $m$ は1～6の整数、 $n$ は1～3の整数である。)

で示される分子内に1個以上のアルコキシシリル基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシシリル基含有不飽和モノマーと、

(B)分子内に1個以上のスルホン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するスルホン酸基含有不飽和モノマーと、

(C) 分子内に 1 個以上のホスホン酸基と 1 個以上のエチレン性不飽和結合とを有するホスホン酸基含有不飽和モノマーと

を含む不飽和モノマーを、親水性重合触媒及び親油性重合触媒存在下に共重合させることを特徴とするイオン伝導性高分子物質の製造方法。

〔2〕 (B) スルホン酸基含有不飽和モノマーと、(C) ホスホン酸基含有不飽和モノマーとを、(B) 成分と(C) 成分との合計量 100 モル%に対して(C) 成分の割合が 0 モル%を超え 90 モル%以下で共重合させることを特徴とする〔1〕記載のイオン伝導性高分子物質の製造方法。

〔3〕 (B) 成分がビニルスルホン酸、p - スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸ブチル - 4 - スルホン酸、(メタ)アクリロオキシベンゼンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸から選ばれ、(C) 成分がメタクリロキシ基又はアクリロキシ基を含有するリン酸エステル、ホスホン酸基含有メタクリルアミド誘導体又はアクリルアミド誘導体から選ばれる〔1〕又は〔2〕記載のイオン伝導性高分子物質の製造方法。

〔4〕 (A) 下記一般式(1)

【化2】



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基であり、 $m$ は1～6の整数、 $n$ は1～3の整数である。)

で示される分子内に1個以上のアルコキシシリル基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシシリル基含有不飽和モノマーと、

(B) 分子内に1個以上のスルホン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するスルホン酸基含有不飽和モノマーと

を含む不飽和モノマーを、親水性重合触媒及び親油性重合触媒存在下に共重合させることを特徴とするイオン伝導性高分子物質の製造方法。

〔5〕 (B) 成分がビニルスルホン酸、p - スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸ブチル - 4 - スルホン酸、(メタ)アクリロオキシベンゼンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸から選ばれる〔4〕記載のイオン伝導性高分子物質の製造方法。

〔6〕 親水性重合触媒が過酸化塩類、過酸類及び過アルコール類から選ばれ、親油性重合触媒がアゾ系開始剤、過酸化エーテル又は過酸化エステル化合物から選ばれる〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のイオン伝導性高分子物質の製造方法。

〔7〕 (A) 下記一般式(1)

【化3】



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基であり、 $m$ は1～6の整数、 $n$ は1～3の整数である。)

で示される分子内に1個以上のアルコキシシリル基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシシリル基含有不飽和モノマーと、

(B) 分子内に1個以上のスルホン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するスルホン酸基含有不飽和モノマーと、

(C) 分子内に1個以上のホスホン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するホ

スルホン酸基含有不飽和モノマーと

を含む不飽和モノマーが親水性重合触媒／親油性重合触媒＝90／10～10／90（質量比）の存在下に共重合されてなることを特徴とするイオン伝導性高分子物質。

〔 8 〕 ( A ) 下記一般式 ( 1 )

【化 5】



（式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は水素原子又は置換もしくは非置換のアルキル基であり、 $m$ は1～6の整数、 $n$ は1～3の整数である。）

で示される分子内に1個以上のアルコキシシリル基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するアルコキシシリル基含有不飽和モノマーと、

( B ) 分子内に1個以上のスルホン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するスルホン酸基含有不飽和モノマーと

を含む不飽和モノマーが親水性重合触媒／親油性重合触媒＝90／10～10／90（質量比）の存在下に共重合されてなることを特徴とするイオン伝導性高分子物質。

〔 9 〕 1質量%ジメチルホルムアミド溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量が10,000～1,000,000である〔 7 〕又は〔 8 〕記載のイオン伝導性高分子物質。

〔 10 〕 ( B ) 成分がビニルスルホン酸、*p*-スチレンスルホン酸、(メタ)アクリル酸ブチル-4-スルホン酸、(メタ)アクリロキシベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から選ばれ、( C ) 成分がメタクリロキシ基又はアクリロキシ基を含有するリン酸エステル、ホスホン酸基含有メタクリルアミド誘導体又はアクリルアミド誘導体から選ばれる〔 7 〕～〔 9 〕のいずれかに記載のイオン伝導性高分子物質。

〔 11 〕 〔 7 〕～〔 10 〕のいずれかに記載のイオン伝導性高分子物質のアルコキシシリル基の一部又は全部を加水分解・縮合することにより得られる水不溶性のイオン伝導性高分子誘導体。