

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4937497号
(P4937497)

(45) 発行日 平成24年5月23日(2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日(2012.3.2)

(51) Int.Cl.

H01M 10/05 (2010.01)
C08F 297/02 (2006.01)

F 1

H01M 10/40
C08F 297/02

B

請求項の数 1 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2004-68707 (P2004-68707)
 (22) 出願日 平成16年3月11日 (2004.3.11)
 (65) 公開番号 特開2005-285332 (P2005-285332A)
 (43) 公開日 平成17年10月13日 (2005.10.13)
 審査請求日 平成19年2月1日 (2007.2.1)
 審判番号 不服2010-11684 (P2010-11684/J1)
 審判請求日 平成22年6月1日 (2010.6.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-56493 (P2004-56493)
 (32) 優先日 平成16年3月1日 (2004.3.1)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004307
 日本曹達株式会社
 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
 (74) 代理人 100107984
 弁理士 廣田 雅紀
 (72) 発明者 河村 澄
 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹
 達株式会社高機能材料研究所
 (72) 発明者 島田 幹也
 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹
 達株式会社高機能材料研究所
 (72) 発明者 新谷 武士
 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹
 達株式会社高機能材料研究所

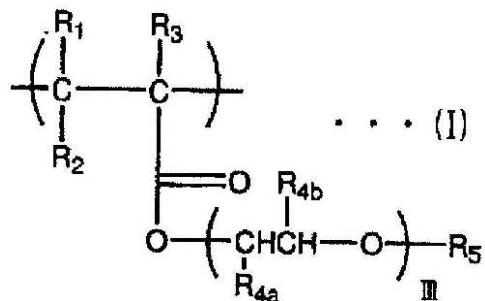
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高分子固体電解質電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子固体電解質及び電極からなる電池において、高分子固体電解質が、式(I)
 【化1】

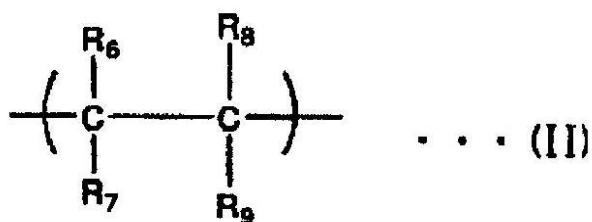


10

(式中、R₁ ~ R₃は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、イソブチル基またはt - ブチル基を表し、R_{4a}及びR_{4b}は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、R₅は、水素原子、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基またはn - ヘキシル基を表し、mは1 ~ 100のいずれかの整数を表し、mが2以上の場合、R_{4a}同士、R_{4b}同士は、同一又は相異なる)

20

ついていてよい。)で表される繰り返し単位を有するプロック鎖A、式(II)
【化2】

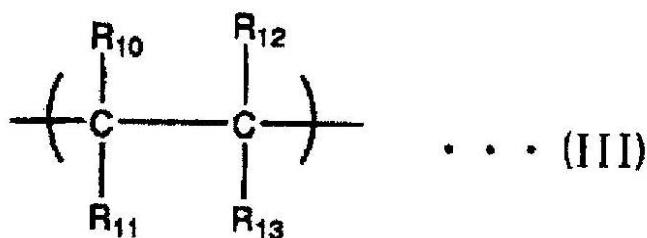


10

(式中、R₆及びR₈は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基またはt-ブチル基を表し、R₇は、水素原子を表し、R₉は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表す。)で表される繰り返し単位を有するプロック鎖B1、該プロック鎖B1と同一又は相異なっていてよい上記式(II)で表される繰り返し単位を有するプロック鎖B2、及び、式(III)

【化3】

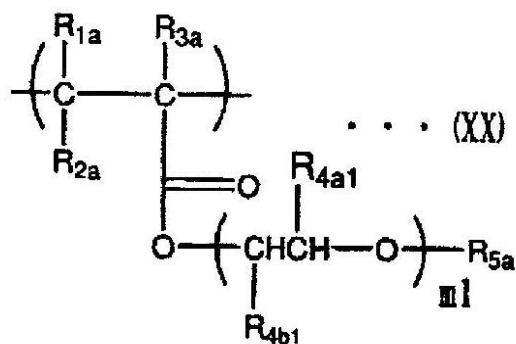
20



(式中、R₁₀～R₁₂は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基またはt-ブチル基を表し、R₁₃は、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。)で表される繰り返し単位を有するプロック鎖C1及び該プロック鎖C1と同一又は相異なっていてよい式(III)で表される繰り返し単位を有するプロック鎖C2が、B1、C1、A、C2、B2の順の配置を有し、式(I)で表される繰り返し単位のモル数が共重合体中の総モル数に対して、9.9～80%であり、数平均分子量が5,000～1,000,000である共重合体と架橋剤との反応により得られた架橋体と電解質塩を含む高分子固体電解質であり、電極が、電極活物質、及び式(XX)

30

【化4】



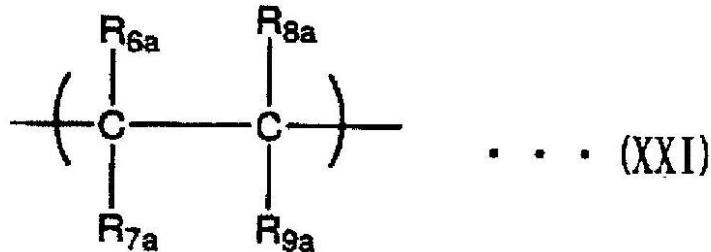
40

(式中、R_{1a}～R_{3a}は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピ

50

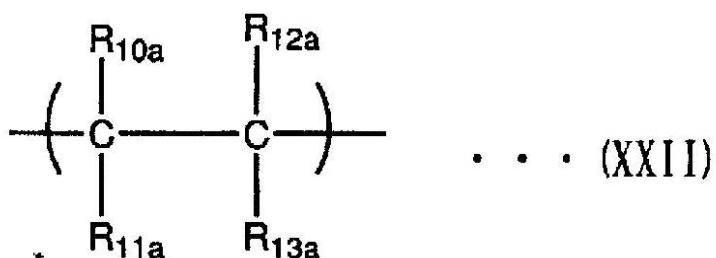
ル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基またはt-ブチル基を表し、R_{4a1}及びR_{4b1}は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R_{5a}は、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基またはn-ヘキシル基を表し、m1は2~100のいずれかの整数を表し、R_{4a1}同士、R_{4b1}同士は、同一または、相異なっていてもよい。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖A11、及び式(XXI)

【化5】



(式中、R_{6a}~R_{8a}は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基またはt-ブチル基を表し、R_{9a}は、アリール基を表す。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B11、及び、式(XXII)

【化6】



(式中、R_{10a}~R_{12a}は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基またはt-ブチル基を表し、R_{13a}は、アリール基またはヘテロアリール基を表す。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C11が、B11、A11、C11の順の配置を有し、式(XX)で表される繰り返し単位と式(XXI)で表される繰り返し単位及び(XXII)で表される繰り返し単位の合計のモル比((XX)/(XXI)+(XXII))が1/30~30/1であり、数平均分子量が5,000~1,000,000である共重合体を含む電極であること

を特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、2次電池用として特に有用な高分子固体電解質電池に関する。

【背景技術】

【0002】

固体型リチウム二次電池の正極の充放電サイクル特性を向上させる方法として、リチウム二次電池用の正極を製造する方法であって、(1)3V級Mn酸化物、導電助剤、バインダー及び有機溶媒を含む混合物からなる電極層を集電体上に形成する第一工程、(2)電極層を乾燥することにより有機溶媒を除去して極板を得る第二工程、(3)極板をプレス成形する第三工程及び(4)リチウムイオン伝導性高分子電解質を電極層に含浸させる

40

50

第四工程を有することを特徴とする固体型リチウム二次電池用複合正極の製造方法が知られている。(特許文献1を参照)

【特許文献1】特開2002-157998号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、電極に含浸させるリチウムイオン伝導性高分子と電解質に用いる高分子の組み合わせによっては、十分な導電性が得られない場合があるとの問題があった。

【0004】

本発明は、イオン伝導度、熱的特性、及び物理的特性の優れた高分子固体電解質を用いてサイクル特性の優れた電池を提供することを目的とする。 10

【課題を解決するための手段】

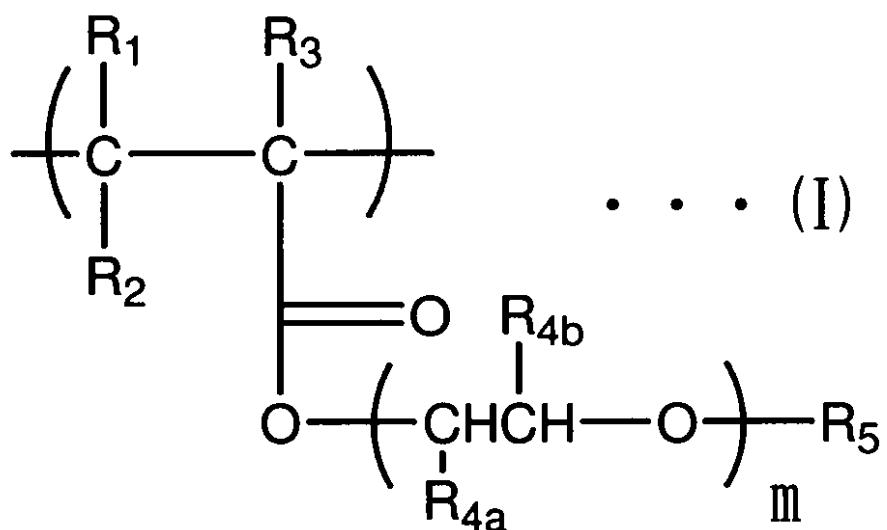
【0006】

すなわち、本発明は、

(1) 高分子固体電解質及び電極からなる電池において、高分子固体電解質が、式(I)

【0007】

【化1】



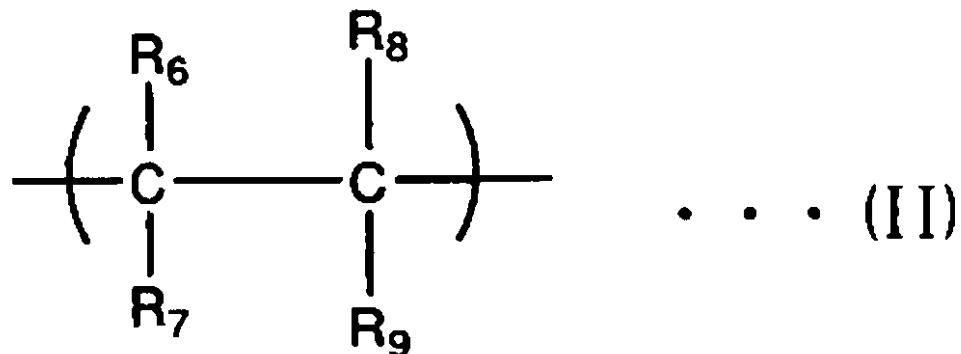
【0008】

(式中、R₁～R₃は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、R₁とR₃は結合して環を形成してもよく、R_{4a}及びR_{4b}は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、R₅は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、mは1～100のいずれかの整数を表し、mが2以上の場合、R_{4a}同士、R_{4b}同士は、同一又は相異なっていてもよい。)で表される繰り返し単位、及び式(II)

【0009】

40

【化2】



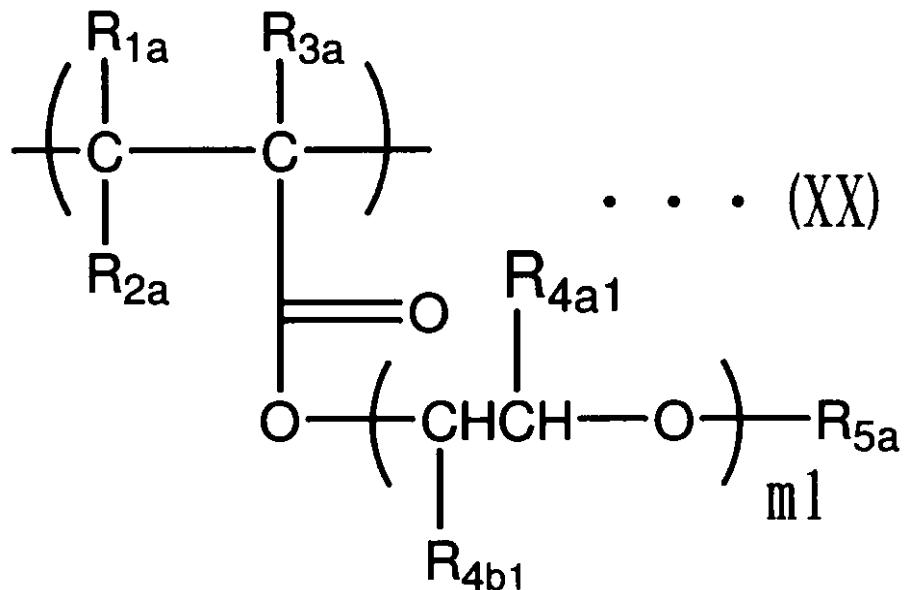
10

【0010】

(式中、R₆及びR₈は、それぞれ独立して、水素原子、またはC1～C10炭化水素基を表し、R₆とR₈は、結合して環を形成してもよく、R₇は、水素原子、C1～C10炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、エステル基または、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、R₉は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表す。)で表される繰り返し単位を有する共重合体と架橋剤との反応により得られた架橋体であり、電極が、電極活物質、及び式(XX) 20

【0011】

【化3】



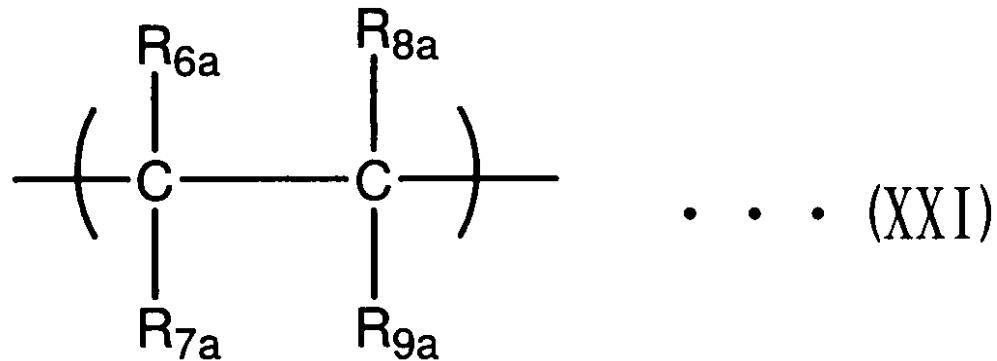
30

【0012】

(式中、R_{1a}～R_{3a}は、それぞれ独立して、水素原子、またはC1～C10炭化水素基を表し、R_{1a}とR_{3a}は、結合して環を形成してもよく、R_{4a1}、R_{4b1}は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R_{5a}は、水素原子、炭化水素基、アシル基、または、シリル基を表し、m1は2～100のいずれかの整数を表し、R_{4a1}、R_{4b1}同士は、同一または、相異なっていてもよい。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖A11、及び式(XXI) 40

【0013】

【化4】



【0014】

(式中、 R_{6a} ~ R_{8a} は、それぞれ独立に、水素原子、または C 1 ~ C 10 炭化水素基を表し、 R_{9a} は、アリール基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖 B 1 1、及びブロック鎖 C 1 1 が、B 1 1、A 1 1、C 1 1 の順の配列を有する共重合体を含む電極であることを特徴とする電池に關し、

(2) 架橋剤を、式 (II) で表される繰り返し単位 1 モルに対して、0.01 ~ 2 モルの範囲で用いることを特徴とする (1) に記載の電池、

(3) 架橋剤を、式 (II) で表される繰り返し単位 1 モルに対して、0.1 ~ 1 モルの範囲で用いることを特徴とする (1) に記載の電池、

(4) 式 (I) 及び式 (II) で表される繰り返し単位を有する共重合体中、式 (I) で表される繰り返し単位を 5 モル以上含むことを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載の電池、

(5) 式 (I) 及び式 (II) で表される繰り返し単位を有する共重合体中、式 (II) で表される繰り返し単位を 5 モル以上含むことを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載の電池、

(6) 式 (I) で表される繰り返し単位のモル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、5 ~ 99 % の範囲であり、式 (II) で表される繰り返し単位のモル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、1 ~ 95 % の範囲であることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載の電池、

(7) 式 (I) で表される繰り返し単位と式 (II) で表される繰り返し単位が、ブロックで結合していることを特徴とする (1) ~ (6) のいずれかに記載の電池に關する。

(8) 式 (I) 及び式 (II) で表される繰り返し単位を有する共重合体が、さらに、重合性不飽和单量体から誘導される式 (I) 及び式 (II) と異なる繰り返し単位を含むことを特徴とする (1) ~ (7) のいずれかに記載の電池に關し、

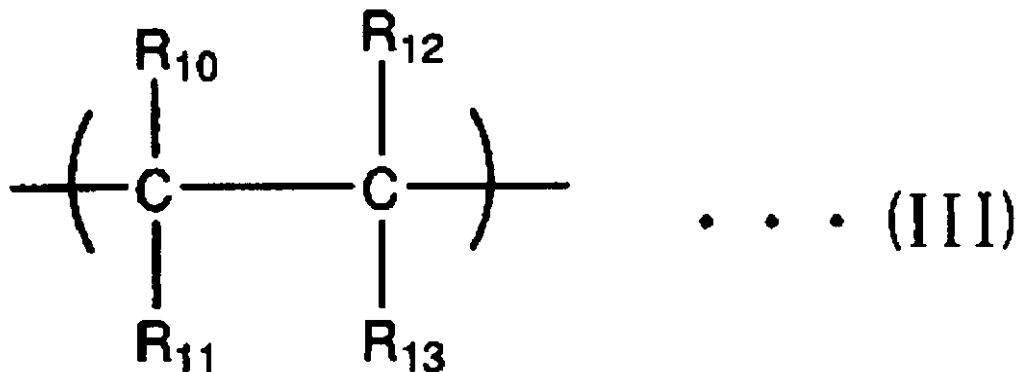
(9) 重合性不飽和单量体から誘導される式 (I) 及び式 (II) と異なる繰り返し単位が、式 (III)

【0015】

20

30

【化5】

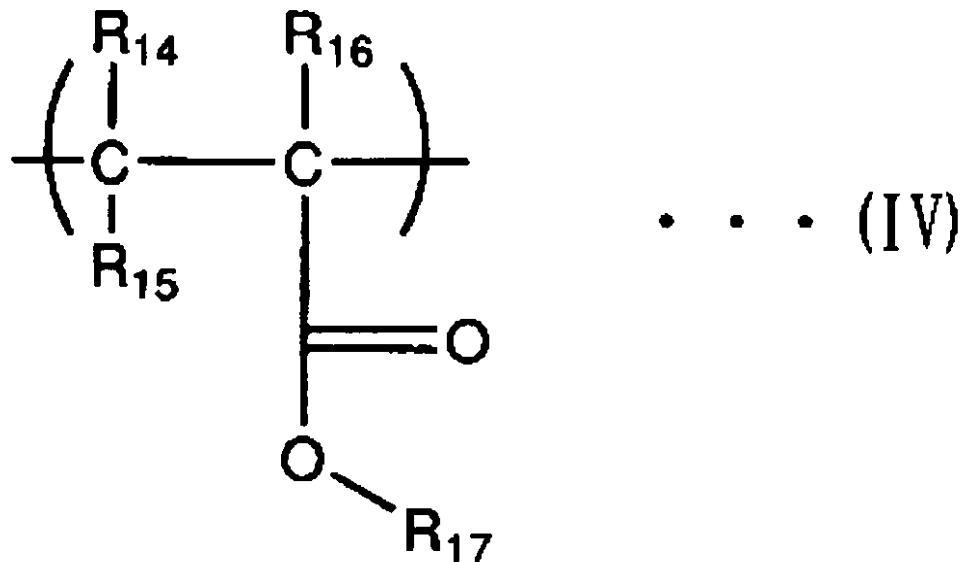


【0016】

(式中、R₁₀～R₁₂は、それぞれ独立に、水素原子、またはC1～C10炭化水素基を表し、R₁₃は、アリール基、またはヘテロアリール基を表す。)、及び式(IV)

【0017】

【化6】



【0018】

(式中、R₁₄～R₁₆は、それぞれ独立に、水素原子、またはC1～C10炭化水素基を表し、R₁₄とR₁₆は、結合して環を形成してもよく、R₁₇は、C1～C12アルキル基、アリール基、脂環式炭化水素基、またはヘテロ環基を表す。)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位であることを特徴とする(8)に記載の電池、

(10)重合性不飽和単量体から誘導される式(I)及び式(II)と異なる繰り返し単位を、5モル以上含むことを特徴とする(8)または(9)に記載の電池、

(11)式(I)で表される繰り返し単位、式(II)で表される繰り返し単位、並びに重合性不飽和単量体から誘導される式(I)及び式(II)と異なる繰り返し単位が、ブロックで結合していることを特徴とする(8)～(10)のいずれかに記載の電池、

(12)式(I)で表されるくり返し単位と重合性不飽和単量体から誘導される式(I)及び式(II)と異なる繰り返し単位の合計モル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、5～99%の範囲であり、式(II)で表される繰り返し単位のモル数が、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、1～95%の範囲であることを特徴とする(8)～(11)のいずれかに記載の電池、

(13)共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、式(I)で表される繰り返し単位のモル数が9.9～80%の範囲であり、式(II)で表される繰り返し単位のモル数が0

40

50

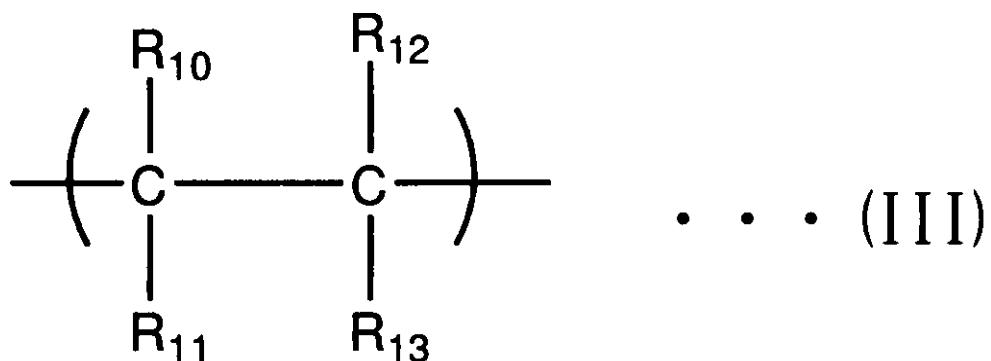
. 1 ~ 50 % の範囲であり、重合性不飽和単量体から誘導される式(I)及び式(II)と異なる繰り返し単位のモル数が19.9 ~ 90 % であることを特徴とする(8)~(12)のいずれかに記載の電池に関する。

(14) 式(I)及び式(II)で表される繰り返し単位を有する共重合体が、式(I)で表される繰り返し単位を有するプロック鎖A、式(II)で表される繰り返し単位を有するプロック鎖B1及び該プロック鎖B1と同一又は相異なっていてもよい式(II)で表される繰り返し単位を有するプロック鎖B2、並びに、式(III)

【0019】

【化7】

10



20

【0020】

(式中、R₁₀ ~ R₁₂は、それぞれ独立して、水素原子又はC1 ~ C10炭化水素基を表し、R₁₃は、アリール基又はヘテロアリール基を表す。)で表される繰り返し単位を有するプロック鎖C1及び該プロック鎖C1と同一又は相異なっていてもよい式(III)で表される繰り返し単位を有するプロック鎖C2が、B1、C1、A、C2、B2の順の配置を有する共重合体であることを特徴とする(9)~(13)のいずれかに記載の電池に関する、

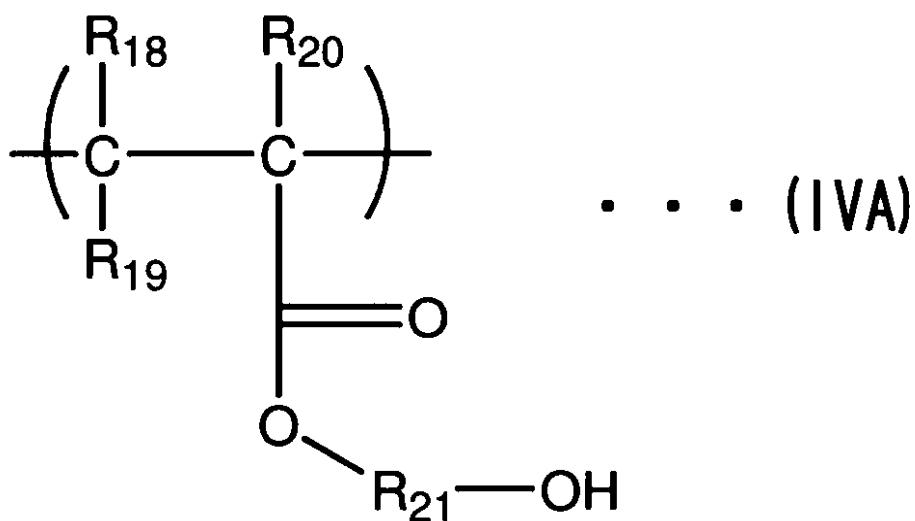
(15) B1、C1、A、C2、B2の順の配置が、B1 - C1 - A - C2 - B2の結合した配列であることを特徴とする(14)に記載の電池、

(16) 式(II)で表される繰り返し単位が、式(IV-A)

30

【0021】

【化8】



40

【0022】

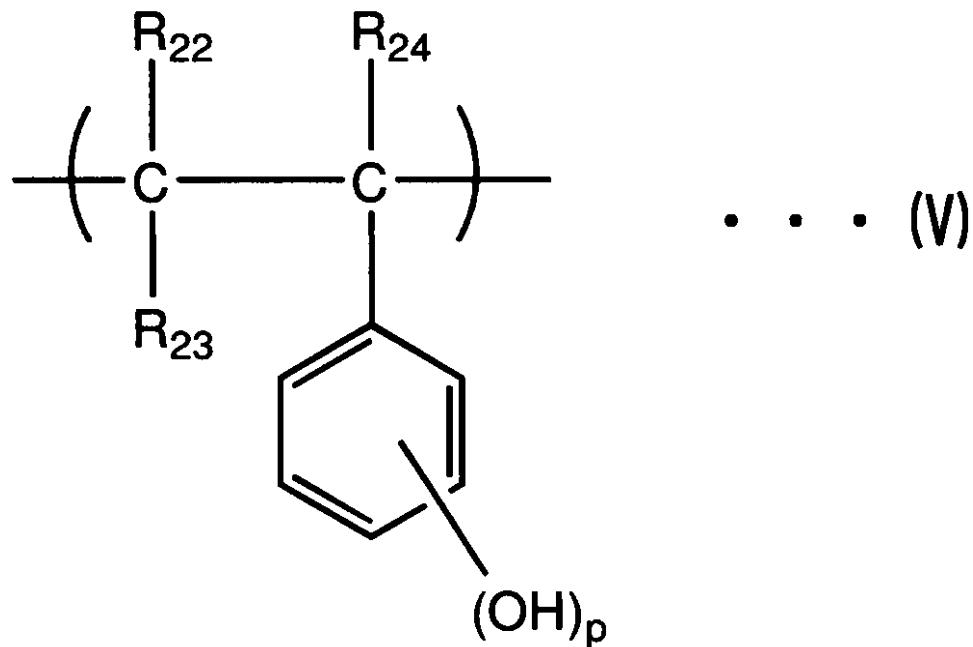
(式中、R₁₈ ~ R₂₀は、それぞれ独立して、水素原子又はC1 ~ C10炭化水素基を表し、R₁₈とR₂₀は結合して環を形成してもよく、R₂₁はC1 ~ C6アルキレン基、C6 ~ C10の2価芳香族炭化水素基、C3 ~ C10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合

50

した2価有機基を表す。)で表される繰り返し単位、式(V)

【0023】

【化9】

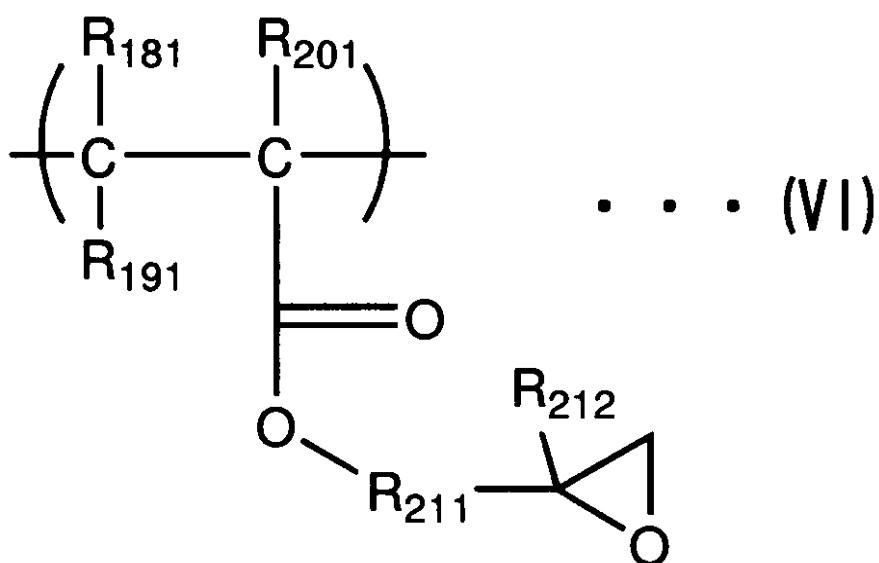


【0024】

(式中、R₂₂～R₂₄は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C10炭化水素基を表し、pは1～3のいずれかの整数を表す。)で表される繰り返し単位、式(VI)

【0025】

【化10】

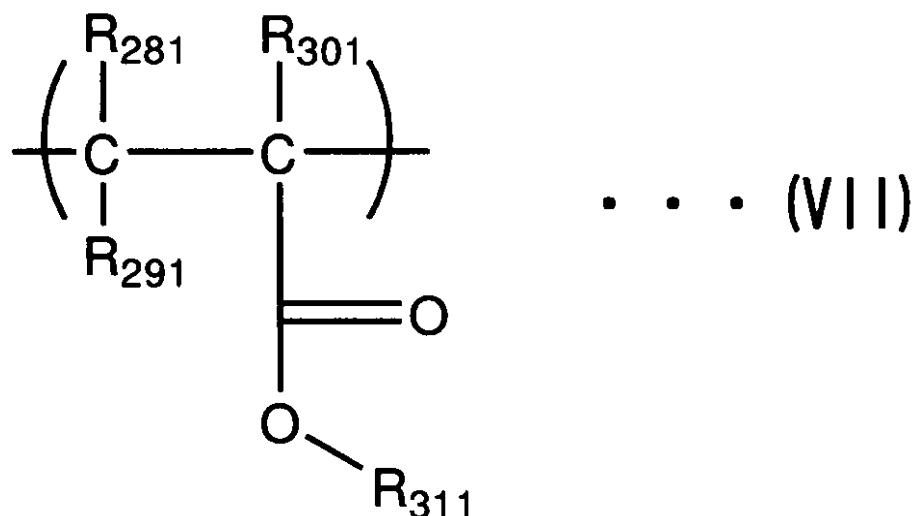


【0026】

(式中、R₁₈₁、R₁₉₁及びR₂₀₁は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C10炭化水素基を表し、R₁₈₁とR₂₀₁は結合して環を形成してもよく、R₂₁₁はC1～C6アルキレン基、C6～C10の2価芳香族炭化水素基、C3～C10の2価脂環式炭化水素基、又はこれからを複合した2価有機基を表し、R₂₁₂は、水素原子又はC1～C4アルキル基を表す。)で表される繰り返し単位、又は式(VII)

【0027】

【化11】



10

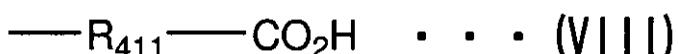
【0028】

(式中、R₂₈₁、R₂₉₁及びR₃₀₁は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C10炭化水素基を表し、R₂₈₁とR₃₀₁は結合して環を形成してもよく、R₃₁₁は水素原子又は式(VIII))

20

【0029】

【化12】



【0030】

(式中、R₄₁₁は、C1～C6アルキレン基、C6～C10の2価芳香族炭化水素基、C3～C10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。)で表される官能基を表す。)で表される繰り返し単位であることを特徴とする(1)～(15)のいずれかに記載の電池、

30

(17)架橋体が、架橋剤由来のウレタン結合を含むことを特徴とする(1)～(16)のいずれかに記載の電池、

(18)架橋剤が、分子内に2個以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネート化合物、又は分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であることを特徴とする(1)～(17)のいずれかに記載の電池、

(19)式(I)及び式(II)で表される繰り返し単位を含む共重合体の数平均分子量が、5,000～1,000,000の範囲であることを特徴とする(1)～(18)のいずれかに記載の電池、

(20)電解質塩が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩、及びプロトン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(1)～(19)のいずれかに記載の電池、

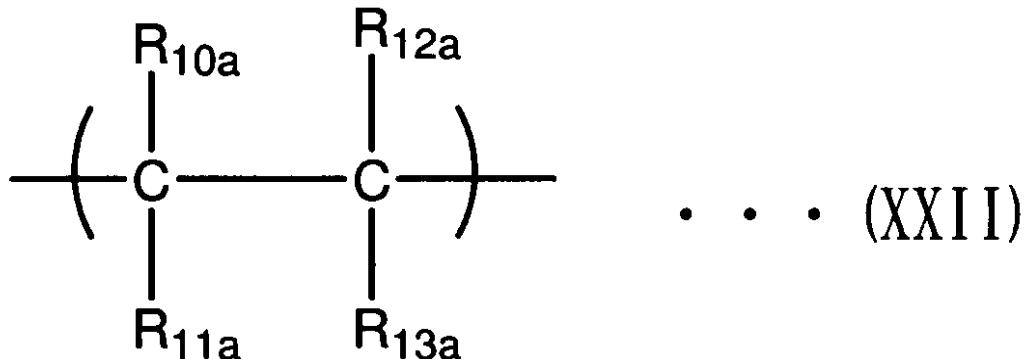
40

(21)電解質塩が、リチウム塩であることを特徴とする(1)～(20)のいずれかに記載の電池に関する。

(22)ブロック鎖C11が、式(XXII)

【0031】

【化13】



【0032】

(式中、 $R_{10a} \sim R_{12a}$ は、それぞれ独立に、水素原子、またはC1～C10炭化水素基を表し、 R_{13a} は、アリール基またはヘテロアリール基を表す。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖であることを特徴とする(1)～(21)のいづれかに記載の電池に關し、

(23)ブロック鎖B11、A11、C11の順の配置が、B11-A11-C11で結合した配列であることを特徴とする(1)～(22)のいづれかに記載の電池、

(24)式(XX)で表される繰り返し単位を10モル以上含むことを特徴とする(1)～(23)のいづれかに記載の電池、

(25)式(XXI)で表される繰り返し単位を5モル以上含むことを特徴とする(1)～(24)のいづれかに記載の電池、

(26)式(XXII)で表される繰り返し単位を5モル以上含むことを特徴とする(22)～(25)のいづれかに記載の電池、

(27)式(XX)における m_1 が、5～100のいづれかの整数であることを特徴とする(1)～(26)のいづれかに記載の電池、

(28)式(XX)における m_1 が、10～100のいづれかの整数であることを特徴とする(1)～(26)のいづれかに記載の電池、

(29)式(XXII)における R_{13a} がアリール基であり、式(XXII)で表される繰り返し単位を5以上含むことを特徴とする(22)～(28)のいづれかに記載の電池、

(30)式(XX)で表される繰り返し単位と、式(XXI)で表される繰り返し単位及びブロック鎖Cに含まれる繰り返し単位の合計とのモル比((XX)/(XXI+C))が1/30～30/1の範囲であることを特徴とする(1)～(29)のいづれかに記載の電池、

(31)式(XX)で表される繰り返し単位と式(XXI)で表される繰り返し単位及び式(XXII)で表される繰り返し単位の合計とのモル比((XX)/(XXI+XXII))が1/30～30/1の範囲であることを特徴とする(22)～(30)のいづれかに記載の電池、

(32)B11、A11、C11の順の配列を有する共重合体の数平均子量が5,000～1,000,000の範囲であることを特徴とする(1)～(31)のいづれかに記載の電池、

(33)電極中に、さらに電解質塩を含有することを特徴とする(1)～(32)のいづれかに記載の電池、

(34)電極中に、共重合体及び電解質塩を、0.5～1.5重量%の範囲で含有することを特徴とする(1)～(33)のいづれかに記載の電池、

(35)電極が正極であり、さらに導電材を含有することを特徴とする(1)～(34)のいづれかに記載の電池に関する。

(36)高分子固体電解質及び電極からなる電池において、高分子固体電解質がイオン伝導性部位を有する共重合体の架橋体を含み、電極が、該共重合体と同一の繰り返し単位を有する共重合体を含むことを特徴とする電池に關し、

20

30

40

50

(37) 該共重合体と同一の繰り返し単位を有する共重合体中、同一の繰り返し単位部分が、50モル%以上であることを特徴とする(36)に記載の電池に関する。

に関する。

【発明の効果】

【0033】

本発明の高分子固体電解質電池は、サイクル特性に優れており、2次電池として優れており、産業上の利用価値は高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

本発明の電池に用いられる高分子固体電解質用組成物、または高分子固体電解質は、式(1)及び式(II)で表される繰り返し単位を必須構成単位とする共重合体、及び電解質塩を含むことを特徴とする。

【0035】

一般式(1)で表される繰り返し単位中、R₁～R₃は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1～10の炭化水素基を表し、R₁とR₃は結合して環を形成してもよい。R_{4a}及びR_{4b}は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表す。R₅は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基等の炭化水素基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等のアシル基、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基等のシリル基などを表す。

【0036】

R₁～R₅において、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基として具体的には、フッ素原子、クロル原子、ブロム原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基などを例示することができる。

【0037】

mは、1～100のいずれかの整数を表し、好ましくは2～50のいずれかの整数を表し、各繰り返し単位におけるmの値は、同一でも、相異なっていてもよい。また、mが、2以上の場合には、R_{4a}同士、R_{4b}同士は同一でも、相異なっていてもよい。また、式(1)で表される繰り返し単位のモル数は、mの値にもよるが5以上が好ましく、さらに10以上がより好ましい。

【0038】

式(1)で表される繰り返し単位として、具体的には以下の化合物から誘導される繰り返し単位を例示することができる。また、これらの繰り返し単位は、一種単独でも、2種以上を混合していても構わない。

【0039】

2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エトキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(エチレングリコールの単位数は2～100)(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(プロピレングリコールの単位数は2～100)(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクトキシ

10

20

30

40

50

ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、「ブレンマーPMEシリーズ」〔式(I)において $R_1 = R_2 =$ 水素原子、 $R_3 =$ メチル基、 $m = 2 \sim 90$ に相当する単量体〕(日本油脂製)、アセチルオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンゾイルオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリメチルシリルオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、 t -ブチルジメチルシリルオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールシクロヘキセン-1-カルボキシレート、メトキシポリエチレングリコール-シンナメート。

【0040】

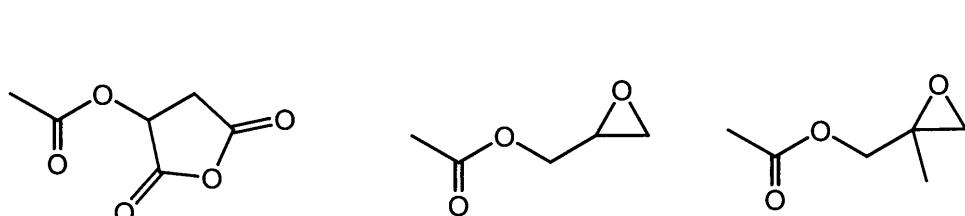
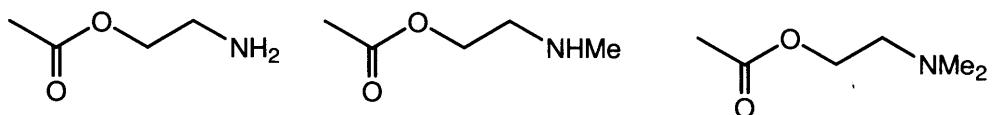
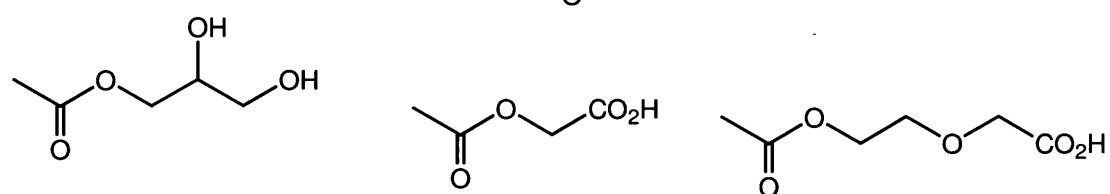
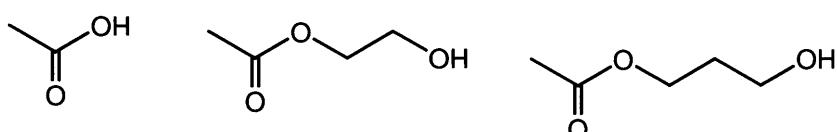
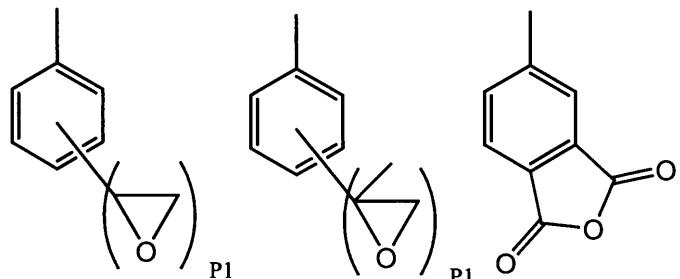
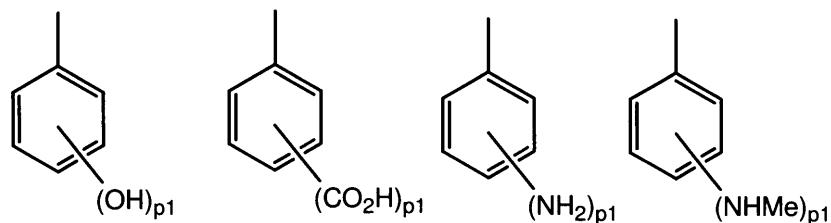
10

また、式(II)で表される繰り返し単位中、 R_6 及び R_8 は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1~10の炭化水素基を表し、 R_6 と R_8 は結合して環を形成してもよい。 R_7 は、水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、エステル基、又は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、 R_9 は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、そのような有機基として具体的には下記式に表す有機基を例示することができる。但し、下記式中、 p_1 は1~3のいずれかの整数を表す。

【0041】

20

【化14】



10

20

30

40

【0042】

また、R₆～R₉は、適当な炭素原子上に、置換基を有していてもよく、そのような置換基として、具体的にはフッ素原子、クロル原子、又はプロム原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基などを例示することができる。

【0043】

上記例示された式(II)で表される繰り返し単位のなかでも、式(IVA)、式(V)、式

50

(VI)、又は式(VII)で表される繰り返し単位を特に好ましく例示することができる。

【0044】

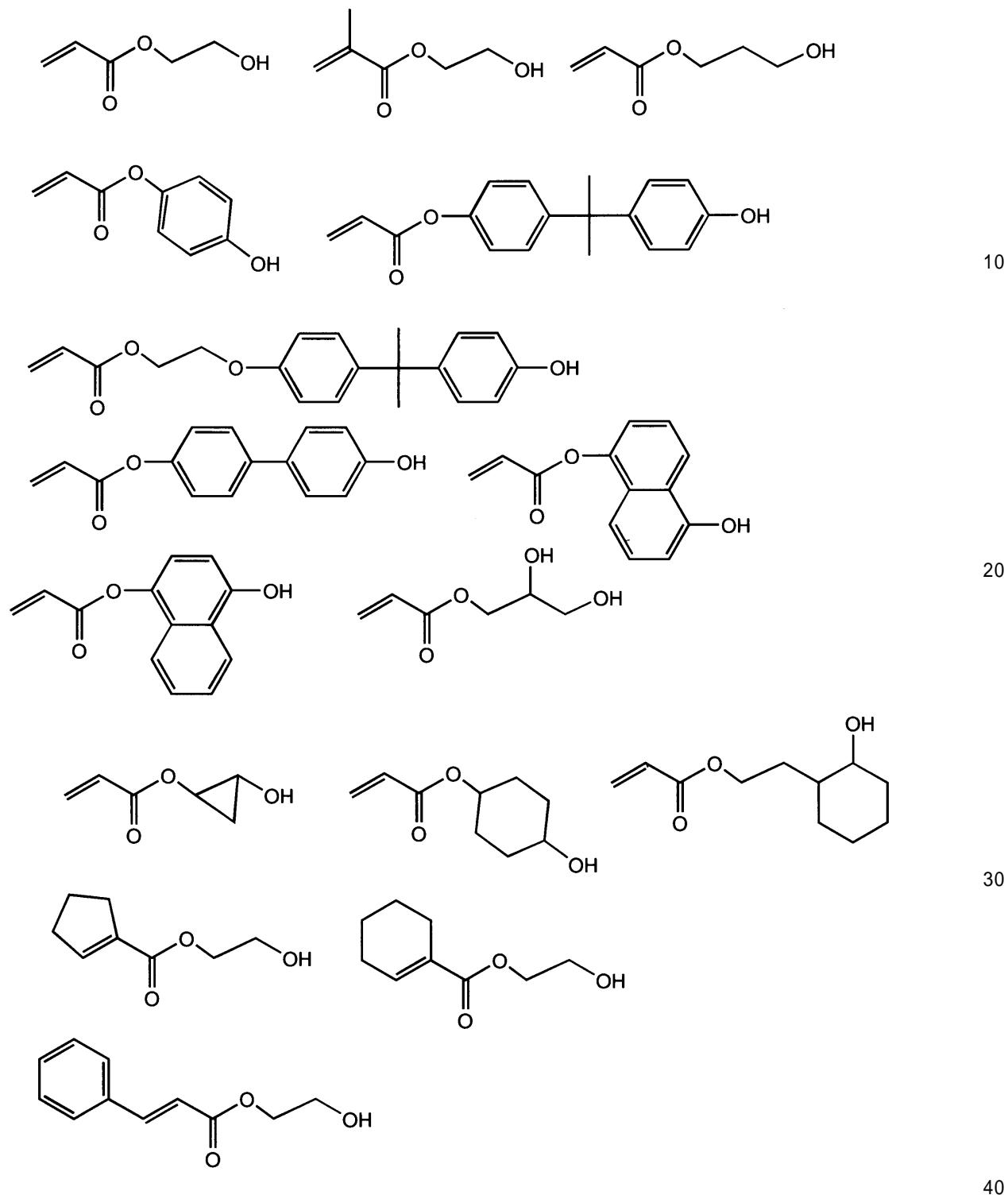
式(IVA)中、R₁₈～R₂₀は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1～10の炭化水素基を表し、R₁₈とR₂₀は結合して環を形成してもよい。R₂₁は、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、プロピレン基等のC1～C6アルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基等のC6～C10の2価芳香族炭化水素基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘキシレン基、アダマンタンジイル基等の炭素数3～10の2価脂環式炭化水素基を表す。また、R₂₁は、上記したアルキレン基、2価芳香族炭化水素基、及び2価脂環式炭化水素基からなる群から選ばれる2以上を複合した2価の有機基を表す。R₁₈～R₂₁は、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基として具体的には、フッ素原子、クロル原子、又はブロム原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基などを例示することができる。

【0045】

式(IVA)で表される繰り返し単位の具体的な例として下記式に示す化合物より誘導される繰り返し単位を例示することができる。これらは、1種単独で、また2種以上混合して用いることができる。

【0046】

【化15】



【0047】

式(V)中、R₂₂～R₂₄は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1～10の炭化水素基を表し、pは1～3のいずれかの整数を表し、水酸基の置換位置は特に限定されない。また、R₂₂～R₂₄、及びフェニル基上の適当な炭素上には、置換基を有していてもよく、そのような置換基として、具体的には、フッ素原子、クロル原子、又はブロム原子等ハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスル

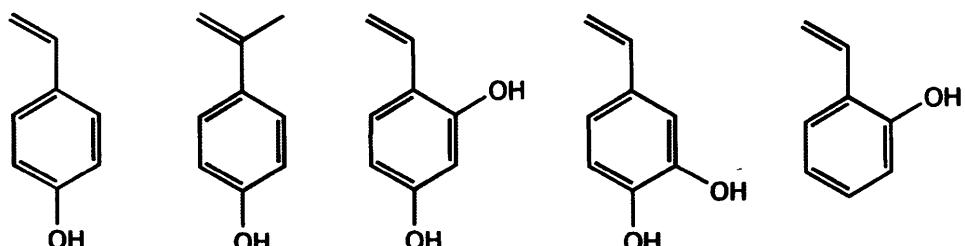
ホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基等を例示することができる。

【0048】

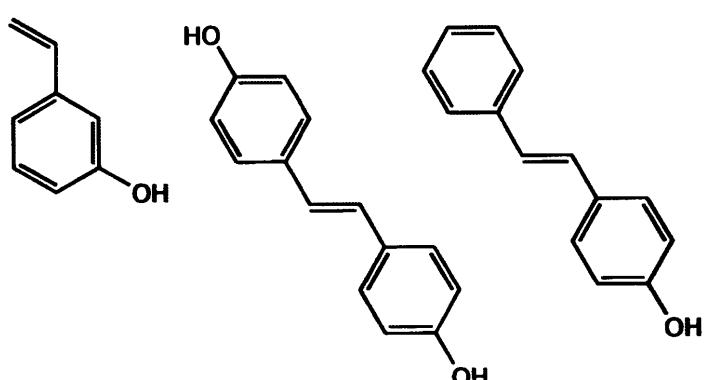
式(V)で表される繰り返し単位として具体的には、下記式に表される化合物から誘導される繰り返し単位を例示することができる。これらは、1種単独で、また2種以上を混合して用いることができる。

【0049】

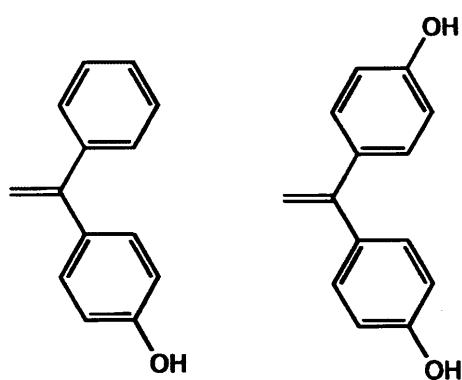
【化16】



10



20



30

【0050】

式(VI)中、 R_{181} 、 R_{191} 及び R_{201} は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1～10の炭化水素基を表し、 R_{181} と R_{201} は結合して環を形成してもよい。 R_{211} は、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、プロピレン基等のC1～C6アルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基等のC6～C10の2価芳香族炭化水素基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンタンジイル基等の炭素数3～10の2価脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{211} は、上記したアルキレン基、2価芳香族炭化水素基、及び2価脂環式炭化水素基からなる群から選ばれる2以上を複合した2価の有機基を表す。 R_{212} は、水素原子、又はメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等のC1～C4アルキル基を表す。 R_{181} 、 R_{191} 、 R_{201} 及び R_{212} は、適當な炭素原子上に置換基を有してい

40

50

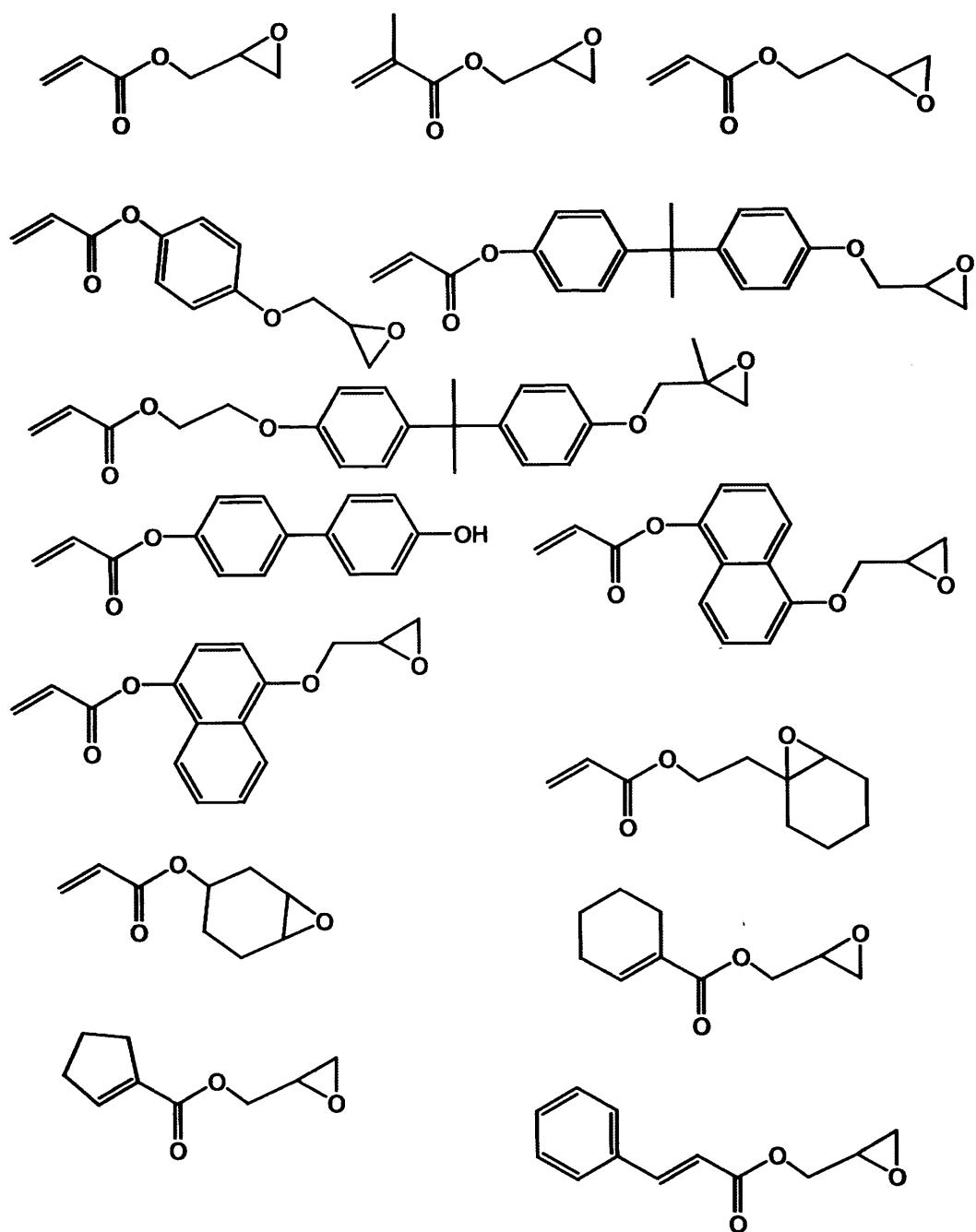
てもよく、そのような置換基として具体的には、フッ素原子、クロル原子、又はブロム原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基などを例示することができる。

〔 0 0 5 1 〕

式(VI)で表される繰り返し単位の具体的な例として下記式に示す化合物より誘導される繰り返し単位を例示することができる。これらは、1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

(0 0 5 2)

【化 1 7 】



【 0 0 5 3 】

式 (VII) 中、 R_{281} 、 R_{291} 及び R_{301} は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基

、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1～10の炭化水素基を表し、R₂₈₁とR₃₀₁は結合して環を形成してもよい。R₃₁₁は、水素原子又は、式(VIII)で表される官能基を表す。式(VIII)中、R₄₁₁は、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、プロピレン基等のC1～C6アルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基等のC6～C10の2価芳香族炭化水素基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンタンジイル基等の炭素数3～10の2価脂環式炭化水素基を表す。また、R₄₁₁は、上記したアルキレン基、2価芳香族炭化水素基、及び2価脂環式炭化水素基からなる群から選ばれる2以上を複合した2価の有機基を表す。R₂₈₁、R₂₉₁、R₃₀₁及びR₄₁₁は、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基として具体的には、フッ素原子、クロル原子、プロム原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基などを例示することができる。

【0054】

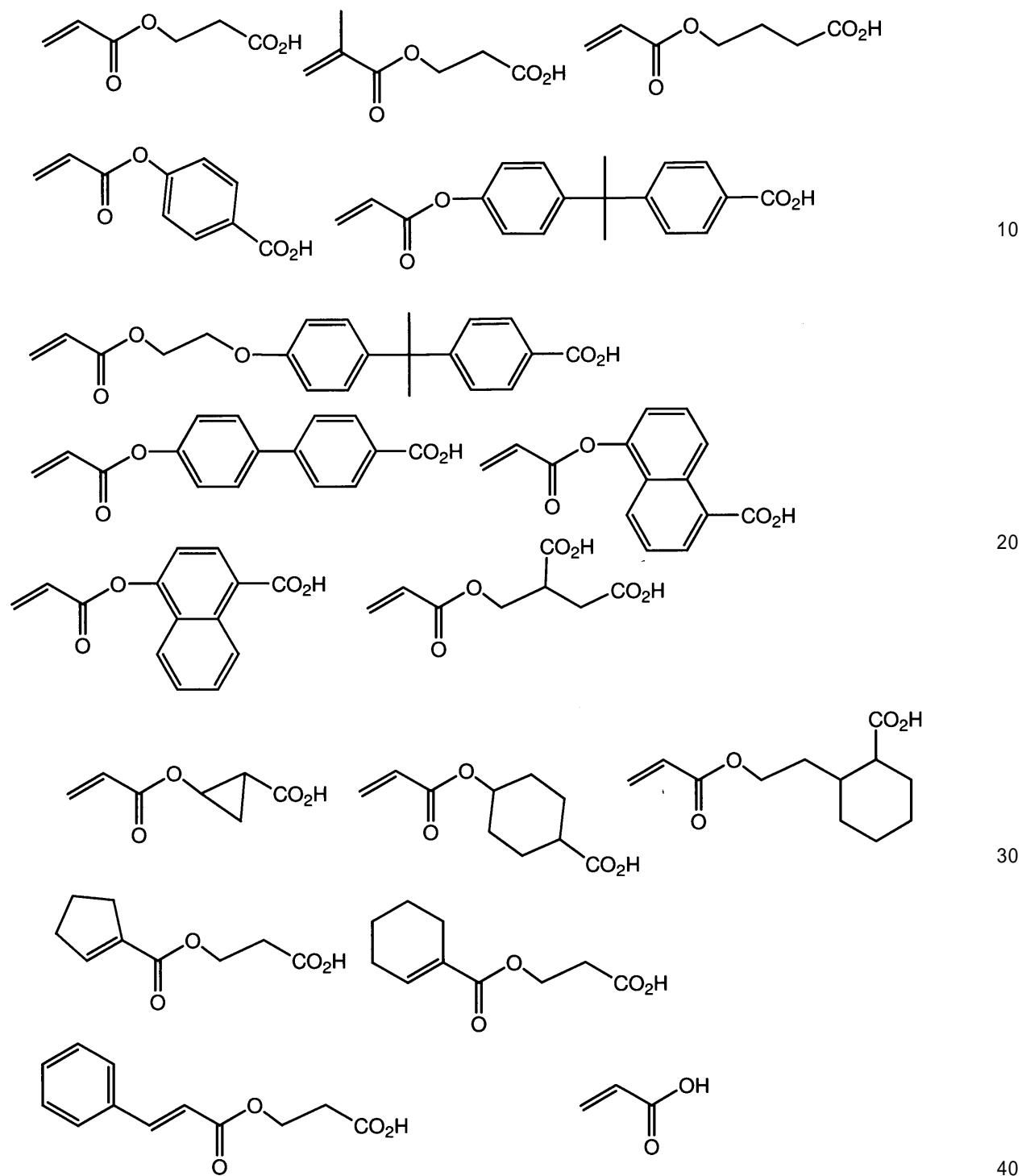
式(VII)で表される繰り返し単位の具体的な例として下記式に示す化合物より誘導される繰り返し単位を例示することができる。これらは1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【0055】

10

20

【化18】

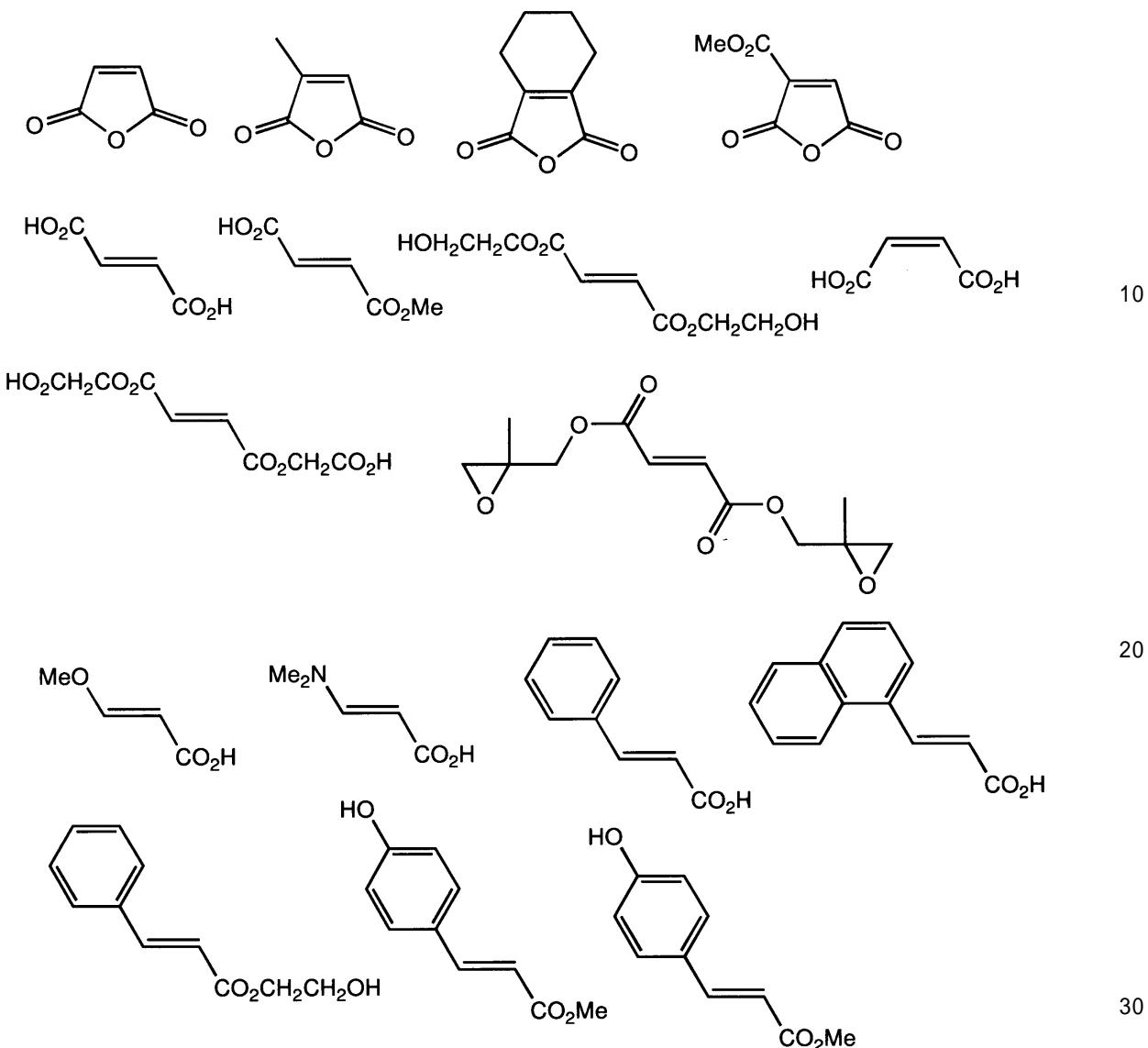


【0056】

式(IV)～式(VII)で例示された繰り返し単位以外の式(II)で表される繰り返し単位の具体例として、下記式で表される化合物から誘導される繰り返し単位をさらに、例示することができる。これらは、1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【0057】

【化19】



【0058】

式(II)で表される繰り返し単位のモル数は、架橋反応により充分な、熱的特性、物理的特性を有する膜を成形できる範囲であれば、特に制限されないが、5モル以上であるのが好ましい。

【0059】

式(I)及び式(II)で表される繰り返し単位を有する共重合体中、式(I)で表される繰り返し単位モル数は、共重合体中の総モル数に対して、5~99%の範囲であるのが好ましい。5%より少ない場合には、充分な導電性が得られず、99%より多い場合には、充分な熱的特性、物理的特性が得られない場合がある。

【0060】

式(I)で表される繰り返し単位と式(II)で表される繰り返し単位の結合様式は、特に制限されないが、ブロックで結合しているのが好ましい。ブロックで結合することにより、成形または成膜した際にミクロ相分離構造を発現し、固体状態でも、良好なイオン導電率を示す。尚、ブロックで結合しているとは、式(I)、式(II)で表される繰り返し単位を含むポリマー鎖が、直接または他のポリマー鎖もしくは連結基で間接的に結合していることを意味する。この際、他のポリマー鎖は、ホモポリマーでも、2元以上の共重合体であってもよく、共重合体の場合には、その中の結合状態は特に制限されず、ランダムであっても、ブロックであってもよい。また、式(I)、式(II)で表される繰り返し単位を含むポリマー鎖とは、式(I)または式(II)で表される繰り返し単位のみからなる

ポリマー鎖、式(I)または式(II)で表される繰り返し単位と他の成分からなる共重合ポリマー鎖を意味する。

【0061】

また、式(I)及び式(II)で表される繰り返し単位以外に、必要に応じて、式(I)及び式(II)とは異なる重合性不飽和単量体から誘導される繰り返し単位を含ませることができる。

【0062】

上記した重合性不飽和単量体から誘導体される繰り返し単位は、ラジカル重合やイオン重合で重合可能な単量体を重合して得られる繰り返し単位であれば特に制限がないが、式(III)、または式(IV)で表される繰り返し単位を好ましく例示することができる。

10

【0063】

式(III)中、 $R_{10} \sim R_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1～10の炭化水素基を表し、 R_{13} は、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリール基、2-ピリジル基、4-ピリジル基等のヘテロアリール基を表す。 $R_{10} \sim R_{13}$ は、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基として、具体的には、フッ素原子、クロル原子、またはプロム原子等ハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基等を例示することができる。

20

【0064】

式(III)で表される繰り返し単位として、具体的には、以下の化合物より誘導される繰り返し単位を例示することができ、これらは1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【0065】

スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、-メチルスチレン、p-t-ブトキシスチレン、m-t-ブトキシスチレン、2,4-ジメチルスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、1-ビニルナフタレン、9-ビニルアントラセン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、桂皮酸メチル等。

30

【0066】

式(IV)中、 $R_{14} \sim R_{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1～10の炭化水素基を表し、 R_{14} と R_{16} は、結合して環を形成してもよく、 R_{17} は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の炭素数1～12の炭化水素基、2-ピリジル基、4-ピリジル基等のヘテロ環基を表し、特に、C1～C12アルキル基、アリール基、脂環式炭化水素基、ヘテロ環基を好ましく例示することができる。

40

【0067】

$R_{14} \sim R_{17}$ は、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基として、具体的には、フッ素原子、クロル原子、またはプロム原子等ハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基等を例示することができる。

【0068】

式(IV)で表される繰り返し単位として、具体的には、以下の化合物より誘導される繰

50

り返し単位を例示することができ、これらは1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【0069】

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-メチレンアダマンチル、(メタ)アクリル酸1-エチレンアダマンチル、(メタ)アクリル酸3,7-ジメチル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ノルボルナン、(メタ)アクリル酸メンチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシリル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシリル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフラニル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロピラニル、(メタ)アクリル酸3-オキソシクロヘキシリル、(メタ)アクリル酸ブチロラクトン、(メタ)アクリル酸メバロニックラクトン。

【0070】

式(I)、及び式(II)で表される繰り返し単位と異なる繰り返し単位であって、式(III)、式(IV)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位として、さらに以下の化合物から誘導される繰り返し単位を例示することができ、これらは1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【0071】

1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,6-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロブレンなどの共役ジエン類、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド等の,-不飽和カルボン酸イミド類、(メタ)アクリロニトリルなどの,-不飽和ニトリル類。

【0072】

式(I)及び式(II)で表される繰り返し単位以外の重合性不飽和单量体から誘導される繰り返し単位のモル数は、特に制限されないが、式(I)で表される繰り返し単位との合計で、5モル以上が好ましく、さらに10モル以上であるのが好ましい。

【0073】

また、式(I)で表される繰り返し単位と、式(I)及び式(II)で表される繰り返し単位以外の重合性不飽和单量体から誘導される繰り返し単位の合計モル数は、共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、1~95%の範囲であるのが好ましい。1%以下では、イオン伝導性が低下し、95%以上では、熱的特性、物理的特性が低下する場合がある。

【0074】

本発明における式(I)で表される繰り返し単位を含むポリマー鎖(A)、式(II)で表される繰り返し単位を含むポリマー鎖(B)、式(I)及び式(II)で表される繰り返し単位以外の不飽和結合单量体から誘導される繰り返し単位を含むポリマー鎖(C)の結合状態は、特に制限されず、ブロックで結合しているのが好ましい。ブロックで結合することにより、成形または成膜した際にミクロ相分離構造を発現し、固体状態でも、良好なイオン導電率を示す。尚、ブロックで結合しているとは、各ポリマー鎖(A)、(B)、(C)が、直接または他のポリマー鎖もしくは連結基で間接的に結合していることを意味する。また、各ポリマー鎖を構成する繰り返し単位間の成分比が徐々に変化するテーパー ブロックも本発明でいうブロック結合に含まれることとする。この際、他のポリマー鎖は、ホモポリマーでも、2元以上の共重合体であってもよく、共重合体の場合には、その中の結合状態は特に制限されず、ランダム、テーパーブロック、ブロックであってもよい。また、式(I)等で表される繰り返し単位を含むポリマー鎖(A)等とは、式(I)等で

10

20

30

40

50

表される繰り返し単位のみからなるポリマー鎖、式(Ⅰ)等で表される繰り返し単位と他の成分からなる共重合ポリマー鎖を意味する。

【0075】

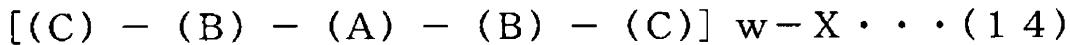
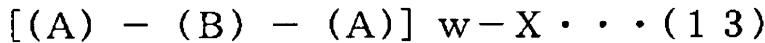
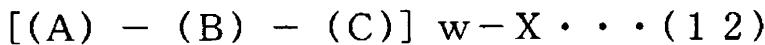
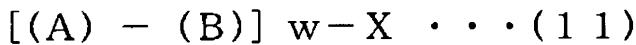
各ポリマー鎖(A)、(B)、(C)のブロック結合状態として、[(A)-(B)]_j、[(A)-(B)-(C)]_j、[(A)-(B)-(A)]_j、[(C)-(B)-(A)-(B)-(C)]_j(jは、1以上の整数を表す)等を例示することができる。

【0076】

また、上記各ブロックポリマーをそれぞれカップリング剤の残基を介して下記式(11)～(14)で表わされるような、セグメントが延長または分岐されたブロックコポリマーとすることもできる。尚、式中、wは1以上の整数を表し、Xはカップリング剤の残基を表す。

【0077】

【化20】



【0078】

中でも、無極性ポリマー鎖でありポリマー鎖(C)を含有させた場合には、ミクロ相分離状態を発現し、イオン伝導性を向上させることができる。

【0079】

ポリマー鎖(C)として、式(Ⅲ)で表される繰り返し単位を有するポリマー鎖を用いた場合、本発明における共重合体は、式(Ⅰ)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖A、式(Ⅱ)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B₁及びB₂、並びに式(Ⅲ)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C₁及びC₂が、共重合体中において、B₁、C₁、A、C₂、B₂の順で配置している共重合体を好ましく用いることができる。各ブロック鎖が、B₁、C₁、A、C₂、B₂の順で配置しているとは、各ブロック鎖が、直接結合していても、連結基、重合鎖等の他の構成単位をはさんで結合していてもよいことを意味する。そして、上記他の構成単位としては、各ブロック鎖がそれぞれ対応する繰り返し単位式(Ⅰ)～(Ⅲ)以外に、構成単位として含む他の繰返し単位を挙げることができ、この他の繰返し単位と繰り返し単位式(Ⅰ)～(Ⅲ)との重合形式は特に制限されず、ランダム重合、ブロック重合、交互重合等のいずれの重合形式であってもよい。また、構成単位として他の重合鎖を他の繰返し単位として含む場合、ホモポリマーでも、2元以上の共重合体であってもよく、共重合体の場合には、その中の結合状態は特に制限されず、ランダム、ブロック、又は徐々に成分比が変化するグラジエントであってもよい。中でも、各ブロック鎖が、B₁-C₁-A-C₂-B₂の順で結合して配列している場合が好ましい。この場合、結合しているとは、各ブロック鎖が直接結合している場合、酸素原子、アルキレン基等の低分子の連結基を介して結合している場合等を意味する。また、配列又は結合しているB₁及びB₂、C₁及びC₂は、同一であっても又は相異なっていてもよい。

【0080】

この場合、式(Ⅰ)、式(Ⅱ)及び式(Ⅲ)で表される繰り返し単位を有する共重合体中、式(Ⅰ)で表される繰り返し単位モル数は、9.9～80%の範囲であり、式(Ⅱ)で表される繰り返し単位のモル数が0.1～50%の範囲であり、式(Ⅲ)で表される繰り返し単位のモル数が19.9～90%の範囲であるのが好ましい。式(Ⅰ)で表さ

10

20

30

40

50

れる繰り返し単位が 9.9% 以上では、より充分な導電性を得ることができ、80% 以内では、より充分な熱的特性、物理的特性を得ることができる。式 (II) で表される繰り返し単位が、0.1% 以上では、架橋密度が低くなく、より充分な熱的特性、物理的特性を得ることができ、50% 以内では、より充分な導電性を得ることができる。式 (III) で表される繰り返し単位が、19.9% 以上では、より充分な熱的特性、物理的特性を得ることができ、90% 以内では、より充分な導電性を得ることができる。

【0081】

式 (I) 及び (II) で表される繰り返し単位、さらに必要に応じて添加される式 (III) 、式 (IV) 等のその他の繰り返し単位を含む本発明の共重合体の数平均分子量は、特に、制限されないが、5,000 ~ 1,000,000 の範囲を好ましく例示することができる。5,000 より大きい場合には、熱的特性、物理的特性が向上し、1,000,000 より小さい場合には、成形性、又は成膜性が向上する。また、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w / M_n) は、特に制限されないが、後述するミクロ相分離構造を形成するために、1.01 ~ 2.50、さらに 1.01 ~ 1.50 の範囲が好ましい。

【0082】

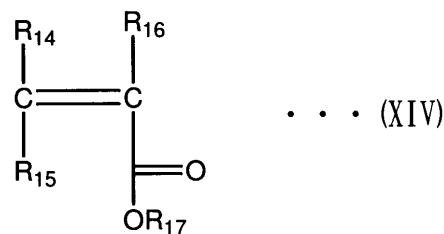
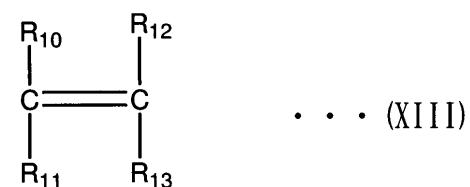
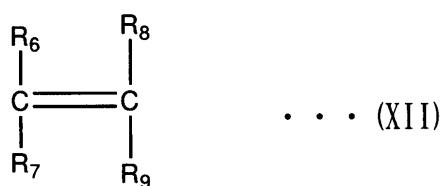
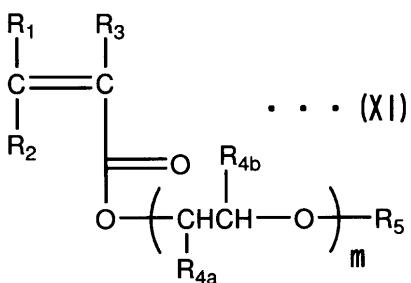
本発明に使用される共重合体は、下記式 (XI) 、式 (XII) で表される化合物を用い、ラジカル重合法、リビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法等の公知の方法を用いて、製造することができる。

【0083】

また、必要に応じて組み込まれる式 (I) 及び式 (II) で表される繰り返し単位以外の不飽和单量体から誘導される繰り返し単位についても、例えば、下記式 (XIII) 、式 (XIV) で表される单量体をさらに用いることで同様に製造することができる。

【0084】

【化21】



【0085】

式 (XI) ~ (XIV) 中の R_1 ~ R_{17} は、前記と同じ意味を表す。

【0086】

また、好ましい重合形態であるブロック共重合体を例にとり、さらに詳細に説明すると、
 (イ) 式 (I) または式 (II) で表される繰り返し単位の一方を合成した後、引き続いて他方を合成して、ブロックコポリマーを製造する方法、
 (ロ) 式 (I) および式 (II) で表される繰り返し単位を別々に合成した後、カップリング反応により、それぞれを結合してブロックコポリマーを製造する方法、
 (ハ) 分子中に式 (I) で表される繰り返し単位を有する重合開始剤を用いて式 (II)

10

20

30

40

50

で表される繰り返し単位を合成してブロックコポリマーを製造する方法、
(二) 分子中に式(I)で表される繰り返し単位を有する重合開始剤を用いて式(I)
で表される繰り返し単位を合成してブロックコポリマーを製造する方法、
等を、さらに例示することができる。

【0087】

特に、上記したB1、C1、A、C2、B2の順で配置している共重合体を製造する場合には、式(XI)、式(XII)、及び式(XIII)で表される化合物を用い、遷移金属錯体を触媒、ハロゲン原子を1又は複数含む有機ハロゲン化合物を重合開始剤とするリビングラジカル重合法、安定ラジカルによるリビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法等の公知の方法を用いて製造するのが好ましく、中でも、遷移金属錯体を触媒、ハロゲン原子を1又は複数含む有機ハロゲン化合物を重合開始剤とするリビングラジカル重合法を特に好ましく例示することができる。
10

【0088】

さらに詳細に説明すると、(イ)式(XI)で表される化合物を、リビングラジカル重合法において、2官能開始剤を用いて反応させることにより得られる2官能ブロック鎖等の各ブロック鎖を含むマクロ開始剤に、さらに他のブロック鎖を構成する単量体を反応させて遂次にブロック鎖を伸長して製造する方法や、(ロ)式(XI)の代わりに式(XII)で表される化合物を用い、単官能開始剤を用い、他は(イ)と同様に行い、端から順次ブロック鎖を伸長して製造する方法や、(ハ)各ブロック鎖、又は、各ブロック鎖の一部を所定の配列で重合体した後、カップリング反応により製造する方法、等を例示することができる。上記リビングラジカル重合は、遷移金属錯体を触媒及びハロゲン原子を分子内に1つ以上有する有機ハロゲン化合物を開始剤に用いて行うことができる。
20

【0089】

リビングラジカル重合法による共重合体の製造方法として、具体的には、
(i) 例えば、第一の単量体の転化率が100%に達した後、第二の単量体を添加して重合を完結させ、これを繰り返すことによりブロック共重合体を得る単量体を逐次的に添加する方法、

(ii) 第一の単量体の転化率が100%に達しなくとも目標の重合度又は分子量に達した段階で第二の単量体を加えて重合を継続し、ブロック鎖間にランダム部分が存在するグラジエント共重合体が得る方法、
30

(iii) 第一の単量体の転化率が100%に達しなくとも目標の重合度又は分子量に達した段階で一旦反応を停止、系外に重合体を取りだし、得られた重合体をマクロ開始剤として他の単量体を加えて共重合を断続的に進め、ブロック共重合体を得る方法、等を例示することができる。

【0090】

各重合法で用いる反応条件は特に限定されず、公知の反応条件を用いることができる。

【0091】

リビングラジカル重合法、及びリビングアニオン重合法を用い、分子内に水酸基、カルボキシル基等の活性水素を有する化合物を用いる場合には、必要に応じてシリル化、アセタール化、BOC化等公知の保護化反応により活性水素を保護してから重合反応に供し、重合後、酸、アルカリ等により脱保護化反応を行うことにより製造することができる。
40

【0092】

共重合反応過程の追跡及び反応終了の確認は、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、ゲル浸透クロマトグラフィー、膜浸透圧法、NMRなどにより容易に行うことができる。共重合反応終了後は、カラム精製、又は、例えば水や貧溶媒中に投入して析出したポリマー分を濾過、乾燥させるなど、通常の分離精製方法を適用することにより共重合体を得ることができる。

【0093】

本発明のポリマーとしては、イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)、架橋点を有するポリマーセグメント(50

P3)が、P3、P2、P1、P2、P3の順の配置を有するものを好ましく例示することができ、イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)としては前記ブロック鎖Aを、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)としては前記ブロック鎖C1やC2を、架橋点を有するポリマーセグメント(P3)としては前記ブロック鎖B1やB2を具体的に例示することができ、本発明のポリマーの製造方法としては、前記共重合体の製造方法を具体的に例示することができる。

【0094】

本発明の高分子固体電解質用組成物は、上述の共重合体と電解塩を含むことを特徴とし、さらに、架橋剤を含む場合が好ましい。上記共重合体は、構成単位が異なる2種以上のものを混合して用いることができるが、ミクロ相分離構造を有する共重合体であることが好ましい。

10

【0095】

上記架橋剤としては、式(II)で表される繰り返し単位に含まれる水酸基等の反応点と反応して架橋するものであれば、特に制限はされないが、具体的には、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート(H-MDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリフェニルメタンポリイソシアネート(クルドMDI)、変性ジフェニルメタンジイソシアネート(変性MDI)、水添化キシリレンジイソシアネート(H-XDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMHD)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(m-TMXDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ノルボルネンジイソシアネート(NBDI)、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(H6XDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート等のポリイソシアネートあるいはこれらポリイソシアネートの三量体化合物、これらポリイソシアネートとポリオールの反応生成物等を例示することができる。また、イソシアネート基の一部、又は全部をフエノール化合物やオキシム類等公知のブロック化剤を用いてブロックしたブロックイソシアネート類を用いてもよい。また、必要に応じて、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサメチレン-1,6-ジオール、ポリエチレングリコール等の鎖伸長剤を併用することもできる。

20

【0096】

30

ポリイソシアネート化合物を用いる場合には、必要に応じて、硬化促進剤として、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のアミン類、ナフテン酸コバルト、テトラ-n-ブチルチン、ジブチルチングラウレートなどの重金属化合物類等を用いることができる。

【0097】

また、他の架橋剤として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ポリグリコール型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、イソシアヌル酸型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂等の2以上のエポキシ基を含む化合物等を例示することができ、必要に応じて、硬化促進剤として、ベンジルジメチルアミンなどの3級アミン類、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール類を用いることができる。

40

【0098】

さらに、他の架橋剤として、通常、エポキシ樹脂用硬化剤として用いられているもの、例えば、トリエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン等の脂肪族ポリアミン類、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ポリアミン類、N-アミノエチルピペラジン等の脂環族ポリアミン類、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の酸無水物類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリ-p-ヒドロキシスチレン等のポリフェノール類、ジシアソジアミド、ポリアミド樹脂等

50

を例示することができ、他の硬化剤として、三フッ化ホウ素アミンコンプレックス、各種オニウム塩等を例示することができる。また、酸無水物類やポリフェノール類を架橋剤として用いるとき、必要に応じて公知の硬化促進剤、例えば前記した3級アミン類やイミダゾール類を用いることができる。

【0099】

架橋剤としては、特に、ポリイソシアネート化合物、またはポリエポキシ化合物を好ましく例示することができ、これらの架橋剤は、1種単独で、また、2種以上を併用して用いることができる。また、これらの硬化剤又は硬化促進剤も、1種単独で、また2種以上を併用して用いることもできる。また、式(II)で表される繰り返し単位中に、エポキシ基を有する場合には、見かけ上、エポキシ硬化剤が架橋剤となるものとする。

10

【0100】

式(II)で表される繰り返し単位中に含まれる反応性基、架橋剤の組み合わせは、反応するものであれば、特に制限はされないが、具体的には、式(II)で表される繰り返し単位中の反応性基が水酸基である場合、架橋剤としてポリイソシアネート化合物が好ましく、反応性基がカルボキシル基、アミノ基、又はフェノール性水酸基の場合には、架橋剤としてポリエポキシ化合物が好ましい。

【0101】

用いる架橋剤の量は特に制限されないが、架橋点を有する式(I)で表される繰り返し単位1モルに対して、0.01~2モルの範囲が好ましく、さらに0.1~1モルの範囲が好ましい。0.01モル以上では、より充分な熱的特性、物理的特性が得られ、2以内では、より充分な導電率が得られことになる。

20

【0102】

本発明で使用する電解質塩としては、特に限定されるものではなく、電荷でキャリアーとしたいイオンを含んだ電解質を用いればよいが、硬化して得られる高分子固体電解質中の解離定数が大きいことが望ましく、アルカリ金属塩、 $(CH_3)_4NBF_6$ 等の4級アンモニウム塩、 $(CH_3)_4PBF_6$ 等の4級ホスホニウム塩、 $AgClO_4$ 等の遷移金属塩あるいは塩酸、過塩素酸、ホウツ化水素酸等のプロトン酸が使用出来、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩又は遷移金属塩の使用が好ましい。

【0103】

使用しうるアルカリ金属塩の具体例としては、例えば $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC(CH_3)(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiCH(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiCH_2(CF_3SO_2)$ 、 $LiC_2F_5SO_3$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiB(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 LiI 、 $LiBF_4$ 、 $LiSCN$ 、 $LiAsF_6$ 、 $NaCF_3SO_3$ 、 $NaPF_6$ 、 $NaClO_4$ 、 NaI 、 $NaBF_4$ 、 $NaAsF_6$ 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI 、 $LiCF_3CO_3$ 、 $NaClO_3$ 、 $NaSCN$ 、 KBF_4 、 $Mg(ClO_4)_2$ 、 $Mg(BF_4)_2$ 等を例示することができ、これら電解質塩は混合し、使用しても良く、中でもリチウム塩が好ましい。

30

【0104】

これら電解質塩の添加量は、高分子電解質の基材高分子である共重合体のアルキレンオキサイドユニットに対して、0.005~80モル%、好ましくは0.01~50モル%の範囲である。本発明の高分子固体電解質用組成物は、上記した共重合体、架橋剤に電解質塩を添加混合(複合)させることにより製造することができるが、添加複合させる方法には特に制限なく、例えば、共重合体、架橋剤と電解質塩とをテトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、エタノール、ジメチルホルムアミド等の適当な溶媒に溶解させる方法、共重合体、架橋剤と電解質塩とを常温又は加熱下に機械的に混合する方法等が挙げられる。

40

【0105】

本発明のポリマー固体電解質用組成物としては、イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)、架橋点を有するポリマーセグメント(P3)が、P3、P2、P1、P2、P3の順の配置を有するポリマ

50

一、架橋剤及び電解質塩を含むものであれば特に制限されず、イオン伝導性を有するポリマーセグメント（P1）としては前記ブロック鎖Aを、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント（P2）としては前記ブロック鎖C1やC2を、架橋点を有するポリマーセグメント（P3）としては前記ブロック鎖B1やB2を具体的に例示することができ、また、架橋剤及び電解質塩としては前記と同様のものを具体的に例示することができる。

【0106】

本発明の高分子固体電解質としては、上述の共重合体と電解質塩、好ましくは共重合体と架橋剤との反応により得られた架橋高分子と電解質塩を含むものであれば特に制限されないが、ネットワーク型ミクロ相分離構造を有するものが好ましい。また、架橋高分子としては、架橋剤を式（II）で表される繰り返し単位1モルに対して、0.01～2モルの範囲、中でも0.1～1モルの範囲で用いて硬化したものや、分子内に2個以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネート化合物や分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を架橋剤として用いて硬化したものや、架橋剤由来のウレタン結合を含むものが好ましく、また、ミクロ相分離構造を有するものが好ましい。かかる架橋高分子は、共重合体と架橋剤とを、熱、紫外線、赤外線、遠赤外線、マイクロ波等の各種エネルギーにより架橋反応を行うことにより製造することができる。

【0107】

本発明の高分子固体電解質の製造方法としては、（i）共重合体と架橋剤を、熱等の各種エネルギーを用いて完全に架橋する手前で制御し、さらに電解質塩を添加して架橋、固化させる方法、（ii）架橋条件の異なる2種以上の共重合体、及び1種以上の架橋剤を、1つの共重合体のみが架橋する条件の下に架橋させた後、電解質塩を添加してさらに、架橋、固化させる方法、（iii）架橋条件の異なる2種以上の共重合体、1種以上の架橋剤、及び電解質塩を、1つの共重合体のみが架橋する条件の下に架橋させた後、さらに、架橋、固化させる方法、等を例示することができる。

【0108】

特に、前記の高分子固体電解質用樹脂組成物を、シート状、膜状、フィルム状等の形状に成形後、前記エネルギーにより架橋させて、イオン伝導性シート・膜・フィルムとして機能するシート・膜・フィルム状架橋高分子体とするのが好ましく、この場合、加工面の自由度が広がり、応用上の大きな利点となる。

【0109】

シート状等の高分子固体電解質を製造する手段として、ロールコーティング法、カーテンコーティング法、スピンドルコート法、ディップ法、キャスト法等の各種コーティング手段により支持体上に前記高分子固体電解質用樹脂組成物を成膜させ、次いで前記エネルギーにより架橋反応を行い、その後支持体を除去することによりシート状等の高分子固体電解質が得ることができる。

【0110】

本発明のポリマー固体電解質としては、イオン伝導性を有するポリマーセグメント（P1）、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント（P2）、架橋点を有するポリマーセグメント（P3）が、P3、P2、P1、P2、P3の順の配置を有するポリマーと架橋剤との反応により得られた架橋高分子、及び電解質塩とを含むものであれば特に制限されず、イオン伝導性を有するポリマーセグメント（P1）としては前記ブロック鎖Aを、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント（P2）としては前記ブロック鎖C1やC2を、架橋点を有するポリマーセグメント（P3）としては前記ブロック鎖B1やB2を具体的に例示することができ、また、架橋剤及び電解質塩としては前記のものを具体的に例示することができる。また、上記P3、P2、P1、P2、P3の順の配置を有するポリマーとしては、ミクロ相分離構造を有しているものが好ましい。

【0111】

本発明のイオン伝導性膜としては、イオン伝導性を有するポリマーセグメント（P1）、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント（P2）及び架橋ポリマーセグメント（P

10

20

30

40

50

4) を有するポリマーを含む膜であって、膜中にネットワーク型ミクロ相分離構造を含む膜や、イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P2)、架橋点を有するポリマーセグメント (P3) を有するポリマーと架橋剤との反応により得られた架橋高分子を含む膜であって、膜中にネットワーク型ミクロ相分離構造を含む膜であれば特に制限されないが、上記 P1、P2、P3 を有するポリマーがミクロ相分離構造を形成していることが好ましい。イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P1) としては前記ブロック鎖 A を、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P2) としては前記ブロック鎖 C1 や C2 を、架橋点を有するポリマーセグメント (P3) としては前記ブロック鎖 B1 や B2 を具体的に例示することができ、また、架橋ポリマーセグメント (P4) としては前記架橋剤を具体的に例示することができる。
10 本発明のイオン伝導性膜は、膜中にネットワーク型のミクロ相分離構造を含む構造を有することにより、イオン導電性 (伝導性) を維持すると共に、物理的特性、熱的特性、特に膜強度を改善することができる。

【0112】

本発明の高分子固体電解質電池は、上述の高分子固体電解質、又は高分子固体質用組成物を用いて成膜した固体電解質と、電極とを備えたことを特徴とする。

【0113】

高分子固体電解質電池は、例えば、高分子固体電解質を予めフィルム等の成形体として使用し電極間に組み込む方法、又は電極上に先に述べた共重合体等のポリマーと電解質塩を含む組成物を、ロールコーティング法、カーテンコーティング法、スピンドル法、ディップ法、キャスト法等の各種コーティング手段により正極上に前記高分子固体電解質を成膜し、さらに、もう一方の電極を配置する方法等で、製造することができる。
20

【0114】

電池に用いられる電極としては、電極活性物質、先に述べた共重合体もしくは式 (XX) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖 A11 及び式 (XXI) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖 B11 及びブロック鎖 C11 が、B11、A11、C11 の順の配列を有する共重合体を含有するのが好ましく、必要に応じて電解質塩を添加することもできる。また、電極が正極の場合に、さらに導電材を含む場合が好ましい。

【0115】

ブロック鎖 C11 は、任意の構成成分を有するブロック鎖を表し、ブロック鎖 B11 とブロック鎖 C11 は、同一でもまた、相異なっていてもよい。特に、式 (XXI) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖を好ましく例示することができる。
30

【0116】

ブロック鎖 A11 または B11 において式 (XX) または (XXI) で表される繰り返し単位をそれぞれ有するとは、各ブロック鎖が対応する繰り返し単位以外に、他の繰り返し単位を構成単位として含む場合及び含まない場合の両方を意味するものとする。また、他の繰り返し単位を構成単位として含む場合、各式で表される繰り返した単位との重合形式は特に制限されず、ランダム重合、ブロック重合、交互重合等のいずれの重合形式であっても構わない。

【0117】

また、各ブロック鎖が、B11、A11、C11 の順の配列を有しているとは、各ブロック鎖が、直接結合していても、連結基、重合鎖等の他の構成単位をはさんで結合していてもよいことを意味する。構成単位として他の重合鎖を含む場合、ホモポリマーでも、2 元以上の共重合体であってもよく、共重合体の場合には、その中の結合状態は特に制限されず、ランダム、ブロック、または徐々に成分比が変化するグラジエントであってもよい。中でも、各ブロック鎖が、B11 - A11 - C11 で結合した配列を有している場合が好ましい。この場合、結合しているとは、各ブロック鎖が直接結合している場合、例えば、酸素原子、アルキレン基等の低分子の連結基を介して結合している場合等を意味する。
40

【0118】

式 (XX) で表される繰り返し単位は、式 (I) で表される繰り返し単位に対応しており

10

20

30

40

50

、式中に含まれる各記号は、 m_1 で表される意味の一部を除いて、式(1)に含まれる同じ位置の各記号と同様の意味を表し、同様の具体例を例示することができる。また、 m_1 は、5～100のいずれかの整数、さらに10～100のいずれかの整数であるのが特に好みしい。

【0119】

式(XXI)で表される繰り返し単位は、式(III)で表される繰り返し単位に対応しており、式中に含まれる各記号は、 R_{9a} で表される意味の一部を除いて、式(III)に含まれる同じ位置の各記号と同様の意味を表し、同様の具体例を例示することができる。

【0120】

式(XXII)で表される繰り返し単位は、式(III)で表される繰り返し単位に対応しており、式中に含まれる各記号は、式(III)に含まれる同じ位置の各記号と同様の意味を表し、同様の具体例を例示することができる。特に、 R_{13a} が、アリール基であり、5モル以上含有する場合を好ましく例示することができる。

【0121】

上記共重合体中、含まれる各繰り返し単位の量は特に限定されないが、式(XX)で表される繰返し単位は、10モル以上であるのが好ましく、式(XXI)、及び式(XXII)で表される繰り返し単位はそれぞれ5モル以上であるのが好ましい。

【0122】

上記共重合体は、式(XX)～(XXII)で表される繰返し単位と異なる繰り返し単位を構成単位として含むことができ、そのような繰り返し単位として以下の化合物から誘導されるくり返し単位を例示することができる。また、これらの繰り返し単位は、ブロック鎖C11において、式(XXII)で表される繰り返し単位を含まない場合の繰り返し単位として用いることができる。これらの繰り返し単位は、1種単独でも、2種以上を混合していても構わない。

【0123】

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-メチレンアダマンチル、(メタ)アクリル酸1-エチレンアダマンチル、(メタ)アクリル酸3,7-ジメチル-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ノルボルナン、(メタ)アクリル酸メンチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフラニル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロピラニル、(メタ)アクリル酸3-オキソシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ブチロラクトン、(メタ)アクリル酸メバロニックラクトンなどの(メタ)アクリル酸、1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,6-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロブレンなどの共役ジエン類、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド等の、-不飽和カルボン酸イミド類、(メタ)アクリロニトリルなどの、-不飽和ニトリル類等。

【0124】

さらに、分子内に式(XX)～(XXII)で表される繰り返し単位を生成する单量体と共重合が可能な二重結合を有し、さらに水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を分子内に有する繰り返し単位を、構成単位として含ませることができ、そのような繰り返し単位として、以下の化合物から誘導される繰り返し単位を例示することができる。これらの繰り返し単位は、1種単独でも、2種以上を混合していても構わない。

10

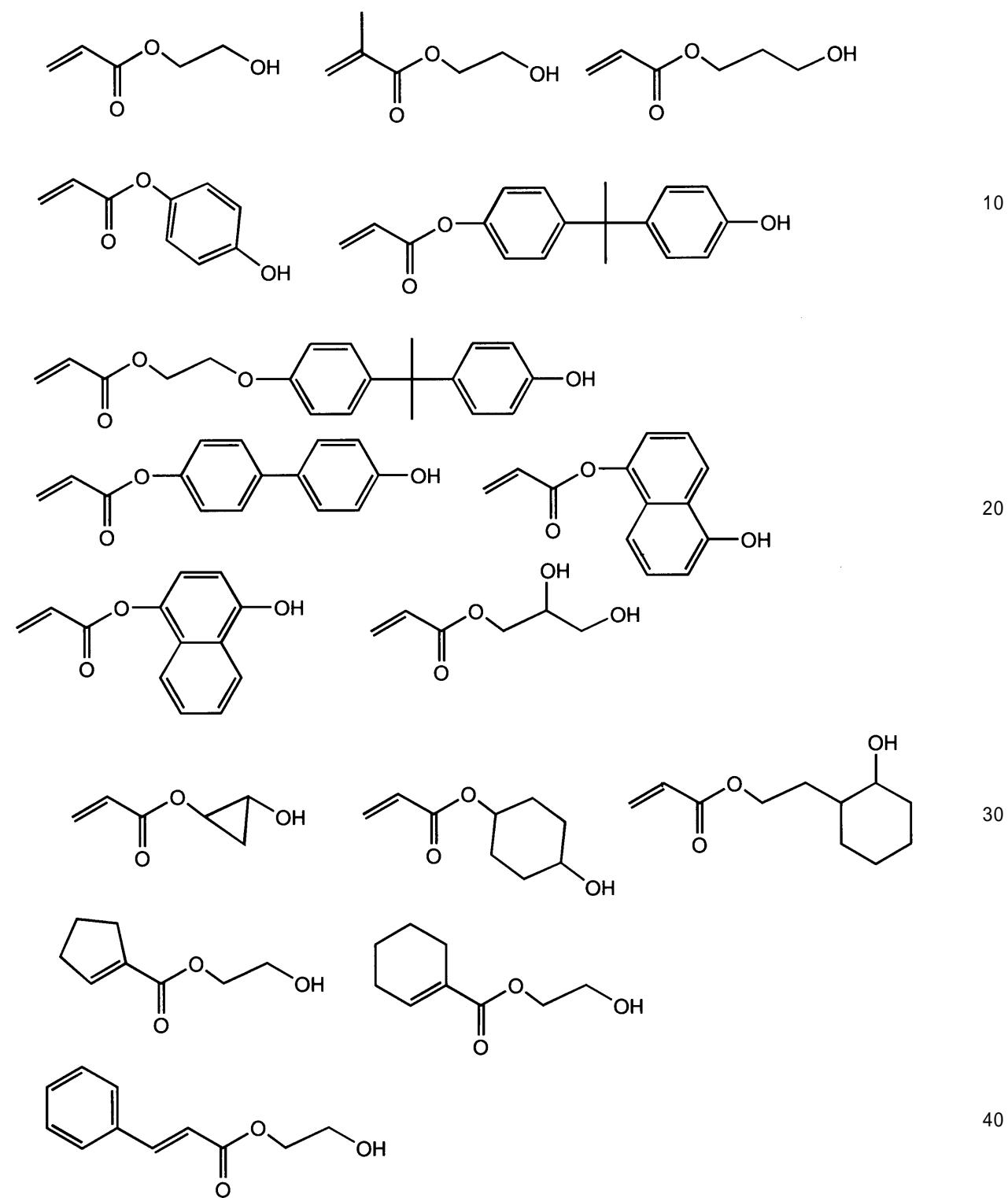
20

30

40

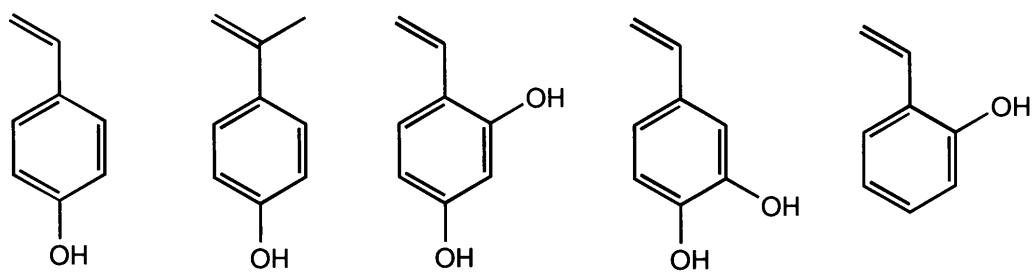
50

【 0 1 2 5 】
【 化 2 2 】

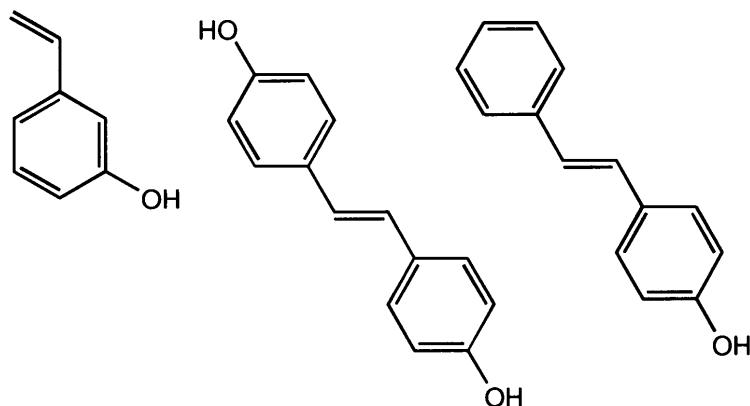


【 0 1 2 6 】

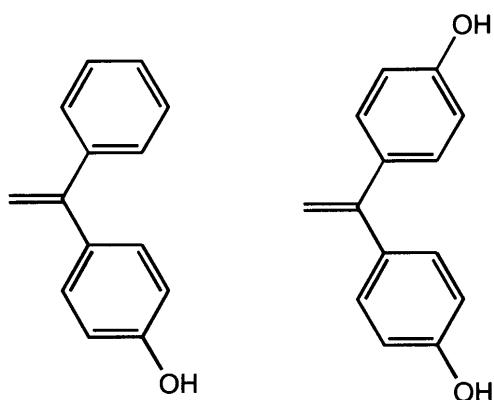
【化 2 3】



10



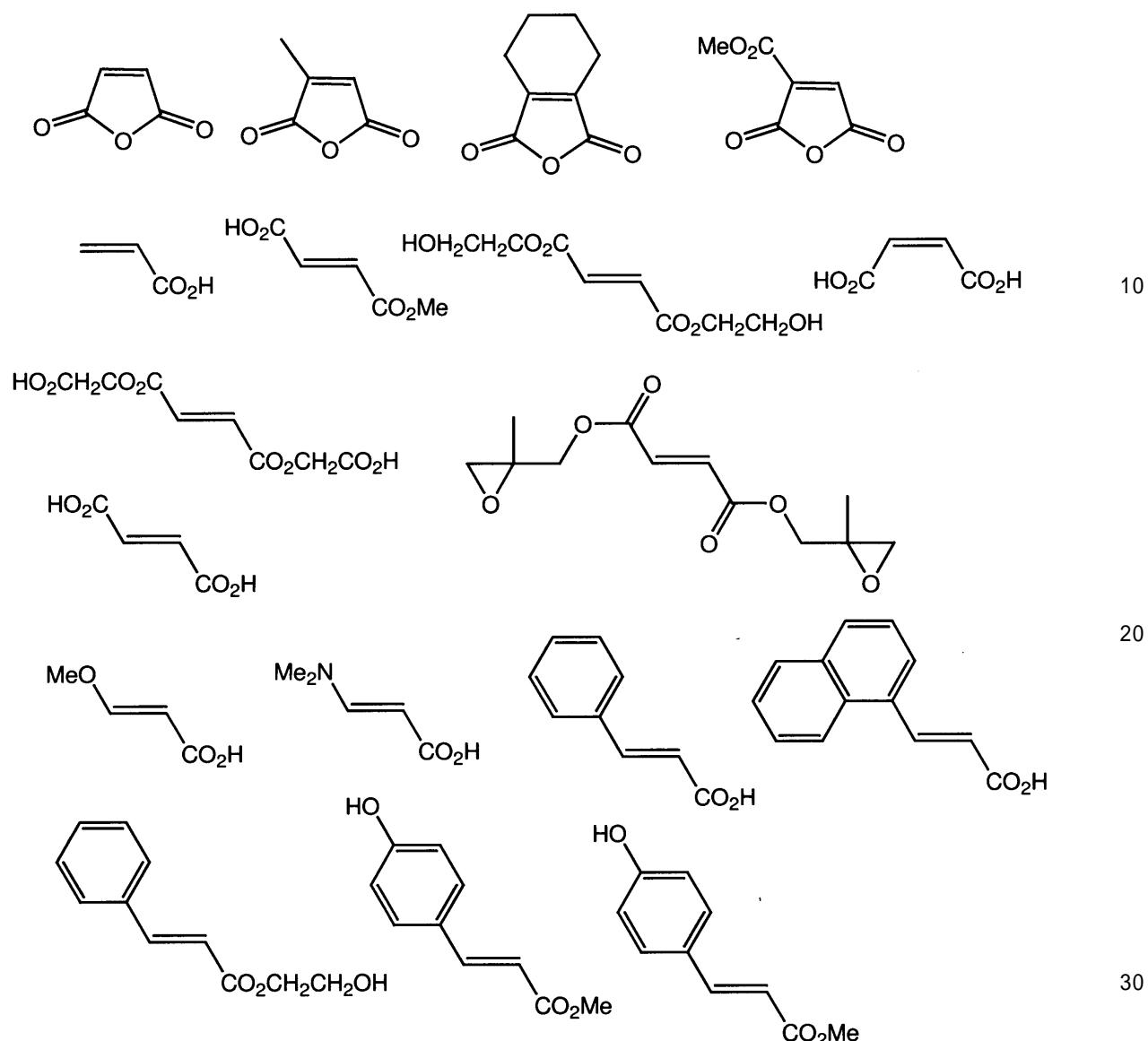
20



30

【0 1 2 7】

【化24】



【0128】

式(XX)で表される繰り返し単位と、式(XXI)で表される繰り返し単位及びブロック鎖Cに含まれる繰り返し単位の合計のモル比((XX)/(XXI+C11))は、1/30~30/1の範囲であるのが好ましい。また、ブロック鎖C11に式(XXII)で表される繰り返し単位を含む場合に、上記混合比におけるブロック鎖C11に含まれる繰り返し単位の代わりに、式(XXIII)で表される繰り返し単位を当てはめることができる。

【0129】

また本発明の共重合体の数平均分子量は、特に限定されないが、5,000~1,000,000の範囲が好ましい。数平均分子量が5,000より小さい場合には、熱的特性、物理的特性が低下し、1,000,000より大きい場合には、成形性、または成膜性が低下する。また、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)は、特に制限されないが、後述するミクロ相分離構造を形成するために、1.01~2.50、さらに1.01~1.50の範囲が好ましい。

【0130】

上記共重合体は、ブロック鎖A11、B11、C11を特定の配列で有するものであれば、特にその構造は制限されないが、高いイオン導電性を保持するために膜構造中において、ミクロ相分離構造を発現する構成とすることが好ましく、特に、ネットワーク型のミクロ相分離構造を発現する構成とすることが好ましい。

【0131】

上記共重合体は、各繰り返し単位を誘導する重合性二重結合を有する化合物を用い、遷移金属錯体を触媒、ハロゲン原子を1又は複数含む有機ハロゲン化合物を重合開始剤とするリビングラジカル重合法、安定ラジカルによるリビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法等の公知の方法、条件を用いて製造することができ、中でも、遷移金属錯体を触媒、ハロゲン原子を1又は複数含む有機ハロゲン化合物を重合開始剤とするリビングラジカル重合法を好ましく例示することができる。

【0132】

用いる電極活物質は特に制限されず、従来から電極活物質として知られている種々のものを使用することができる。具体的には、金属リチウム、金属銀、金属亜鉛等の単体金属、Li-Al等の合金、黒鉛、カーボンブラック、フッ化グラファイト、ポリアセチレン、焼成、熱分解、CVD等によって得られる各種炭素系材料、MnO₂、CoO₂、V₂O₅、V₂O₆、TiO₂、WO₂、Cr₂O₅、Cr₃O₈、CuO、Cu₂V₂O₇、Bi₂O₃、Bi₂Pb₂O₅、Mo₈O₂、LiCoO₂等の金属酸化物、TiS₂、TiS₃、MoS₂、CuCo₂S₄、VSe₂、NbSe₂CrS₂、NbSe₃等のカルコゲン化物、Ag₂CrO₄、Ag₂MoO₄、AgIO₃、Ag₂P₂O₇等の酸素酸銀、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリ-p-フェニレン等の-共役系高分子等を例示することができる。

【0133】

用いる電解質塩は、高分子電解質塩に用いられる電解質塩と同様のものを例示することができ、特に、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiBF₄、LiPF₄、LiAsF₆、LiAlCl₄、LiBr、LiSCN、LiI、LiC(CF₃SO₂)₃、LiN(CF₃SO₂)₂、NaClO₄、NaI、NaBF₄、NaSCN、KPF₆、KSCN等の各種ハロゲン化アルカリや、有機酸陰イオンを持つアルカリ金属塩を好ましく例示することができ、中でも、リチウム塩をさらに好ましく例示することができる。

【0134】

用いる導電材としては、特に限定されないが、具体的には、ケッテンブラック、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト、コーラス粉末、黒鉛等を例示することができ、中でも、ケッテンブラック、アセチレンブラック等を好ましく例示することができる。

【0135】

電極に含まれる共重合体等のポリマーと電解質塩の量は、特に制限されるわけではないが、電極組成物全体（支持体を除く）の0.5～15重量%の範囲が好ましい。0.5重量未満では、電解質との接触抵抗が大きく、15重量%以上では、導電性が低下する。

【0136】

電極の製造方法は、特に制限されないが、例えば、支持体上に作成された電極活物質を含む層上に、ポリマーと電解質塩を含む溶液をキャスト又は塗布する方法、電極活物質、ポリマー、及び電解質塩を含む溶液を支持体上にキャスト又は塗布する方法等を例示することができる。

【0137】

用いるポリマーは、電解質塩と複合して導電性を示すポリマーが好ましく、さらに、電解質として用いられるポリマーであるのが好ましい。

【0138】

用いる電解質塩は、電解質として用いられる塩であるのが好ましく、電解質として用いられる塩と、電極に用いられる塩は、同一元素内において、同一でも相異なっていてもよいが、同一であるのが好ましい。具体的には、先に述べた電解質塩と同様のものを例示することができる。

【0139】

ポリマーと電解質塩を含む溶液の固形分濃度は、特に限定されないが、具体的には、0.5～10重量%の範囲を好ましく例示することができる。

10

20

30

40

50

【0140】

電極活物質を含む層は、電極活物質以外に、バインダー及び電解質に用いるポリマーから選ばれる少なくとも1種を含有するのが好ましい。バインダーとしては、電極活物質を支持体上に固定し、導電性に影響を及ぼさない化合物であれば特に制限されないが、具体的には、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、スチレンブタジエンゴム等のゴム類等を例示することができ、中でも、フッ素樹脂（特にP V D F）を特に好ましく例示することができる。

【0141】

電解質として用いるポリマーは、電解質塩と複合して導電性を示すポリマーであれば特に制限されず、電池の電解質として用いられるポリマーと、電極として用いられるポリマーは、同一素子内において、同一でも相異なっていてもよいが、同一であるのが好ましい。

10

【0142】

電極活物質を含む層は、例えば、支持体上に、電極活物質、並びにバインダー及び電解質用いられるポリマーから選ばれる少なくとも1種を含む溶液を塗布し、乾燥させて製造することができる。塗布する方法は特に制限されず、ロールコーティング法、カーテンコーティング法、スピンドル法、ディップ法、キャスト法等の方法を用いることができる。

【0143】

キャスト、又は塗布する回数は、用いる溶液の固形分濃度にも関係するが、複数回行うのが好ましい。塗布する方法は特に制限されないが、ポリマーと電解質塩が電極活物質を含む層に浸透するように、塗布後溶媒が残存する方法が好ましい。溶液をキャスト又は塗布後、常圧、又は減圧下に徐々に溶媒を留去するのが好ましい。

20

【0144】

以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0145】

(1) B - A - B型ブロックグラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、トルエン1400gにジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム2.9g（3mmol）、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（日本油脂（株）製、ブレンマーPME-1000）600g（540mmol）を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン1.6g（12mmol）、2,2-ジクロロアセトフェノン1.1g（6mmol）を加え、攪拌下、80℃に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して41時間経過後に、重合反応系を0℃に冷却することにより重合反応を停止させた。重合率は52.0%であった。ついで重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマー等を除去した後、トルエンを減圧下に留去してポリ-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（P-PME1000-19と略す）を得た。得られたP-PME1000-19は、数平均分子量（Mn）=23800のポリマーであった。

30

【0146】

アルゴン雰囲気下において、トルエン375gに、クロロペンタメチルシクロペントジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム0.5g（0.63mmol）、P-PME1000-19:100g（0.42mmol）、スチレン25g（240mmol）を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.32g（2.5mmol）を加え、攪拌下、100℃に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して94時間経過後に、重合反応系を0℃に冷却することにより重合反応を停止させた。スチレンの重合率は43%であった。重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマーを除去した後、トルエンを減圧下に留去し、得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、Mn=264000の単分散ポリマーであり、¹³C NMRを測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-1000繰り返し単位モル数の比率が90%、

40

50

S t 繰り返し単位モル数の比率が 10 % であるポリ (S t - b - P M E - 1 0 0 0 - b - S t) の構造を有する共重合体であった。

【 0 1 4 7 】

(2) 電極の作成

L i C o O₂粉末 (日本化学工業製 セルシード C - 1 0 、粒径 1 0 ~ 1 5 μm) 3 4 0 m g とケッテンブラック (K B : ケッテンブラックインターナショナル製) 4 0 m g を秤取り乳鉢で良く混合した。これにポリフッ化ビニリデン (P V d F : アルドリッチ製 分子量 5 3 4 , 0 0 0) の N - メチルピロリドン (N M P) 1 2 重量 % 溶液 1 7 0 m g を加えスパチェラで良く混合し、 8 0 m m × 2 0 0 m m × 5 0 μm 厚のアルミ箔集電体上に 幅 4 0 m m 、間隙 5 0 μm のドクターブレードで塗布し、 1 0 0 、 2 4 時間真空 10 乾燥し、 2 0 M p a / c m² でプレスして正極層を作成した。正極厚みは 3 2 μm 、 L i C o O₂ 5 m g / c m² の含有量であった。

【 0 1 4 8 】

上記調製した B - A - B 型ブロックグラフトポリマー 2 0 0 m g をテトラヒドロフラン (T H F : 和光純薬特級試薬) に溶解し、 2 0 重量 % 濃度の溶液とした。この溶液に無水 L i C l O₄ (和光純薬特級試薬) 0 . 0 2 g を溶解し、 アセトニトリル (A N : 和光純薬製特級試薬) を加えて 5 重量 % 濃度のポリマー及び電解質塩を含む溶液を調整した。この溶液 2 g を先に調整した塗布面積 5 0 m m × 5 0 m m 正極シート上にキャストし、 窒素気流下の常圧下の室温下で溶媒を除去後、 窒素気流下の 6 0 の常圧下で 1 時間加熱し、 窒素気流下の 8 0 の常圧下で 1 時間加熱した。その後、 8 0 の真空下で 1 時間乾燥し、 1 2 0 の真空下で 3 時間乾燥してポリマー含有正極とした。 20

【 0 1 4 9 】

(3) C - B - A - B - C 型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、 予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン 3 0 0 g に、 ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 0 . 9 6 g (1 m m o l) 、 P M E - 1 0 0 0 : 1 0 0 g (9 0 m m o l) を加えて均一に混合後、 ジ - n - ブチルアミン 0 . 5 2 g (4 m m o l) 、 2 , 2 - ジクロロアセトフェノン 0 . 1 9 g (1 m m o l) を加え、 攪拌下、 8 0 に加温して重合反応を開始させた。重合時間を開始して 6 4 時間経過後、 反応系の温度を 0 に冷却して重合反応を停止させた。 P M E - 1 0 0 0 の重合収率は 6 6 % であった。ついで、 反応液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した後、 減圧下に揮発分を除去して 6 0 で 5 時間減圧乾燥してポリ P M E - 1 0 0 0 を得た。得られたポリ P M E - 1 0 0 0 の G P C 分析を行ったところ、 M n = 1 9 0 , 0 0 0 の单分散ポリマーであった。 30

【 0 1 5 0 】

次いで、 アルゴン雰囲気下において、 予め脱気処理を行ったトルエン 8 9 g に、 クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 0 . 1 g (0 . 1 2 m m o l) 、 ポリ P M E - 1 0 0 0 : 3 0 g (0 . 1 6 m m o l) 、 スチレン 8 . 0 g (7 7 m m o l) 、 ジ - n - ブチルアミン 0 . 1 5 g (1 . 2 m m o l) を加えて均一に混合後、 攪拌下、 1 0 0 に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから 2 9 時間後に反応系の温度を 0 に冷却して共重合反応を停止させた。スチレンの重合収率は 3 2 % であった。この反応液を前記同様カラム精製、 及び減圧精製を行い、 6 0 で 5 時間減圧乾燥して得られたポリ (S t - b - P M E - 1 0 0 0 - b - S t) について G P C 分析を行ったところ、 M n = 2 1 0 , 0 0 0 の单分散ポリマーであった。 40

【 0 1 5 1 】

次に、 アルゴン雰囲気下、 予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン 8 2 g に、 クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 0 . 0 8 g (0 . 1 m m o l) 、 ポリ (S t - b - P M E - 1 0 0 0 - b - S t) 2 0 g (0 . 1 m m o l) 、 H E A 7 . 4 g (6 4 m m o l) 、 ジ - n - ブチルアミン 0 . 1 g (0 . 8 m m o l) を加えて均一に混合後、 8 0 に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから 1 9 時間後に反応系の温度を 0 に冷却して共重合反応を停止させた。 G 50

C分析の結果、HEAの重合転化率は42%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60で5時間減圧乾燥して得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、 $M_n = 240,000$ の単分散ポリマーであり、 ^{13}C NMRを測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-1000繰り返し単位モル数の比率が80%、St繰り返し単位モル数の比率が7%、HEA繰り返し単位モル数の比率が13%であるポリ(HEA-b-St-b-PME-1000-b-St-b-HEA)の構造を有する共重合体であった。

【0152】

(4) 固体電解質膜の作成

上記調製したC-B-A-B-C型ブロック・グラフト共重合体の20重量%THF溶液1gにLiClO₄:0.02gを溶解し、トリレン-2,4-ジイソシアナ-ト(TDI:和光純薬製1級試薬)の10重量%溶液0.12gを加え、さらにアセトン(AN:和光純薬製特級試薬)を加えて10重量%濃度の溶液を調製した。該溶液1.5gを上記ポリマー含有正極上にキャストし、窒素気流下の常圧、室温で溶媒を除去後、窒素気流下、80で1時間加熱し、さらに真空下、80で1時間加熱してTDIによる架橋処理を行い、さらに真空下、120で4時間加熱して、約40μm厚の固体電解質膜をポリマー含有正極上に形成した。

【0153】

(5) 充放電試験

固体電解質膜付き正極を18mmにくり貫き、13mmにくり貫いた金属Liシート(フルウチ化学製、250μm厚)を張付けて、2016型コインセルを組み立てて充放電試験を行った。試験条件を以下の通りであった。

<試験条件>

電圧範囲: 3.0 ~ 4.2V,
電流値: 0.1C (172μA)
温度: 60
充放電回数: 20サイクル

その結果をまとめて表1に示す。

【実施例2】

【0154】

(1) B-A-B型ブロックグラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、トルエン280gにジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.58g(0.6mmol)、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(日本油脂(株)製、ブレンマーPME-550)120g(178mmol)を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.31g(2.4mmol)、2,2-ジクロロアセトフェノン0.23g(1.2mmol)を加え、攪拌下、80に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して29時間経過後に、重合反応系を0に冷却することにより重合反応を停止させた。重合率は82%であった。ついで重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマー等を除去した後、トルエンを減圧下に留去してポリ-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(P-PME550-20と略す)を得た。得られたP-PME550-20は、数平均分子量(M_n)=135800のポリマーであった。

【0155】

アルゴン雰囲気下において、トルエン468gに、クロロペンタメチルシクロヘキサジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.24g(0.3mmol)、P-PME550-20:99.5g(1.0mmol)、スチレン17.6g(169mmol)を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.26g(2.0mmol)を加え、攪拌下、100に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して44時間経過後に、重合反応系を0に冷却することにより重合反応を停止させた。スチレンの重合率は34%であった。重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマーを除去した

10

20

30

40

50

後、トルエンを減圧下に留去し、得られた共重合体について G P C 分析を行ったところ、 $M_n = 144000$ の単分散ポリマーであり、 ^{13}C N M R を測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対する P M E - 550 繰り返し単位モル数の比率が 94 %、 S t 繰り返し単位モル数の比率が 6 % であるポリ (S t - b - P M E - 550 - b - S t) の構造を有する共重合体であった。

【 0156 】

(2) 上記得られた共重合体を用いる以外、実施例 1 と同様に高分子固体電解質電池を作成し、同様に充放電試験を行った。その結果をまとめて表 1 に示す。

【 実施例 3 】

【 0157 】

(1) B - A - B 型ブロックグラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、トルエン 225 g にジクロロトリス (トリフェニルホスフイン) ルテニウム 0.24 g (0.25 mmol) 、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (日本油脂 (株) 製、ブレンマー P M E - 1000) 37.5 g (33.7 mmol) 、及びメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (日本油脂 (株) 製、ブレンマー P M E - 400) 37.5 g (75.5 mmol) を加えて均一に混合後、ジ - n - プチルアミン 0.13 g (1 mmol) 、 2,2 - ジクロロアセトフェノン 0.095 g (0.5 mmol) を加え、攪拌下、 80 に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して 69 時間経過後に、重合反応系を 0 に冷却することにより重合反応を停止させた。重合率は 65 % であった。ついで重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマー等を除去した後、トルエンを減圧下に留去してポリ - メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (P - P M E 1000 / 400 - 21 と略す) を得た。得られた P - P M E 1000 / 400 - 21 は、数平均分子量 (M_n) = 120000 のポリマーであり、分子量分布 (M_w / M_n) は、 1.45 であった。

【 0158 】

アルゴン雰囲気下において、トルエン 123 g に、クロロペンタメチルシクロペニタジエニルビス (トリフェニルホスフイン) ルテニウム 0.1 g (0.12 mmol) 、 P - P M E 1000 / 400 - 21 : 24.6 g (0.21 mmol) 、スチレン 6.2 g (5.9 mmol) を加えて均一に混合後、ジ - n - プチルアミン 0.06 g (2.0 mmol) を加え、攪拌下、 100 に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して 20 時間経過後に、重合反応系を 0 に冷却することにより重合反応を停止させた。スチレンの重合率は 28 % であった。重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマーを除去した後、トルエンを減圧下に留去し、得られた共重合体について G P C 分析を行ったところ、 $M_n = 129000$ の単分散ポリマーであり、 ^{13}C N M R を測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対する P M E - 1000 及び P M E - 400 の合計の繰り返し単位モル数の比率が 93 %、 S t 繰り返し単位モル数の比率が 7 % であるポリ (S t - b - P M E - 1000 / 400 - b - S t) の構造を有する共重合体であった。

【 0159 】

(2) 上記得られた共重合体を用いる以外、実施例 1 と同様に高分子固体電解質電池を作成し、同様に充放電試験を行った。その結果をまとめて表 1 に示す。

【 0160 】

10

20

30

40

【表1】

表1

実施例	初期			20サイクル後		
	放電容量 (mA h/g)	平均放電電 圧 (V)	充放電効 率 (%)	放電容量 (mA h/g)	平均放電電 圧 (V)	充放電効 率 (%)
実施例1	107	3.84	98	100	3.81	94
実施例2	113	3.88	98	110	3.84	97
実施例3	120	3.90	98	115	3.88	97

10

【0161】

以上の充放電試験から、正極に架橋しない同質のポリマーを含有させることで活物質と高分子固体電解質の接触が改善され、固体電解質電池でも実用的な電池容量が得られることがわかった。また、2種以上の鎖長の異なるポリアルキレングリコール鎖を有するポリマーを正極に含有させることにより、より好ましい結果を得ることができた。

フロントページの続き

合議体

審判長 吉水 純子

審判官 大橋 賢一

審判官 野田 定文

(56)参考文献 特開2002-289052 (JP, A)

特開2001-256980 (JP, A)

国際公開第2005/027144 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/00 10/40 H01B 1/12