

公告本

申請日期	90.11.29
案 號	90129530
類 別	H01M 6/14

A4
C4

541749

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 新 名稱	中 文	聚合物固體電解質用樹脂組合物、聚合物固體電解質及聚合物電池
	英 文	"RESIN COMPOSITION FOR POLYMER SOLID ELECTROLYTE, POLYMER SOLID ELECTROLYTE, AND POLYMER BATTERIES"
	日 文	高分子固体電解質用樹脂組成物、高分子固体電解質及びポリマー電池
二、發明人 創作	姓 名	1. 森 哲 SATOSHI MORI 2. 横島 實 MINORU YOKOSHIMA
	國 籍	均日本
	住、居所	1. 日本國東京都北區志茂3-26-8日本化藥公司機能材研究所 2. 日本國茨城縣取手市井野台4丁目6番32號
三、申請人	姓 名 (名 稱)	日本化藥公司 NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區富士見一丁目11番2號
	代 表 人 姓 名	中村 輝夫 TERUO NAKAMURA

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分 類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本	2000年11月30日	特願2000-364083	☒ 有 ☐ 無主張優先權
日本	2001年02月16日	特願2001-39298	☒ 有 ☐ 無主張優先權
日本	2001年08月10日	特願2001-243125	☒ 有 ☐ 無主張優先權
日本	2001年08月27日	特願2001-255437	☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明(1)

技術領域

本發明係關於一種高分子固體電解質用樹脂組合物、高分子固體電解質及聚合物電池，上述高分子固體電解質用樹脂組合物其特徵在於：含有硬化性樹脂(a) 0.5~5.0重量%、可塑劑(B)及電解質(C)。

背景技術

以往；構成電池、電容器、感測器等之電化學裝置的電解質，就離子傳導性而言，可使用溶液或糊狀者，但，唯恐液體洩漏致損傷機器，必須有含浸電解液之分離膜，裝置之超小型化、薄型化尚有限制。然而，使用固體電解質之製品並無如此之問題，很容易進行薄型化。進而，固體電解質係具優異之耐熱性，於電池等製品之製作步驟亦有利。

尤其，使用一以高分子作為主成分之固體電解質者，係與無機物比較，電池之柔軟性會增加，可加工成各種形狀之優點。然而，至今被研究者係高分子固體電解質之離子傳導度佳，故仍有取出電流很小之問題。例如，提出一種方法，其係於環氧氯丙烷系橡膠與低分子量之聚乙二醇衍生物的混合物含有特定的鹼金屬鹽而應用於高分子固體電解質的方法(特開平2-235957號)或以聚乙二醇二丙烯酸酯的聚合反應進行交聯的方法(特開昭62-285954號)等，但，無形成薄膜之強度，必須有支撐體之問題，於薄膜強度、離子傳導度、與電極之密接性等的平衡宜進一步改良。

五、發明說明(2)

進而，近年，常使用電氣雙層電容器，其係於記憶體加強電源以活性碳、碳黑等之比表面積很大的碳材料作為分極性電極，於其間配置離子傳導性溶液。例如，在特開昭63-244570號公報中，係揭示一種使用具有高電傳導性之 $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{I}_3\text{Cl}_7$ 作為無機系固體電解質的電容器。又，於「功能材料」1989年2月號33頁中記載一使用碳系分極性電極與有機電解液之電容器。然而，在使用現在之電解質溶液之電氣雙層電容器中，當長時間使用或施加高電壓等異常時，因易發生液體漏出電容器外部等，故於長期使用或信賴性有問題。另外，習知之無機系離子傳導性物質仍有分解電壓低、輸出電壓低之問題。

在電池及電容器中之高分子固體電解質層係只擔任離子移動，愈薄則可使電池及電容器全體之體積愈薄，並可提高電池、電容器之能量密度。又，若減少高分子固體電解質層，可降低電池及電容器之電阻，並增加取出電流、充電電流，提昇電池之能量密度。又，很難引起離子、尤其鹼金屬離子之腐蝕，可改善再生壽命。因此，宜為儘可能膜強度良好，可薄膜化之高離子傳導度的高分子固體電解質。進一步，若考慮在 -10°C 以下等之低溫環境下使用，必須在足夠低溫下之離子傳導度。

發明之揭示

本發明之目的在於提供一種高分子固體電解質用樹脂組合物，其係當形成數十 μm 左右之薄膜時，亦具有不須支撐體之強度，在室溫、低溫下之離子傳導度高，且加工性

五、發明說明(3)

優。

本發明人為解決上述課題，經專心研究結果，發現使用一含有具0.5~5.9重量%特定構造之硬化性樹脂(A)的組合物、與、含有可塑劑(B)及電解質(C)之組合物，可達成目的。進一步，發現將一使此組合物硬化所得到的高分子固體電解質用於電池，可改善在上述室溫或低溫下之離子傳導度、膜強度、加工性等之問題，終完成本發明。

亦即，本發明係關於：

(1) 高分子固體電解質用樹脂組合物，其特徵在於：在組合物中含有0.5重量%~5.0重量%的硬化性樹脂(A)、可塑劑(B)及電解質(C)；

(2) 高分子固體電解質用樹脂組合物，其特徵在於：在組合物中，含有0.5重量%~3.0重量%之硬化性樹脂(A)、可塑性(B)及電解質(C)；

(3) 上述(1)或(2)記載之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中硬化性樹脂(A)為硬化性單體(A-1)，該硬化性單體(A-1)於1分子中具有反應性官能基4個以上，反應性官能基當量為150以下；

(4) 上述(1)或(2)記載之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中硬化性樹脂(A)為硬化性單體(A-1)，而該硬化性單體(A-1)於1分子中具有反應性官能基4個以上，反應性官能基當量為100以下；

(5) 上述(3)或(4)記載之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中硬化性單體(A-1)之反應性官能基為(甲基)丙烯

五、發明說明(4)

酸基；

(6) 上述(3)~(5)之任一者中記載之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中硬化性單體(A-1)乃相對於多價醇1莫耳而使1~5莫耳己內酯反應而到的(甲基)丙烯酸酯；

(7) 上述(3)~(6)之任一者中記載之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中硬化性單體(A-1)為選自季戊四醇之己內酯變性四(甲基)丙烯酸酯、雙三羥甲基丙烷之己內酯變性四(甲基)丙烯酸酯、雙季戊四醇之己內酯變性五(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇之己內酯變性六(甲基)丙烯酸酯中之一種或二種；

(8) 上述(1)或(2)記載之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中硬化性樹脂(A)為硬化性聚合體(A-2)，該硬化性聚合體(A-2)乃於主鏈具有醚鍵，於側鏈具有乙烯性不飽和雙鍵，其乙烯性不飽和雙鍵當量為300以下；

(9) 上述(8)記載之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中硬化性聚合體(A-2)乃使於1分子中具有羥基1個以上之化合物(A-2-1)的羥基、與、1分子中具有乙烯性不飽和雙鍵1個及環氧基1個之化合物(A-2-2)的環氧基反應而得到的聚合體；

(10) 上述(1)或(2)記載之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中硬化性樹脂(A)為硬化性聚合體(A-3)，而該硬化性聚合體(A-3)乃於側鏈具有碳數6以下之脂肪族鏈與乙烯性不飽和雙鍵，其乙烯性不飽和雙鍵當量為850以下；

五、發明說明(5)

(11) 上述(1)~(10)中任一者之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中進一步含有光聚合開始劑(D)；

(12) 上述(11)中記載之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中波長350~450 nm中之光聚合開始劑(D)的最大莫耳吸光係數為50以上；

(13) 上述(1)~(10)中任一者之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中進一步含有熱聚合開始劑(E)；

(14) 上述(13)中記載之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中熱聚合開始劑(E)之10小時半衰期溫度為10°C以上；

(15) 上述(1)~(14)中記載之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中電解質(C)乃至少一種選自鹼金屬鹽、4級銨鹽、4級鎂鹽或過渡金屬鹽；

(16) 一種高分子固體電解質，係由上述(1)~(15)中記載之高分子固體電解質用樹脂組合物的硬化物所構成；

(17) 上述(16)中記載之高分子固體電解質，其中為薄片狀；

(18) 一種高分子電池，係具有上述(16)或(17)中記載之高分子固體電解質。

用以實施發明之最佳形態

本發明之高分子固體電解質用樹脂組合物，其特徵在於：含有一具有0.5~5.0重量%之特定構造的硬化性樹脂(A)、可塑劑(B)及電解質(C)；硬化性樹脂(A)尤其宜為硬化性單體(A-1)及硬化性聚合體(A-2)及(A-3)。

五、發明說明(6)

在本發明中所使用之高分子固體電解質用樹脂組合物，可使用具有公知反應性官能基之硬化性樹脂(A)，反應性官能基可舉例：(甲基)丙烯酸基、乙烯基、環氧基、羥基、羧基、異氰酸酯基等，尤其以(甲基)丙烯酸基為佳。此硬化性樹脂(A)之使用量宜為樹脂組合物全體之0.5重量%~5.0重量%，尤以0.5~3.0重量%為佳。若為5.0重量%以上，薄膜強度優，但在室溫或低溫下之離子傳導度會變小，又，若為0.5重量%以下，無法得到充分的薄膜強度。

在本發明中，使用硬化性單體(A-1)作為硬化性樹脂時，為能夠在樹脂濃度5.0重量%以下亦可得到充分的薄膜強度，硬化性單體(A-1)宜於1分子中具有反應性官能基4個以上，反應性官能基當量為150以下，可舉例如：雙三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷變性季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷變性季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等。進一步硬化性單體(A-1)若反應性官能基當量為100以下更佳，例如可舉例：季戊四醇丙烯酸酯、雙季戊四醇五丙烯酸基、雙季戊四醇六丙烯酸基等。

進一步，本發明中所使用之硬化性單體(A-1)宜相對於多元醇1莫耳使1~5莫耳之己內酯反應而得到之(甲基)丙烯酸酯。多元醇宜為4官能以上之多元醇，例如季戊四醇、雙三羥甲基丙烷、雙季戊四醇等。多元醇與己內酯之反應物如特公平1-58176號(特許1571324號)記載，相對於多元醇1莫耳使己內酯1~5莫耳反應而得到。具體上，可

五、發明說明(7)

舉例：季戊四醇之己內酯變性四(甲基)丙烯酸類、雙三羥甲基丙烷己內酯變性四(甲基)丙烯酸酯類、雙季戊四醇己內酯變性五或六(甲基)丙烯酸酯類。使用來作為原料之己內酯可舉例 γ -、 δ -或 ε -己內酯等，其中，以 ε -己內酯為佳。

又，硬化性樹脂(A)亦宜使用聚合體(A-2)，其係於主鏈上具有醚鍵、側鏈具有乙烯性不飽和雙鍵，其乙烯性不飽和雙鍵當量為300以下。硬化性聚合體(A-2)之分子量宜為500~1,000,000，進一步更宜為1,000~500,000。

在本發明中所使用之硬化性聚合體(A-2)係宜在1分子中具有羥基1個之化合物(A-2-1)與1分子中具有乙烯性不飽和雙鍵1個及環氧基1個之化合物(A-2-2)以羥基與環氧基反應而得到之聚合體。

本發明所使用在1分子中具有羥基1個以上之化合物(A-2-1)可舉例：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、甲氧基乙二醇、甲氧基聚乙二醇、甲氧基聚丙二醇等之一官能基醇類、乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、異戊二醇、1,6-己二醇、雙酚A、乙氧基雙酚A等之二官能醇類、三羥基甲基丙烷、乙氧基化三羥甲基丙烷、丙氧基化三乙二醇、甘油、乙氧基化甘油、丙氧基化甘油、季戊四醇、乙氧基化季戊四醇、丙氧基代季戊四醇、二季戊四醇、乙氧基化二季戊四醇、丙氧基化二季戊四醇等之多官能基醇類、酚醛清漆、甲氧基甲酚清漆等之酚類。

五、發明說明 (8)

本發明所使用之1分子中具有乙烯性不飽和雙鍵1個與環氧基1個之化合物(A-2-2)，可舉例如：縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯基甲基環己烯氧化物、乙烯基環己烯氧化物等。

相對於1分子中具有羥基1個以上之化合物(A-2-1) 1莫耳，宜使1分子中具有乙烯性不飽和雙鍵1個與環氧基1個之化合物(A-2-2) 1莫耳~100,000莫耳反應，尤宜為10莫耳~50,000莫耳。藉化合物(A-2-1)與化合物(A-2-2)之比率，可控制硬化性聚合體(A-2)的分子量。

反應時，可使用觸媒。觸媒可舉例：甲胺、乙胺、丙胺、六氫吡咩等之胺類、吡啶類、咪唑類等之有機鹽基類、蟻酸、醋酸、丙酸等之有機酸類、硫酸、鹽酸等之無機酸類、甲氧基鈉等之鹼金屬的烷氧類、KOH、NaOH類之鹼類、BF₃、ZnCl₂、AlCl₃、SnCl₄等之路易酸類或其錯合物類、三乙基鋁、二乙基鋅等之有機金屬化合物類。此等之觸媒相對於反應物宜使用0.01%~10%，尤以0.1%~5%為佳。

反應溫度係存於所使用之觸媒活性，但以-50℃~200℃為佳，尤以-30℃~100℃為佳。反應時間宜為30分~48小時，尤以1小時~24小時為佳。又，反應時可添加氫醌、甲基氫醌、甲氧基酚、吩噻嗪等之聚合抑制劑。

反應時可使用溶劑。溶劑只要不具有活性氫即可，並無特別限制，可舉例：丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮等之酮類、苯、甲苯、二甲苯等之芳香族類、其他、醚、脂肪族

五、發明說明 (9)

烴、酯類等。

又，硬化性樹脂(A)亦宜使用硬化性聚合體(A-3)，其係側鏈具有碳數6個以下之脂肪族鏈與乙烯性不飽和雙鍵，其乙烯性不飽和雙鍵當量為850以下。硬化性聚合體(A-3)係得到一具有碳數為6以下之脂肪族鏈與乙烯性不飽和雙鍵之化合物與前述(A-2-2)的共聚合體後，使1分子中各具有1個不飽和雙鍵與羧基之化合物反應而得到。硬化性聚合體(A-3)之分子量宜為約1,000~1,000,000，更宜為2,000~500,000。

具有碳數為6以下之脂肪族鏈與乙烯性不飽和雙鍵之化合物與上述(A-2-2)的共聚合體，例如具有(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸己酯等之碳數為6以下之脂肪族鏈與乙烯性不飽和雙鍵之化合物與前述(A-2-2)共聚合而得到。此等化合物亦可使1種或二種以上共聚合，亦可使2-羥乙基丙烯酸酯、2-羥丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、苯乙烯、苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、苯甲基(甲基)丙烯酸酯、 α -甲基苯乙烯等之乙烯性不飽和單體一種或二種以上共聚合。前述(A-2-2)的使用量係相對於使用於共聚合體(A-3)製造之不飽和單體全量，宜為0.1~90重量%，尤宜為1~50重量%。

此等聚合體可依公知之聚合方法例如溶液聚合或乳化聚合等而得到。若說明有關使用溶液聚合時，使乙烯性不飽

五、發明說明 (10)

和單體混合物在適當的有機溶劑中添加聚合開始劑而在氮氣流下宜以50~100℃加熱攪拌之方法而聚合。前述有機溶劑可舉例：乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇、2-丁醇、己醇、乙二醇等之醇類、甲乙酮、環己酮等之酮類、甲苯、二甲苯等之芳香族烴類、溶纖劑、丁基溶纖劑等之溶縮劑類、卡必醇、丁基卡必醇等之卡必醇類、丙二醇甲基醚等之丙二醇烷基醚類、二丙二醇甲基醚等之聚丙二醇烷基醚類、醋酸乙酯、醋酸丁酯、溶纖劑乙酸酯、丙二醇單甲基乙酸酯等之醋酸酯類、乳酸乙酯、乳酸丁酯等之乳酸酯類、二烷基二醇醚類、碳酸乙烯基酯、碳酸丙烯酯等之碳酸酯類。此等之有機溶劑可單獨或混合使用。

聚合開始劑可使用如過氧化苯甲醯等之過氧化物、雙氮雙異丁腈等之偶氮化合物，反應溫度為40~150℃，反應時間宜為1~50小時。

然後，使-1分子中具有各1個不飽和雙鍵與羧基之化合物（例如，（甲基）丙烯酸等）反應。相對於上述共聚合物之環氧基1當量，宜使於1分子中具有各1個不飽和雙鍵與羧基之化合物0.8~1.1當量反應。為促進反應，反應觸媒宜於反應液中添加三苯基膦、三苯基腈、三乙基胺、三乙醇胺、氯化四甲基銨、氯化苯甲基三乙基銨等之鹽基性化合物0.1~1%。為防止反應中之聚合，宜於反應液中添加0.05~0.5%之聚合抑制劑（例如，甲氧基、酚、甲基氫醌、氫醌、吩噻嗪等）。反應溫度一般為90~150℃，反應時間宜為5~40小時。

五、發明說明(11)

在本發明中使用可塑劑(B)。若於本發明之組合物中添加低分子之化合物作為可塑劑(B)，硬化而得到之高分子固體電解質之離子傳導度會進一步提高，故佳。可塑劑(B)之添加量相對於(A)成分100重量份宜為1,600~19,900重量份，尤宜為2,800~19,900重量份。此添加量愈多，高分子固體電解質之離子傳導度愈高，但若太多，高分子固體電解質之機械強度會下降。

可使用之可塑劑(B)係與(A)成分之相容性佳，介電率大，沸點為70℃以上，電化學安定範圍廣的化合物為適宜。如此之可塑劑(B)可舉例：三乙二醇甲基醚、四乙二醇二甲基醚等之寡聚醚類、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙烯撐酯、(甲基)丙烯鹽基碳酸酯等之碳酸酯類、苄腈、甲苯基腈等之芳香族腈類、二甲基甲醯胺、二甲亞砷、N-甲基吡咯烷酮、環丁酮、磷酸酯類等。其中，宜為寡聚酯類及碳酸酯類，尤以碳酸酯類為佳。

在本發明中，係使用電解質(C)，本發明之組合物中的電解質(C)比率宜為0.1~50重量%的範圍，尤以1~30重量%為佳。若電解質(C)過多，離子之移動會嚴重地受阻，反之，若太少，離子之絕對量會不足而離子傳導度變少。

在本發明中所使用之電解質(C)並非特別限定；只要使用一含有可成為電荷載體之離子的電解質即可，但，宜為硬化所得之高分子固體電解質中的解離常數很大，推薦

五、發明說明(12)

鹼金屬鹽、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_6$ 等之4級銨鹽、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_6$ 等之4級磷鹽、 AgClO_4 等之過渡金屬鹽、或、鹽酸、過氯酸、硼氟氫酸等之質子酸，例如，宜為鹼金屬鹽、4級銨鹽、4級磷鹽或過渡金屬鹽。

鹼金屬鹽可舉例： LiCF_3SO_3 、 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 等。

在本發明中，可使用光聚合開始劑(D)。光聚合開始劑(D)可使用公知之全部光聚合開始劑，但，尤其宜使用波長350~450 nm之間的最大莫耳吸光係數為50以上者。藉由使用此光聚合開始劑(D)，本發明之樹脂組合物成為紫外線硬化型的樹脂組合物。使用光聚合開始劑(D)時，其使用量相對於(A)成分100重量份；宜為0.5~70重量份，尤以1~30重量份為佳。

光聚合開始劑(D)可舉例如：2-苯甲基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)丁酮-1(汽巴特用化學公司製、Irugacure 369)、2,4-二乙基硫二苯並吡喃酮、2-異丙基硫二苯並吡喃酮、米希勒酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、雙醯基膦氧化物等。特別佳者係如雙醯基膦氧化物等之磷系化合物。雙醯基膦氧化物可舉例如雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物等。

此等之光聚合開始劑(D)亦可與其他之光聚合開始劑例如1-羥基-2-環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基苯丙酮、甲基苯

五、發明說明 (13)

基乙醛酸酯、2,2-二乙氧基苯乙酮等併用。

在本發明中，可使用熱聚合開始劑(E)。熱聚合開始劑(E)可使用公知之全部熱聚合開始劑，但，尤其宜使用10小時半衰期溫度為10°C以上者。藉由使用此熱聚合開始劑(E)，本發明之樹脂組合物成為熱硬化型之樹脂組合物。使用熱合開始劑(E)時，其使用量相對於(A)成分100重量份，宜為0.5~70重量份，尤以0.1~30重量份為佳。

熱聚合開始劑(E)之具體例可舉例：過氧化甲基乙基酮、過氧化甲基異丁基酮、過氧化甲基環己酮、及過氧化環己酮等之過氧化酮、氫過氧化2,4,4-三甲基戊基、氫過氧化二異丙基苯、氫過氧化枯烯及氫過氧化第三丁基等之氫過氧化物、過氧化異丁基、過氧化2,4-二環苯甲醯、過氧化鄰-氯苯甲醯、過氧化雙-3,5,5-三甲基己醯基、過氧化月桂醯基、過氧化苯甲醯及過氧化對氯苯甲醯等之過氧化二醯基、過氧化二枯烯、2,5-二甲基-2,5-二-(第三丁基過氧)己烷、1,3-雙(第三丁基過氧異丙基)苯、過氧化二第三丁基、2,5-二甲基-2,5-二-(第三丁基過氧)己烯-3及三-(第三丁基過氧)三吡啶等之過氧化二烷基、1,1-二第三丁基過氧-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-二第三丁基過氧環己烷、2,2-二(第三丁基過氧)丁烷、4,4-二第三丁基過氧戊酸-正丁酯及2,2-雙(4,4-二第三丁基過氧環己基)丙烷等之過氧酮縮醇、2,4,4-三甲基戊基過新癸酸酯、 α -枯烯基過氧新癸酸酯、第三丁基過氧十九烷酸酯及第三丁基過氧三甲基乙酸酯等之烷基過氧酯、2,2,4-三甲基戊基過氧-2-乙

五、發明說明(14)

基己酸酯、第三戊基過氧-2-乙基己酸酯、第三丁基過氧-2-乙基己酸酯、第三丁基過氧-異丁酸酯、二-第三丁基過氧-六氫酞酸酯、第三丁基過氧-3,3,5-三甲基己酸酯、第三丁基過氧乙酸酯、第三丁基過氧苯甲酸酯及二-第三丁基過氧三甲基己二酸酯等之烷基過氧酯、二-3-甲氧基過氧二碳酸酯、二-2-乙基己基過氧二碳酸酯、雙(4-第三丁基環己基)過氧二碳酸酯、二異丙基過氧二碳酸酯、第三丁基過氧異丙基碳酸酯、1,6-雙(第三丁基過氧羰氧)己烷及二乙二醇-雙(第三丁基過氧碳酸酯)等之過氧碳酸酯等的有機過氧化物、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基-丁腈)、2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[1,1-雙(氮甲基)-2-羥乙基]丙酸-鹽胺}、2,2'-雙氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)丙酸-鹽胺]、2,2'-偶氮雙(2-甲基-丙酸鹽胺)二水合物、偶氮雙-第三辛烷及2-氯-2-丙基偶偶甲鹽胺等之偶氮化合物，此等可單獨使用，亦可混合二種以上使用。

在本發明中，亦可併用前述硬化性樹脂(A)以外之反應性單體(F)、反應性寡聚物(G)等。此等反應性單體(F)及反應性寡聚物(G)的使用量相對於(A)成分100重量份，宜分別使用0~100重量份。

反應性單體(F)可舉例如：卡必醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊基二醇羥基戊酸酯二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷聚氧乙基三(甲基)丙烯酸酯等。

五、發明說明 (15)

反應性單體(G)可舉例如：聚酯聚(甲基)丙烯酸酯、胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、環氧基(甲基)丙烯酸酯等。

聚酯聚(甲基)丙烯酸酯可舉例：由多元醇與多鹽基酸或其無水物所構成之聚酯多元醇與(甲基)丙烯酸之反應物。多價醇可舉例乙二醇、新戊二醇、聚乙二醇、三羥甲基丙烷等，多鹽基酸可舉例：琥珀酸、己二酸、酞酸、四氫酞酸、六氫酞酸、苯三羧酸等。

胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可舉例如：多元醇與有機異氰酸酯與含單羥基之(甲基)丙烯酸酯的反應物。多元醇可舉例如：聚乙二醇、聚丙二醇、聚酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚四亞甲基二醇等，有機異氰酸酯可舉例如：甲苯二異氰酸酯、異氰爾酮二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、加氫二苯基甲烷二異氰酸酯等。又，含有單羥基之(甲基)丙烯酸酯可舉例如：2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥丙基(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等。

環氧基(甲基)丙烯酸酯可舉例如：脂肪族聚縮水甘油基醚與(甲基)丙烯酸之反應物。脂肪族聚縮水甘油基醚可舉例如：甘油二縮水甘油基醚、聚乙二醇二縮水甘油基醚、聚丙二醇二縮水甘油基醚等。

本發明之高分子固體電解質用樹脂組合物係混合前述硬化性樹脂(A)、可塑劑(B)、電解質(C)、光聚合開始劑(D)及/或熱聚合開始劑(E)，視情況，可添加前述反應性

五、發明說明 (16)

單體(F)、反應性寡聚物(G)、進行其他之聚合物(H)及/或溶劑(I)，再均一混合而得者。使用溶劑(I)時，只要為不阻礙聚合，可為任一溶劑，例如可使用四氫呋喃、甲苯等。

具有如上述之各種組合的高分子固體電解質用樹脂組合物其特徵在於：以組合物中0.5~5.0重量%含有硬化性樹脂(A)。

在本發明中，視情況而可使用之前述聚合物(H)可舉例：聚乙二醇、聚丙烯腈、聚丁二烯、聚(甲基)丙烯酸酯類、聚苯乙烯、聚磷肌酸(polyphosphagen)類、聚矽氧烷或聚矽烷等。此等聚合物(H)之使用量相對於(A)成分100重量份宜使用0~100重量份。

本發明之高分子固體電解質係由上述高分子固體電解質用樹脂組合物的硬化物所構成。此硬化物係對上述高分子固體電解質用樹脂組合物照射紫外線等之電磁波(能量束)(例如紫外線時 $1\sim100,000\text{ mJ/cm}^2$)而聚合，或，以 $20\sim200^\circ\text{C}$ 加熱而聚合得到。尤其，將上述高分子固體電解質用樹脂組合物成形為薄片(膜)狀等的形狀後，照射電子束或紫外線等之電磁波或加熱而聚合，以形成薄片狀聚合物，在加工面之自由度寬廣，應用上有很大的優點。製造薄片狀之高分子固體電解質時，一般，藉輥塗器、浸塗器、簾塗器等之各種塗布器等於支撐體上塗布上述高分子固體電解質用樹脂組合物，然後，照射紫外線等之電磁波或加熱而使該樹脂組合物硬化即可。支撐體可舉例如鋁蒸鍍PET膜

五、發明說明 (17)

等。為更確實地使表面硬化，然後，使其他之支撐體於樹脂組合物的硬化被膜表面積層，亦可進一步照射紫外線之電磁波或加熱。其他之支撐體可舉例如聚丙烯膜等。所得到之硬化物一般係除去支撐體而使用。

本發明之聚合物電池例如以負極與正極挾持上述高分子固體電解質之構造。此聚合物電池宜為薄片狀，因此，高分子固體電解質、負極、正極之任一者宜使用薄片狀者。

上述負極可使用例如負極活物質加工成薄片狀者，但，當加工之際，可使用作為鋁、銅、鎳等之箔等集電體或負極活物質之黏結劑的黏結樹脂。負極活物質係使用一種以鹼金屬離子作為載體之低氧化還原電位的物質及此等混合物，可得到高電壓、高容量之電池，故佳，可舉例如：鹼金屬、鋰/鋁合金或鋰/鉛合金或鋰/銻合金等之鹼金屬合金及碳材料。碳材料當吸附Li離子時，成為低氧化還原電位，而且安定、安全，故尤佳，可吸附放出Li離子之碳材料可舉例：天然石墨、人造石墨、氣相法石墨、石油焦炭、焦炭、瀝青焦系碳、多並苯(polyacene)、C₆₀、C₇₀等之富勒烯(fullerene)類等。

上述正極可使用例如將正極活物質加工成薄片狀者，但，當此加工時，可使用作為鋁、銅、鎳等之箔等集電體或正極活物質的黏結劑的黏結樹脂。正極活物質若使用如金屬氧化物、金屬硫化物、導電性高分子或碳材料之高氧化還原電位的物質或此等之混合物，可得到高電壓、高容量之電池，故佳。尤其，若使用氧化鈷、氧化錳、氧化

五、發明說明(18)

鈮、氧化鎳、氧化鉑等之金屬氧化物、硫化鉬、硫化鈦、硫化鈮等之金屬硫化物，因充填密度高，體積容量密度變高，故佳，另外，氧化錳、氧化鎳、氧化鈷等就高容量、高電壓而言乃佳。又，較佳係以例如 LiCoO_2 或 LiMnO_2 等之形態將Li元素插入(複合)金屬氧化物或金屬硫化物的狀態使用此等正極活物質。插入如此之Li元素的方法，或如記載於美國專利第4,357,215號，混合 Li_2CO_3 等之鹽與金屬氧化物，再加熱處理之方法，而可調整正極。

又，就柔軟、易形成薄膜而言，宜使用導電性高分子作為正極活物質。導電性高分子可舉例如：聚苯胺、聚乙炔及其衍生物、聚吡咯及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚吡啶及其衍生物、聚異硫茛及其衍生物、聚呋喃及其衍生物、聚噻吩及其衍生物、聚對苯撐亞乙烯基、聚噻吩亞乙烯基、聚呋喃亞乙炔基、聚萘亞乙烯基、聚哌嗪亞乙烯基、聚吡啶亞乙烯基等之聚芳基亞乙烯基及其衍生物等。其中，尤以可溶於有機溶劑之苯胺衍生物的聚合體。

此等電池或電極中，使用來作為電極活物質之導電性高分子，係依化學或電化學之方法或其他的公知方法來製造。

實施例

以下有關本發明列出代表例，進一步具體地說明。又，此等係僅用以說明之例示，本發明不限於此等限制。

合成例1(硬化性聚合體(A-2)之合成例)

於設有攪拌裝置及冷卻管之圓底燒瓶中，饋入作為反應

五、發明說明 (19)

溶劑之乙二醇二甲基醚100克、作為(A-2-1)之三乙二醇15克、甲氧基酚0.1克、BF₃乙醚0.1克，加溫至50℃。然後一面攪拌一面歷經2小時滴下作為(A-2-2)之縮水甘油基甲基丙烯酸酯85.2克，反應10小時，得到甲基丙烯酸當量167、固形分50%、重量平均分子量2,000 (GPC法)之硬化性聚合體溶液。

合成例2 (硬化性聚合體(A-2)之合成例)

於設有攪拌裝置及冷卻管之圓底燒瓶中，饋入作為反應溶劑之乙二醇二甲基醚100克、作為(A-2-1)之三乙二醇5克、甲氧基酚0.1克、BF₃乙醚0.1克，加溫至50℃。然後一面攪拌一面歷經2小時滴下作為(A-2-2)之縮水甘油基甲基丙烯酸酯95.0克，反應10小時，得到甲基丙烯酸當量149、固形分50%、重量平均分子量6,000 (GPC法)之聚合體溶液。

合成例3 (硬化性聚合體(A-2)之合成例)

於設有攪拌裝置及冷卻管之圓底燒瓶中，饋入作為反應溶劑之乙二醇二甲基醚100克、作為(A-2-1)之三羥甲基丙烷6.7克、甲氧基酚0.1克、BF₃乙醚0.1克，加溫至50℃。然後，一面攪拌一面歷經2小時滴下作為(A-2-2)之縮水甘油基甲基丙烯酸酯93.3克，反應10小時，得到甲基丙烯酸當量151、固形分50%、重量平均分子量4,000 (GPC法)之聚合體溶液。

合成例4 (硬化性聚合體(A-2)之合成例)

於設有攪拌裝置及冷卻管之圓底燒瓶中，饋入作為反應

五、發明說明 (20)

溶劑之乙二醇二甲基醚100克、作為(A-2-1)之三羧甲基丙烷3.4克、甲氧基酚0.1克、BF₃乙醚0.1克，加溫至50℃。然後，一面攪拌一面歷經2小時滴下作為(A-2-2)之縮水甘油基甲基丙烯酸酯96.3克，反應10小時，得到甲基丙烯酸當量146、固形分50%、重量平均分子量8,000 (GPC法)之聚合體溶液。

合成例5(硬化性聚合體(A-3)之合成例)

於設有攪拌裝置及冷卻管之圓底燒瓶中，加入異丁基甲基丙烯酸酯105克、縮水甘油基甲基丙烯酸酯45克、碳酸丙烯酯150克、過氧化苯甲醯基4.5克，氮氣流下在75℃反應5小時，得到固形分50%、重量平均分子量20,000 (GPC法)之聚合體溶液。於此聚合體溶液300克中加入丙烯酸22.0克、甲基氫醌0.16克、三苯基膦0.9克、碳酸丙烯酯22.0克。混合溶解，在95℃反應32小時，得到丙烯酸當量563、固形分50%、重量平均分子量23,000 (GPC法)之聚合體溶液。

合成例6(硬化性聚合體(A-3)之合成例)

於設有攪拌裝置及冷卻管之圓底燒瓶中，加入異丁基丙烯酸酯65克、甲基丙烯酸酯40克、縮水甘油基甲基丙烯酸酯45克、碳酸丙烯酯150克、過氧化苯甲醯基4.5克，氮氣流下在75℃反應5小時，得到固形分50%、重量平均分子量20,000 (GPC法)之聚合體溶液。於此聚合體溶液300克中加入丙烯酸22.0克、甲基氫醌0.16克、三苯基膦0.9克、碳酸丙烯酯22.0克。混合物溶解，在95℃反應32

五、發明說明 (21)

小時，得到丙烯酸當量563、固形分50%、重量平均分子量23,000 (GPC法)之聚合體溶液。

合成例7 (硬化性聚合體(A-3)之合成例)

於設有攪拌裝置及冷卻管之圓底燒瓶中，加入乙基丙烯酸酯120克、縮水甘油基甲基丙烯酸酯30克、碳酸丙烯酯150克、過氧化苯甲醯基4.5克，氮氣流下在75°C反應5小時，得到固形分50%、重量平均分子量20,000 (GPC法)之聚合體溶液。於此聚合體溶液300克中加入丙烯酸15.0克、甲基氫醌0.16克、三苯基磷0.9克、碳酸丙烯酯15.0克。混合溶解，在95°C反應32小時，得到丙烯酸當量792、固形分50%、重量平均分子量23,000 (GPC法)之聚合體溶液。

實施例1

將作為硬化性單體(A-1)之二季戊四醇己內酯變性(ϵ -己內酯2莫耳變性)六丙烯酸酯(6官能、丙烯酸當量=134；カヤラッド DPCA-20 (日本化藥株式會社製)) 0.3克、作為可塑劑(B)之碳酸乙烯酯4.85克及二碳酸乙酯4.85克、作為電解質(C)之 LiPF_6 1.0克、作為熱聚合開始劑(E)之過氧化苯甲醯基(熱聚合開始劑) 0.03克在氮氣中充分混合，得到電解質溶液。將此混合液在氮氣下鋁蒸鍍PET膜(30 μm)之鋁箔上使用塗布器塗布30 μm 後，積層聚丙烯膜(30 μm)，以80°C加熱5小時，從上下層之膜剝離，得到高分子固體電解質作為一具有約30 μm 厚之透明獨立膜。測定此膜在25°C、-20°C下之離子傳導度後，為3.0 ms/cm (25°C)、

五、發明說明 (22)

0.3 ms/cm (-20°C)。

實施例 2

將作為(A-1)之雙三羥甲基丙烷四丙烯酸酯(4官能、丙烯酸當量=116；カヤラッド T-1420 (日本化藥株式會社製)) 0.4 克、作為(B)之碳酸乙烯酯4.8克及二碳酸乙酯4.8克、作為(C)之 LiBF_4 1.0 克、作為光聚合開始劑(D)之雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物(光自由基聚合開始劑) 0.05 克在氬氣中充分混合，得到電解質溶液。將此混合液在氬氣下鋁蒸鍍PET膜($30\text{ }\mu\text{m}$)之鋁箔上使用塗布器塗布 $30\text{ }\mu\text{m}$ 後，以高壓水銀燈照射 200 mJ/cm^2 ，以形成高分子固體電解質。然後，從此高分子固體電解質上積層聚丙烯膜($30\text{ }\mu\text{m}$)，進一步，以高壓水銀燈照射 300 mJ/cm^2 ，從上下層之膜剝離，得到高分子固體電解質作為一具有約 $30\text{ }\mu\text{m}$ 厚之透明獨立膜。測定此膜在 25°C 、 -20°C 下之離子傳導度後，為 4.2 ms/cm (25°C)、 0.4 ms/cm (-20°C)。

實施例 3

將作為(A-1)之二季戊四醇六丙烯酸酯(6官能、丙烯酸當量=91)與二季戊四醇五丙烯酸酯(5官能，丙烯酸當量=105)之混合物(カヤラッド DPHA (日本化藥株式會社製)) 0.2 克、作為(B)之碳酸乙烯酯4.9克及二碳酸乙酯4.9克、作為(C)之 LiPF_6 1.0 克、作為(D)之雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物(光自由基聚合開始劑) 0.05 克在氬氣中充分混合，得到電解質溶液。將此混合液在氬氣下鋁蒸鍍PET膜($30\text{ }\mu\text{m}$)之鋁箔上使用塗布器塗布 $30\text{ }\mu\text{m}$ 後，以

五、發明說明 (23)

高壓水銀燈照射 200 mJ/cm^2 ，以形成高分子固體電解質。然後，從此高分子固體電解質上積層聚丙烯膜 ($30 \text{ } \mu\text{m}$)，進一步，以高壓水銀燈照射 300 mJ/cm^2 ，從上下層之膜剝離，得到高分子固體電解質作為一具有約 $30 \text{ } \mu\text{m}$ 厚之透明獨立膜。測定此膜在 25°C 、 -20°C 下之離子傳導度後，為 3.8 ms/cm (25°C)、 0.4 ms/cm (-20°C)。

實施例 4

將作為硬化性聚合體(A-2)之合成例1所得到的硬化性聚合體溶液1.0克、作為(B)之碳酸乙烯酯4.5克及二碳酸乙酯4.5克、作為(C)之 LiPF_6 1.0克、作為(D)之雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物(光自由基聚合開始劑) 0.05克在氬氣中充分混合，得到電解質溶液。將此混合液在氬氣下鋁蒸鍍PET膜($30 \text{ } \mu\text{m}$)之鋁箔上使用塗布器塗布 $30 \text{ } \mu\text{m}$ 後，以高壓水銀燈照射 200 mJ/cm^2 ，以形成高分子固體電解質。然後，從此高分子固體電解質上積層聚丙烯膜($30 \text{ } \mu\text{m}$)，進一步，以高壓水銀燈照射 300 mJ/cm^2 ，從上下層之膜剝離，得到高分子固體電解質作為一具有約 $30 \text{ } \mu\text{m}$ 厚之透明獨立膜。測定此膜在 25°C 、 -20°C 下之離子傳導度後，為 3.0 ms/cm (25°C)、 0.3 ms/cm (-20°C)。

實施例 5

將作為(A-2)之合成例2所得到的聚合體溶液1.0克、作為(B)之碳酸乙烯酯4.5克及二碳酸乙酯4.5克、作為(C)之 LiPF_6 1.0克、作為(E)之過氧化苯甲醯基(熱聚合開始劑) 0.03克在氬氣中充分混合，得到電解質溶液。將此混合液

五、發明說明 (24)

在氬氣下鋁蒸鍍PET膜(30 μm)之鋁箔上使用塗布器塗布30 μm 後，積層聚丙烯膜(30 μm)，以80°C加熱5小時，從上下層之膜剝離，得到高分子固體電解質作為一具有約30 μm 厚之透明獨立膜。測定此膜在25°C、-20°C下之離子傳導度後，為2.5 ms/cm (25°C)、0.3 ms/cm (-20°C)。

實施例6

將作為(A-2)之合成例3所得到的聚合體溶液1.0克、作為(B)之碳酸乙烯酯4.5克及二碳酸乙酯4.5克、作為(C)之 LiPF_6 1.0克、作為(E)之過氧化苯甲醯基(熱聚合開始劑)0.03克在氬氣中充分混合，得到電解質溶液。將此混合液在氬氣下鋁蒸鍍PET膜(30 μm)之鋁箔上使用塗布器塗布30 μm 後，積層聚丙烯膜(30 μm)，以80°C加熱5小時，從上下層之膜剝離，得到高分子固體電解質作為一具有約30 μm 厚之透明獨立膜。測定此膜在25°C、-20°C下之離子傳導度後，為3.0 ms/cm (25°C)、0.3 ms/cm (-20°C)。

實施例7

將作為(A-2)之合成例4所得到的聚合體溶液0.8克、作為(B)之碳酸乙烯酯4.6克及二碳酸乙酯4.6克、作為(C)之 LiPF_6 1.0克、作為(E)之過氧化苯甲醯基(熱聚合開始劑)0.03克在氬氣中充分混合，得到電解質溶液。將此混合液在氬氣下鋁蒸鍍PET膜(30 μm)之鋁箔上使用塗布器塗布30 μm 後，積層聚丙烯膜(30 μm)，以80°C加熱5小時，從上下層之膜剝離，得到高分子固體電解質作為一具有約30 μm 厚之透明獨立膜。測定此膜在25°C、-20°C下之離

五、發明說明 (25)

子傳導度後，為 3.0 ms/cm (25°C)、 0.3 ms/cm (-20°C)。

實施例 8

將作為(A-1)之雙三羥甲基丙烷四丙烯酸酯(4官能、丙烯酸當量=116；カヤラッド T-1420 (日本化藥株式會社製)) 0.4 克、作為(B)之碳酸乙烯酯 4.7 克及二碳酸乙酯 4.8 克、作為(C)之 LiBF_4 1.0 克、作為光聚合開始劑(D)之雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物(光自由基聚合開始劑) 0.05 克，作為反應性單體(F)之三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 0.1 克在氬氣中充分混合，得到電解質溶液。將此混合液在氬氣下鋁蒸鍍 PET 膜 ($30 \mu\text{m}$) 之鋁箔上使用塗布器塗布 $30 \mu\text{m}$ 後，以高壓水銀燈照射 200 mJ/cm^2 ，以形成高分子固體電解質。然後，從此高分子固體電解質上積層聚丙烯酸膜 ($30 \mu\text{m}$)，進一步，以高壓水銀燈照射 300 mJ/cm^2 ，從上下層之膜剝離，得到高分子固體電解質作為一具有約 $30 \mu\text{m}$ 厚之透明獨立膜。測定此膜在 25°C 、 -20°C 下之離子傳導度後，為 3.8 ms/cm (25°C)、 0.4 ms/cm (-20°C)。

實施例 9

將作為(A-1)之雙三羥甲基丙烷四丙烯酸酯(4官能、丙烯酸當量=116；カヤラッド T-1420 (日本化藥株式會社製)) 0.4 克、作為(B)之碳酸乙烯酯 4.7 克及二碳酸乙酯 4.7 克、作為(C)之 LiBF_4 1.0 克、作為光聚合開始劑(D)之雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物(光自由基聚合開始劑) 0.05 克，作為反應性寡聚物(G)之聚乙二醇二縮水甘油基醚之二丙烯酸酯 0.2 克在氬氣中充分混合，得到電解質溶

五、發明說明 (26)

液。將此混合液在氫氣下鋁蒸鍍PET膜(30 μm)之鋁箔上使用塗布器塗布30 μm 後，以高壓水銀燈照射200 mJ/cm^2 ，以形成高分子固體電解質。然後，從此高分子固體電解質上積層聚丙烯膜(30 μm)，進一步，以高壓水銀燈照射300 mJ/cm^2 ，從上下層之膜剝離，得到高分子固體電解質作為一具有約30 μm 厚之透明獨立膜。測定此膜在25°C、-20°C下之離子傳導度後，為3.6 ms/cm (25°C)、0.3 ms/cm (-20°C)。

實施例10

將作為(A-1)之雙三羥甲基丙烷四丙烯酸酯(4官能、丙烯酸當量=116；カヤラッド T-1420 (日本化藥株式會社製)) 0.4克、作為(B)之碳酸乙烯酯4.7克及二碳酸乙酯4.8克、作為(C)之 LiBF_4 1.0克、作為光聚合開始劑(D)之雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物(光自由基聚合開始劑) 0.05克，作為其他聚合物(H)之聚丙烯腈0.1克在氫氣中充分混合，得到電解質溶液。將此混合液在氫氣下鋁蒸鍍PET膜(30 μm)之鋁箔上使用塗布器塗布30 μm 後，以高壓水銀燈照射200 mJ/cm^2 ，以形成高分子固體電解質。然後，從此高分子固體電解質上積層聚丙烯膜(30 μm)，進一步，以高壓水銀燈照射300 mJ/cm^2 ，從上下層之膜剝離，得到高分子固體電解質作為一具有約30 μm 厚之透明獨立膜。測定此膜在25°C、-20°C下之離子傳導度後，為3.9 ms/cm (25°C)、0.4 ms/cm (-20°C)。

五、發明說明 (27)

實施例 11

將作為硬化性聚合體(A-2)之合成例1所得到的硬化性聚合體溶液1.0克、作為(B)之碳酸乙烯酯3.9克及二碳酸乙酯4.0克、作為(C)之 LiPF_6 1.0克、作為(D)之雙(2,4,6-三甲基苯甲鹽基)-苯基膦氧化物(光自由基聚合開始劑) 0.05克，作為反應性單體(F)之三羥甲基丙烷三丙烯酸酯0.1克，作為溶劑(I)之四氫呋喃1.0克在氬氣中充分混合，得到電解質溶液。將此混合液在氬氣下鋁蒸鍍PET膜($30\ \mu\text{m}$)之鋁箔上使用塗布器塗布 $30\ \mu\text{m}$ 後，以高壓水銀燈照射 $200\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ ，以形成高分子固體電解質。然後，從此高分子固體電解質上積層聚丙烯膜($30\ \mu\text{m}$)，進一步，以高壓水銀燈照射 $300\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ ，從上下層之膜剝離，得到高分子固體電解質作為一具有約 $30\ \mu\text{m}$ 厚之透明獨立膜。測定此膜在 25°C 、 -20°C 下之離子傳導度後，為 $3.0\ \text{ms}/\text{cm}$ (25°C)、 $0.3\ \text{ms}/\text{cm}$ (-20°C)。

實施例 12

將作為硬化性聚合體(A-3)之合成例5所得到的硬化性聚合體溶液1.0克、作為(B)之碳酸乙烯酯4.5克及二碳酸乙酯4.5克、作為(C)之 LiPF_6 1.0克、作為(D)之雙(2,4,6-三甲基苯甲鹽基)-苯基膦氧化物(光自由基聚合開始劑) 0.05克在氬氣中充分混合，得到電解質溶液。將此混合液在氬氣下鋁蒸鍍PET膜($30\ \mu\text{m}$)之鋁箔上使用塗布器塗布 $30\ \mu\text{m}$ 後，以高壓水銀燈照射 $200\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ ，以形成高分子固體電解質。然後，從此高分子固體電解質上積層聚丙烯膜

五、發明說明 (28)

(30 μm)，進一步，以高壓水銀燈照射 300 mJ/cm^2 ，從上下層之膜剝離，得到高分子固體電解質作為一具有約 30 μm 厚之透明獨立膜。測定此膜在 25°C 、 -20°C 下之離子傳導度後，為 3.0 ms/cm (25°C)、 0.3 ms/cm (-20°C)。

實施例 13

將作為硬化性聚合體(A-3)之合成例6所得到的硬化性聚合體溶液0.8克、作為(B)之碳酸乙烯酯4.6克及二碳酸乙酯4.6克、作為(C)之 LiPF_6 1.0克、作為(D)之雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物(光自由基聚合開始劑) 0.05克在氬氣中充分混合，得到電解質溶液。將此混合液在氬氣下鋁蒸鍍PET膜(30 μm)之鋁箔上使用塗布器塗布30 μm 後，以高壓水銀燈照射 200 mJ/cm^2 ，以形成高分子固體電解質。然後，從此高分子固體電解質上積層聚丙烯膜(30 μm)，進一步，以高壓水銀燈照射 300 mJ/cm^2 ，從上下層之膜剝離，得到高分子固體電解質作為一具有約 30 μm 厚之透明獨立膜。測定此膜在 25°C 、 -20°C 下之離子傳導度後，為 3.2 ms/cm (25°C)、 0.3 ms/cm (-20°C)。

實施例 14

將作為硬化性聚合體(A-3)之合成例5所得到的硬化性聚合體溶液0.6克、作為(B)之碳酸乙烯酯4.7克及二碳酸乙酯4.7克、作為(C)之 LiPF_6 1.0克、作為(D)之雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物(光自由基聚合開始劑) 0.05克在氬氣中充分混合，得到電解質溶液。將此混合液在氬氣下鋁蒸鍍PET膜(30 μm)之鋁箔上使用塗布器塗布30 μm

五、發明說明 (29)

後，以高壓水銀燈照射 200 mJ/cm^2 ，以形成高分子固體電解質。然後，從此高分子固體電解質上積層聚丙烯膜 ($30 \text{ } \mu\text{m}$)，進一步，以高壓水銀燈照射 300 mJ/cm^2 ，從上下層之膜剝離，得到高分子固體電解質作為一具有約 $30 \text{ } \mu\text{m}$ 厚之透明獨立膜。測定此膜在 25°C 、 -20°C 下之離子傳導度後，為 3.2 ms/cm (25°C)、 0.3 ms/cm (-20°C)。

比較例 1

不用硬化性樹脂 (A-1) 而將二季戊四醇己內酯變性 (ϵ -己內酯 12 莫耳變性) 六丙烯酸酯 (6 官能、丙烯酸當量 = 325；カヤラッド DPCA-120 (日本化藥株式會社製)) 1.0 克、作為 (B) 之碳酸乙烯酯 4.5 克及二碳酸乙酯 4.5 克、作為 (C) 之 LiPF_6 1.0 克、作為 (D) 之雙 (2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基磷氧化物 (光自由基聚合開始劑) 0.05 克在氫氣中充分混合，得到電解質溶液。將此混合液在氫氣下鋁蒸鍍 PET 膜 ($30 \text{ } \mu\text{m}$) 之鋁箔上使用塗布器塗布 $30 \text{ } \mu\text{m}$ 後，以高壓水銀燈照射 200 mJ/cm^2 ，以形成高分子固體電解質。然後，從此高分子固體電解質上積層聚丙烯膜 ($30 \text{ } \mu\text{m}$)，進一步，以高壓水銀燈照射 300 mJ/cm^2 ，從上下層之膜剝離，得到高分子固體電解質作為一具有約 $30 \text{ } \mu\text{m}$ 厚之透明獨立膜。測定此膜在 25°C 、 -20°C 下之離子傳導度後，為 2.5 ms/cm (25°C)、 0.2 ms/cm (-20°C)。

比較例 2

不用硬化性樹脂 (A) 而將環氧乙烷變性三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (3 官能、丙烯酸當量 = 142；カヤラッド THE-330

五、發明說明 (30)

(日本化藥株式會社製)) 0.6 克、作為 (B) 之碳酸乙烯酯 4.7 克及二碳酸乙酯 4.7 克、作為 (C) 之 LiPF_6 1.0 克、作為 (E) 之過氧化苯甲醯基(熱聚合開始劑) 0.03 克在氬氣中充分混合，得到電解質溶液。將此混合液在氬氣下鋁蒸鍍 PET 膜 ($30\ \mu\text{m}$) 之鋁箔上使用塗布器塗布 $30\ \mu\text{m}$ 後，以 80°C 加熱 5 小時，得到高分子固體電解質作為一具有約 $30\ \mu\text{m}$ 厚之透明獨立膜。測定此膜在 25°C 、 -20°C 下之離子傳導度後，為 $3.0\ \text{ms/cm}$ (25°C)、 $0.2\ \text{ms/cm}$ (-20°C)。

比較例 3

不用硬化性樹脂 (A) 而將環氧乙烷變性三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (3 官能、丙烯酸當量 = 142) 0.3 克、作為 (B) 之碳酸乙烯酯 4.85 克及二碳酸乙酯 4.85 克、作為 (C) 之 LiPF_6 1.0 克、作為 (E) 之過氧化苯甲醯基(熱聚合開始劑) 0.03 克在氬氣中充分混合，得到電解質溶液。將此混合液在氬氣下鋁蒸鍍 PET 膜 ($30\ \mu\text{m}$) 之鋁箔上使用塗布器塗布 $30\ \mu\text{m}$ 後，以 80°C 加熱 5 小時，不能硬化，無法得到高分子固體電解質作為獨立膜。

從上述結果可知，當使用硬化性單體時，如比較例 1 即使為六官能，官能基當量大至 325 時，或，如比較例 2、3 即官能基當量很小，小至官能基數為 3 時，樹脂濃度 3% 係不能硬化，因此，為使之硬化必須為很大之樹脂濃度，在低溫之離子傳導性亦降低。另外，使一利用本發明之硬化性單體 (A-1) 之樹脂組成物硬化所得之高分子固體電解質，係具有可從支撐體剝離之強度，薄膜強度良好，高

五、發明說明 (31)

離子傳導性、尤其在低溫之離子傳導性優。又，使用硬化性單體(A-2，A-3)時，即使官能基當量比較大，所得到之高分子固體電解質，係具有可從支撐剝離之強度，薄膜強度良好，高離子傳導性、尤其在低溫之離子傳導性優。此係起因於固體電解質中之樹脂濃度，低。

產業上之利用可能性

本發明之高分子固體電解質用樹脂組合物包含：具有0.5重量%~5.0重量%之特定構造的硬化性樹脂(A)、可塑劑(B)及電解質(C)，其薄膜加工性優，可得到膜強度良好之薄膜。使此樹脂組合物硬化所得到之高分子固體電解質，係具有膜強度良好且高離子傳導性之特徵。

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 聚合物固體電解質用樹脂組合物、聚合物固體電解質及聚合物電池)

本發明係提供一種高分子固體電解質，其乃由高分子固體電解質用樹脂組合物所構成，且膜強度良好、離子傳導度高、加工性優者；上述高分子固體電解質用樹脂組合物其特徵在於包含：具有0.5重量%~5.0重量%之特定構造的硬化性樹脂(A)、可塑劑(B)及電解質(C)。

英文發明摘要(發明之名稱： "RESIN COMPOSITION FOR POLYMER SOLID ELECTROLYTE, POLYMER SOLID ELECTROLYTE, AND POLYMER BATTERIES")

日文： 高分子固体電解質用樹脂組成物、高分子固体電解質及びポリマー電池

0.5重量%~5.0重量%の特定の構造を有する硬化性樹脂(A)、可塑剤(B)及び電解質(C)を含有することを特徴とする高分子固体電解質用樹脂組成物からなる、膜強度が良好でイオン伝導度が高く加工性に優れた高分子固体電解質を提供する。

六、申請專利範圍

1. 一種高分子固體電解質用樹脂組合物，其特徵在於：
組合物中含有硬化性樹脂(A)、可塑劑(B)及電解質(C)，其中硬化性樹脂(A)為硬化性單體(A-1)，該硬化性單體(A-1)乃於1分子中具有反應性官能基4個以上，反應性官能基當量為150以下。
2. 根據申請專利範圍第1項之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中硬化性樹脂(A)為硬化性單體(A-1)，該硬化性單體(A-1)乃於1分子中具有反應性官能基4個以上，反應性官能基當量為100以下。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中硬化性單體(A-1)之反應性官能基為(甲基)丙烯酸基。
4. 根據申請專利範圍第1或2項之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中硬化性單體(A-1)乃相對於多價醇1莫耳使1-5莫耳之己內酯反應而得的(甲基)丙烯酸酯。
5. 根據申請專利範圍第1或2項之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中硬化性單體(A-1)選自季戊四醇之己內酯變性四(甲基)丙烯酸酯、雙三羥甲基丙烷之己內酯變性四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇之己內酯變性五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醚之己內酯變性六(甲基)丙烯酸酯中之一種或二種以上。
6. 根據申請專利範圍第1或2項之高分子固體電解質用樹脂組合物，其係含有0.5重量%~5.0重量%之硬化性單體(A-1)。

六、申請專利範圍

7. 一種高分子固體電解質用樹脂組合物，其特徵在於：
組合物中含有硬化性樹脂(A)、可塑劑(B)及電解質(C)，其中硬化性樹脂(A)為硬化性聚合體(A-2)，該硬化性聚合體(A-2)乃於主鏈中具有醚鍵，於側鏈具有乙烯性不飽和雙鍵，其乙烯性不飽和雙鍵當量為300以下。
8. 根據申請專利範圍第7項之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中硬化性聚合體(A-2)乃使於1分子中具有羥基一個以上之化合物(A-2-1)的羥基、與、1分子中具有乙烯性不飽和雙鍵一個及環氧基一個之化合物(A-2-2)的環氧基反應而得到之聚合體。
9. 根據申請專利範圍第8項之高分子固體電解質用樹脂組合物，其係含有0.5重量%~5.0重量%之硬化性聚合體(A-2)。
10. 一種高分子固體電解質用樹脂組合物，其特徵在於：
組合物中含有硬化性樹脂(A)、可塑劑(B)及電解質(C)，其中硬化性樹脂(A)為硬化性聚合體(A-3)，該硬化性聚合體(A-3)乃於側鏈具有碳數為6以下之脂肪族鏈與乙烯性不飽和雙鍵，其乙烯性不飽和雙鍵當量為850以下。
11. 根據申請專利範圍第10項之高分子固體電解質用樹脂組合物，其係含有0.5重量%~5.0重量%之硬化性聚合體(A-3)。
12. 根據申請專利範圍第1、7或10項之高分子固體電解質用

六、申請專利範圍

樹脂組合物，其進一步含有光聚合開始劑(D)。

13. 根據申請專利範圍第12項之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中在波長350~450 nm中之光聚合開始劑(D)的最大莫耳吸光係數為50以上。
14. 根據申請專利範圍第1、7或10項之高分子固體電解質用樹脂組合物，其進一步含有熱聚合開始劑(E)。
15. 根據申請專利範圍第14項之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中熱聚合開始劑(E)之10小時半衰期溫度為10℃以上。
16. 根據申請專利範圍第1、7或10項之高分子固體電解質用樹脂組合物，其中電解質(C)乃至少一種選自鹼金屬鹽、四級銨鹽、四級鎂鹽、或過渡金屬鹽。
17. 一種高分子固體電解質，其特徵係由申請專利範圍第1、7或10項之高分子固體電解質用樹脂組合物的硬化物所構成。
18. 根據申請專利範圍第17項之高分子固體電解質，其為薄片狀。
19. 一種聚合物電池，其係薄片狀之正極與薄片狀之負極之間挾持薄片狀之固體電解質者，其特徵係該薄片狀之固體電解質為申請專利範圍第18項之高分子固體電解質。