

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4155882号
(P4155882)

(45) 発行日 平成20年9月24日 (2008. 9. 24)

(24) 登録日 平成20年7月18日 (2008. 7. 18)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 293/00 (2006. 01)

C O 8 F 293/00

H O 1 M 10/40 (2006. 01)

H O 1 M 10/40

B

請求項の数 2 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2003-200804 (P2003-200804)
(22) 出願日 平成15年7月23日 (2003. 7. 23)
(65) 公開番号 特開2004-107641 (P2004-107641A)
(43) 公開日 平成16年4月8日 (2004. 4. 8)
審査請求日 平成18年7月11日 (2006. 7. 11)
(31) 優先権主張番号 特願2002-214603 (P2002-214603)
(32) 優先日 平成14年7月23日 (2002. 7. 23)
(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
(74) 代理人 100102255
弁理士 小澤 誠次
(74) 代理人 100118957
弁理士 岡 晴子
(74) 代理人 100123168
弁理士 大▲高▼ とし子
(74) 代理人 100120086
弁理士 ▲高▼津 一也

最終頁に続く

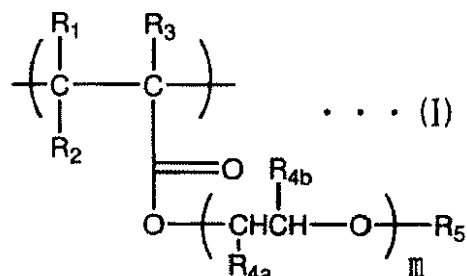
(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

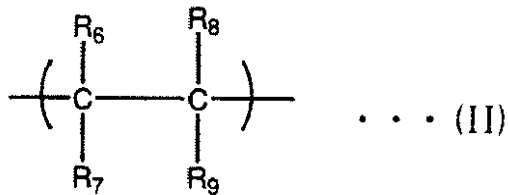
式 (I)

【化 1】



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立して、水素原子、又は $\text{C}1 \sim 10$ 炭化水素基を表し、 R_{4a} 及び R_{4b} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 R_5 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 $2 \sim 100$ のいずれかの整数を表し、 R_{4a} 、 R_{4b} 同士は、同一、又は、相異なっているもよい。) で表される繰り返し単位からなるブロック鎖 A、及び式 (I I)

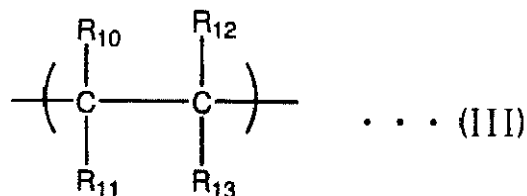
【化 2】



(式中、 $R_6 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は $C_{1 \sim 10}$ 炭化水素基を表し、 R_9 は、アリール基を表す。) で表される繰返し単位 からなるブロック鎖 B、及び式 (III)

10

【化 3】



(式中、 $R_{10} \sim R_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は $C_{1 \sim 10}$ 炭化水素基を表し、 R_{13} は、アリール基又はヘテロアリール基を表す。) で表される繰返し単位 からなるブロック鎖 C が、B、A、C の順で配列している共重合体と電解質塩を含有する高分子固体電解質からなる膜であって、膜中にネットワーク型のミクロ相分離構造を有することを特徴とするイオン伝導性膜。

20

【請求項 2】

式 (I) で表される繰返し単位と式 (II) で表される繰返し単位及び式 (III) で表される繰返し単位の合計とのモル比 $((I) / ((II) + (III)))$ が $1/30 \sim 30/1$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の イオン伝導性膜。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【発明の属する技術分野】

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に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電池は古くから利用されているが、最近では半導体や液晶表示素子とともに情報化産業の基礎部品として非常に重要な部品となっている。特に、携帯電話機やノートブック型パソコンなどの情報機器において、電池の高性能化や小型軽量化などの要求が強く、それに対応するものとしてリチウムイオン型電池が注目されている。リチウムイオン型電池はニッケルカドミウム電池などの他の電池に比べてエネルギー密度が高く急速充電が可能なので、この点からも今後ともその有用性が期待されている。

40

そして、一次電池や二次電池及びコンデンサーなどの電気化学素子においては、電解質として液体が用いられてきたが、液体の電解質は液漏れの心配や長期間の信頼性に欠点の有していた。一方、固体電解質はこのような欠点がなく、種々の電気化学素子へ適用すると、素子製造の簡略化が図れると同時に、素子自身の小型化や軽量化が可能となり、さらに液漏れの心配がないため信頼性の高い素子の提供が可能となる。

従って、リチウムイオン型電池などにおいて、固体電解質に関する研究開発、とりわけ軽量かつ柔軟で加工が容易な高分子固体電解質に関する研究開発が活発に行われている。

【0003】

殆どの高分子化合物は絶縁体であるが、ある種の高分子材料、例えばポリエチレンオキサ

50

イド (PEO) はリチウム塩のような電解質塩と結晶性の錯体を形成して高いイオン伝導性を示すことが報告されて以来、PEOやその他のポリアルキレンオキサイド、また同様に分子中にイオン解離基を有するポリエチレンイミンやポリホスファゼンなどをマトリックスとする高分子固体電解質の研究が注目されている。とりわけ、ポリアルキレンオキサイドをマトリックスの1成分とした高分子固体電解質の研究が多数報告されており、最近では室温付近のイオン伝導度が、 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$ まで改善されている。しかし、高イオン伝導性を得るためにはマトリックス中のポリアルキレンオキサイド含有量を高める必要があり、これは反面電解質膜の強度や耐熱性を著しく低下させるため実用性のある固体電解質を得ることは困難であり、さらに低温、例えば0℃以下になると極端にイオン伝導性が低下することも問題であった。(非特許文献1、特許文献1を参照)

10

【0004】

高分子固体電解質として、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(A)とスチレン(B)とをリビングアニオン重合により共重合させたABA型トリブロック共重合体をマトリックス基材とする高分子固体電解質が提案されている。(非特許文献2を参照)

【0005】

しかし、成分Aであるメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートのホモポリマーは高分子量体でも室温で液状であり、A-B-A型共重合体を固体電解質のマトリックス基材とするためには成分Aの含有量には制限があり、このことはリチウムイオンの拡散輸送空間としてのPEOドメインの形状及びサイズに制限があることを意味し、実際40℃でのイオン伝導性は 10^{-6} S/cm と満足のいくものではなかった。

20

【0006】

【特許文献1】

特開平5-120912号公報

【非特許文献1】

J.Appl.Electrochem., No.5, 63-69 (1975)

【非特許文献2】

Makromol.Chem., 190, 1069~1078 (1989)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

30

本発明は、ミクロ相分離構造を利用したイオン伝導度、熱的特性、及び物理的特性の優れた高分子固体電解質を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、アルコキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート単位からなるブロック鎖を有するトリブロック共重合体において、その片端又は両端にポリスチレンのような剛直なブロック鎖を配した場合、その擬似架橋効果によりアルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート単位の含有量を増しても固体化が可能となり、結果的に高イオン伝導性が見出し、本発明を完成するに至った。

40

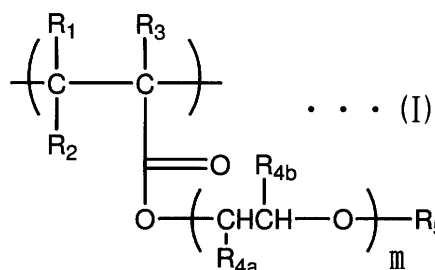
【0009】

すなわち、本発明は、

(1)式(I)

【0010】

【化7】

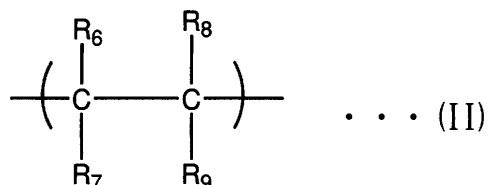


【 0 0 1 1 】

(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立して、水素原子、又はC 1 ~ 1 0 炭化水素基を表し、 R_1 と R_3 は、結合して環を形成してもよく、 R_{4a} 及び R_{4b} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 R_5 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2 ~ 1 0 0 のいずれかの整数を表し、 R_{4a} 、 R_{4b} 同士は、同一又は、相異なっているもよい。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖A、及び式(II)

【 0 0 1 2 】

【化8】



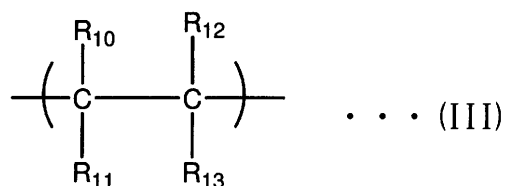
【 0 0 1 3 】

(式中、 $\text{R}_6 \sim \text{R}_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、又はC 1 ~ C 1 0 炭化水素基を表し、 R_9 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、及びブロック鎖Cが、B、A、Cの順で配列している共重合体と電解質塩を含有することを特徴とする高分子固体電解質に関し、

(2) ブロック鎖Cが、式(III)

【 0 0 1 4 】

【化9】



【 0 0 1 5 】

(式中、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又はC 1 ~ C 1 0 炭化水素基を表し、 R_{13} 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であることを特徴とする(1)に記載の高分子固体電解質、

(3) ブロック鎖A ~ Cが、B - A - Cで結合して配列している共重合体であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の高分子固体電解質、

(4) 式(I)で表される繰り返し単位がの重合度が、1 0 以上であることを特徴とする

(1) ~ (3) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(5) 式(II)で表される繰り返し単位の重合度が、5 以上であることを特徴とする(1)

~ (4) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(6) 式(III)で表される繰り返し単位の重合度が、5 以上であることを特徴とする(2)

~ (5) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(7) 式(I)における m が、5 ~ 1 0 0 のいずれかの整数であることを特徴とする(1)

~ (6) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(8) 式 (I) における m が、 $10 \sim 100$ のいずれかの整数であることを特徴とする (1) ~ (7) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(9) 式 (III) における R_{13} がアリール基であり、式 (III) で表される繰返し単位の重合度が 5 以上であることを特徴とする (2) ~ (8) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(10) 式 (I) で表される繰返し単位と式 (II) で表される繰返し単位及びブロック鎖 C に含まれる繰返し単位の合計とのモル比 ((I) / ((II) + C)) が $1/30 \sim 30/1$ の範囲であることを特徴とする (1) ~ (9) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(11) 式 (I) で表される繰返し単位と式 (II) で表される繰返し単位及び式 (III) で表される繰返し単位の合計とのモル比 ((I) / ((II) + (III))) が $1/30 \sim 30/1$ の範囲であることを特徴とする (2) ~ (9) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(12) 共重合体の数平均分子量が $5,000 \sim 1,000,000$ の範囲であることを特徴とする (1) ~ (11) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(13) ミクロ相分離構造を有することを特徴とする (1) ~ (12) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(14) 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) ~ (13) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

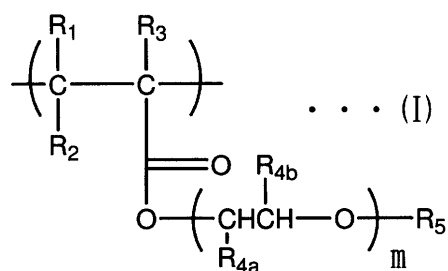
(15) 電解質塩が、リチウム塩であることを特徴とする (1) ~ (13) のいずれかに記載の高分子固体電解質に関する。

【 0016 】

(16) 式 (I)

【 0017 】

【 化 10 】

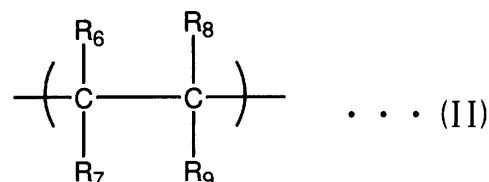


【 0018 】

(式中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、水素原子、又は $C_{1 \sim 10}$ 炭化水素基を表し、 R_1 と R_3 は、結合して環を形成してもよく、 R_{4a} 及び R_{4b} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 R_5 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 $2 \sim 100$ のいずれかの整数を表し、 R_{4a} 、 R_{4b} 同士は、同一又は、相異なっているもよい。) で表される繰返し単位を有するブロック鎖 A、及び式 (II)

【 0019 】

【 化 11 】



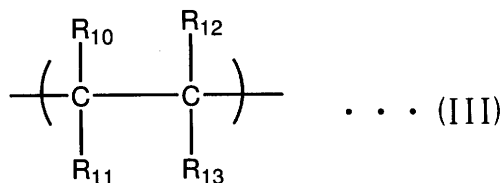
【 0020 】

(式中、 $R_6 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は $C_{1 \sim 10}$ 炭化水素基を表し、

R₉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、及び式(I)

【0021】

【化12】



10

【0022】

(式中、R₁₀～R₁₂は、それぞれ独立に、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ブロック鎖Cが、B、A、Cの順で配列していることを特徴とする共重合体に

関し、(17)ブロック鎖A～Cが、B-A-Cで結合して配列していることを特徴とする(16)に記載の共重合体、

(18)式(I)で表される繰り返し単位がの重合度が、10以上であることを特徴とする(16)又は(17)に記載の共重合体、

(19)式(II)で表される繰り返し単位の重合度が、5以上であることを特徴とする(16)～(18)のいずれかに記載の共重合体、

20

(20)式(III)で表される繰り返し単位の重合度が、5以上であることを特徴とする(16)～(19)のいずれかに記載の共重合体、

(21)式(I)におけるmが、5～100のいずれかの整数であることを特徴とする(16)～(20)のいずれかに記載の共重合体、

(22)式(I)におけるmが、10～100のいずれかの整数であることを特徴とする(16)～(20)のいずれかに記載の共重合体、

(23)式(III)におけるR₁₃がアリール基であり、式(III)で表される繰り返し単位の重合度が5以上であることを特徴とする(16)～(22)のいずれかに記載の共重合体、

(24)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及び式(III)で表される繰り返し単位の合計とのモル比((I)/(II)+(III))が1/30～30/1の範囲であることを特徴とする(16)～(23)のいずれかに記載の共重合体、

30

(25)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(16)～(24)のいずれかに記載の共重合体、

(26)ミクロ相分離構造を有することを特徴とする(16)～(25)のいずれかに記載の共重合体に関する。

【0023】

(27)遷移金属錯体を触媒とし、かつ、ハロゲン原子を1又は複数含む有機ハロゲン化合物を開始剤とするリビングラジカル重合法を用いることを特徴とする(16)～(26)のいずれかに記載の共重合体の製造方法に関し、

40

(28)イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)とイオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)を含むポリマーを有する膜であって、膜中にネットワーク型のミクロ相分離構造を有することを特徴とするイオン伝導性膜に関し、

(29)P1及びP2を含むポリマーが、P2、P1、P2の順で配列しているポリマーであることを特徴とする(28)に記載のイオン伝導性膜に関する。

【0024】

【発明の実施の形態】

1)本発明の高分子固体電解質に用いられる共重合体

本発明の高分子固体電解質に用いられる共重合体は、式(I)で表される繰り返し単位を

50

ブロック鎖 A、式 (II) で表される繰返し単位を有するブロック鎖 B、及び任意のブロック鎖 C を有し、各ブロック鎖が、B、A、C の順で配列していることを特徴とする共重合体である。この場合、ブロック鎖 B とブロック鎖 C は、同一でもまた、相異なっているもよい。

【0025】

ブロック鎖 A 又は B において式 (I) 又は (II) で表される繰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返し単位以外に、他の繰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、他の繰返し単位を構成単位として含む場合、各式で表される繰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。

10

【0026】

また、各ブロック鎖が、B、A、C の順で配列しているとは、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、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、B - A - C 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、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を意味する。

【0027】

20

式 (I) で表される繰返し単位中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立に、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 の炭化水素基を表す。また、 R_1 と R_3 は、結合して環を形成してもよい。

【0028】

R_{4a} 、及び R_{4b} は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、*m* は、2 ~ 100 のいずれかの整数を表し、5 ~ 100 のいずれかの整数が好ましく、さらに 10 ~ 100 のいずれかの整数が好ましい。各繰返し単位における *m* の値は、同一でも相異なっているもよく、 R_{4a} 同士及び R_{4b} 同士は、同一でも、相異なっているもよい。

【0029】

30

R_5 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、*n*-ヘキシル基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基などの炭化水素基；ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ベンゾイル基等のアシル基；トリメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基などのシリル基等を表す。

【0030】

$R_1 \sim R_5$ 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、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。

40

【0031】

式 (I) で表される繰返し単位の重合度は、*m* の値にもよるが、10 以上が好ましく、さらに 20 以上が好ましい。式 (I) で表される繰返し単位として、具体的には以下の化合物を例示することができる。但し、式 (I) で表される繰返し単位に誘導されると考えられる単量体で例示することとする。また、これらの繰返し単位は、一種単独でも、2 種以上を混合していても構わない。

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

50

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。

【0032】

式（II）で表される繰返し単位中、 $R_6 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、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_9 は、フェニル基、置換基を有するフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などのアリール基を表す。

【0033】

また、 $R_6 \sim R_8$ 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。

【0034】

式（II）で表される繰返し単位の重合度は、5以上が好ましく、さらに10以上であるのが好ましい。式（II）で表される繰返し単位として、具体的には以下の化合物を例示することができる。但し、式（II）で表される繰返し単位に誘導されると考えられる単量体で例示することとする。また、これらの繰返し単位は、一種単独でも、2種以上を混合していても構わない。

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、 α -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、4-カルボキシスチレン、ビニルアニソール、ビニル安息香酸、ビニルアニリン、ビニルナフタリン、9-ビニルアントラセン等のアリール化合物。

【0035】

ブロック鎖Cは、任意の繰返し単位を有するブロック鎖であるが、特に式（III）で表される繰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。

式（III）で表される繰返し単位中、 $R_{10} \sim R_{12}$ は、それぞれ独立に、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の炭化水素基を表す。 R_{13} は、フェニル基、置換基を有するフェニル基、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。

【 0 0 3 6 】

また、 $R_{10} \sim R_{13}$ 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、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。

【 0 0 3 7 】

式(III)で表される繰返し単位の重合度は、5以上好ましくは10以上であることを特徴とする。式(III)で表される繰返し単位として、具体的には、以下の繰返し単位を有する化合物を例示することができる。但し、式(III)で表される繰返し単位に誘導されると考えられる単量体で例示することとする。式(III)で表されるこれらの繰返し単位は、1種単独でも、2種以上を混合していても構わない。

10

【 0 0 3 8 】

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、 α -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、4-カルボキシスチレン、ビニルアニソール、ビニル安息香酸、ビニルアニリン、ビニルナフタリン、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、2-ビニルキノリン、4-ビニルキノリン、2-ビニルチオフェン、4-ビニルチオフェン。

20

【 0 0 3 9 】

本発明の共重合体は、式(I)~(III)で表される繰返し単位と異なる繰返し単位を構成単位として含むことができ、そのような繰返し単位として以下の化合物を例示することができる。また、これらの繰返し単位は、ブロック鎖Cにおいて、式(III)で表される繰返し単位を含まない場合の繰返し単位として用いることができる。但し、繰返し単位に誘導されると考えられる単量体で例示することとする。これらの繰返し単位は、1種単独でも、2種以上を混合していても構わない。

【 0 0 4 0 】

(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、クロロプ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 α , β -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 α , β -不飽和ニトリル類等。

30

40

【 0 0 4 1 】

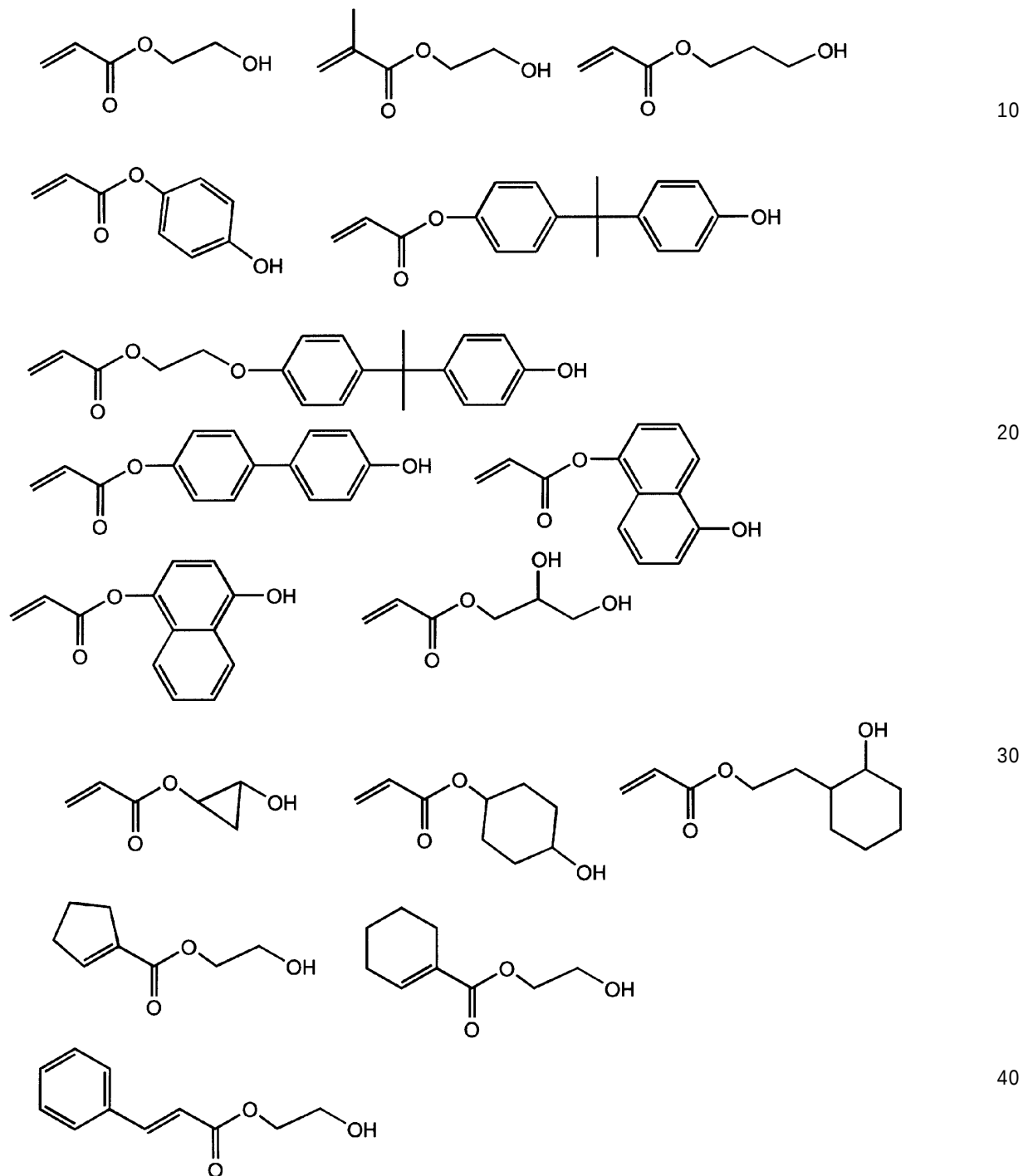
さらに、分子内に式(I)~(III)で表される繰返し単位を生成する単量体と共重合が可能な二重結合を有し、さらに水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を分子内に有する繰返し単

50

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、以下の化合物を例示することができる。但し、繰り返し単位に誘導されると考えられる単量体で例示することとする。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。

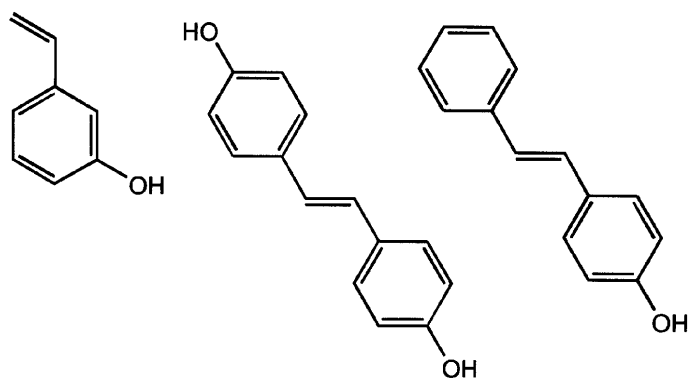
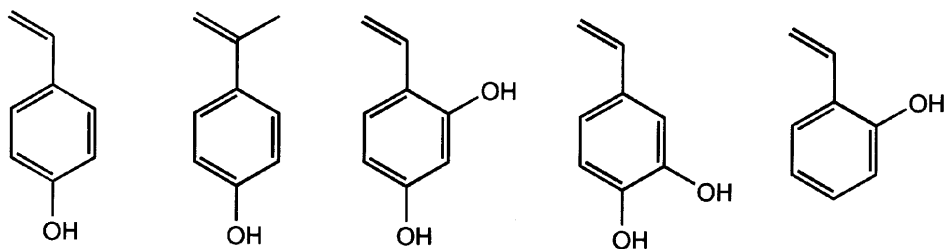
【 0 0 4 2 】

【 化 1 3 】

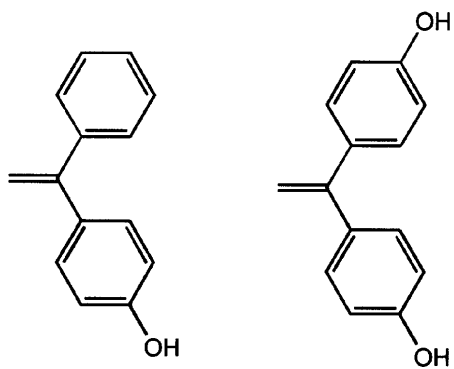


【 0 0 4 3 】

【 化 1 4 】



10

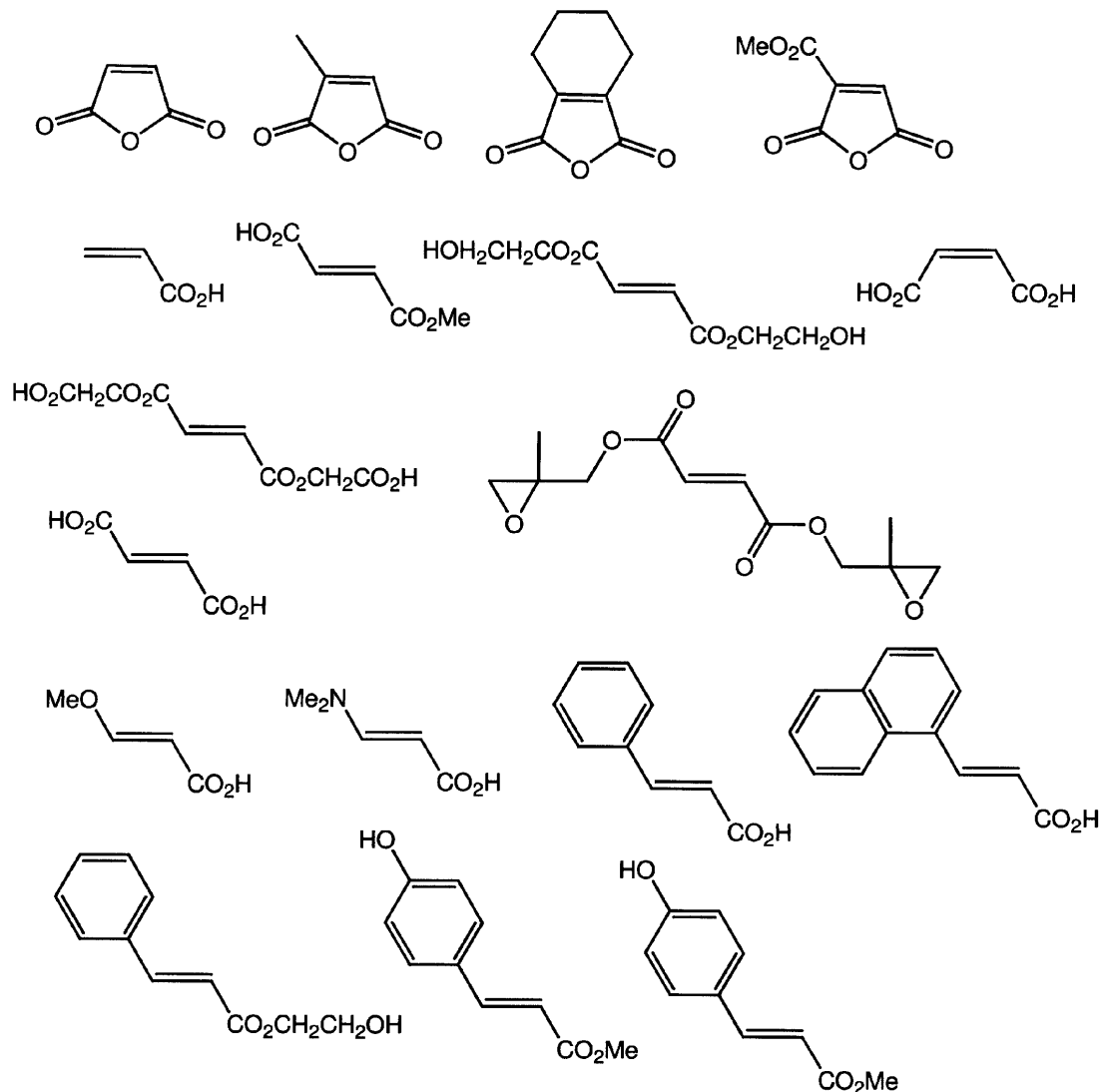


20

【 0 0 4 4 】

【 化 1 5 】

30



10

20

【 0 0 4 5 】

30

式 (I) で表される繰返し単位と、式 (II) で表される繰返し単位及びブロック鎖 C に含まれる繰返し単位の合計のモル比 ((I) / ((II) + C)) は、1 / 3 0 ~ 3 0 / 1 の範囲であるのが好ましい。式 (I) で表される繰返し単位が 1 / 3 0 未満では、十分な導電性が得られず、3 0 / 1 より多い場合には、十分な熱的特性、物理的特性が得られない。式 (II) で表される繰返し単位及びブロック鎖 C の合計が、1 / 3 0 未満では、十分な熱的特性、物理的特性が得られず、3 0 / 1 より多い場合には、十分な導電性が得られない。また、ブロック鎖 C に式 (III) で表される繰返し単位を含む場合に、上記混合比におけるブロック鎖 C に含まれる繰返し単位の代わりに、式 (III) で表される繰返し単位を当てはめることができる。

【 0 0 4 6 】

40

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 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 , 0 0 0 の範囲が好ましい。数平均分子量が 5 , 0 0 0 より小さい場合には、熱的特性、物理的特性が低下し、1 , 0 0 0 , 0 0 0 より大きい場合には、成形性、又は成膜性が低下する。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 . 0 1 ~ 2 . 5 0 、さらに 1 . 0 1 ~ 1 . 5 0 の範囲が好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明の共重合体は、ブロック鎖 A 、 B 、 C 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、高分子固体電解質として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

50

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。

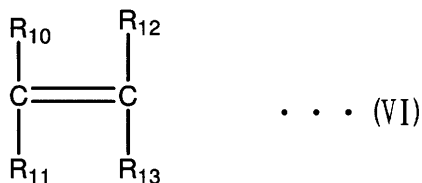
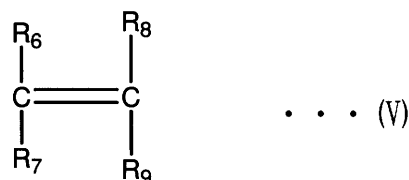
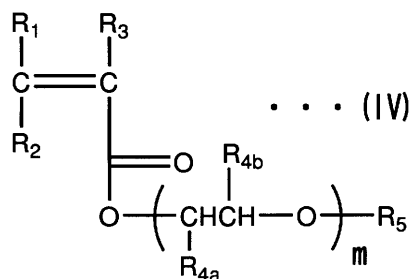
【 0 0 4 8 】

2) 共重合体の製造方法

本発明の共重合体は、下記式 (IV)、式 (V)、及びブロック鎖 C として式 (III) で表される繰り返し単位を含む場合には、式 (VI) 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。

【 0 0 4 9 】

【 化 1 6 】



【 0 0 5 0 】

式 (IV) ~ (VI) 中の $\text{R}_1 \sim \text{R}_{13}$ は、前記と同じ意味を表す。さらに具体的に説明すると、

(イ) 式 (IV) 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体を反応させて逐次にブロック鎖を伸長して製造する方法、

(ロ) 式 (IV) の代わりに式 (V) 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、

(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。

【 0 0 5 1 】

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。

【 0 0 5 2 】

遷移金属錯体を構成する中心金属としては、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、ロジウム、ニッケル、銅等の周期律表第 7 ~ 11 族元素 (日本化学会編「化学便覧基礎編 I 改訂第 4 版」(1993 年)記載の周期律表による) が好ましく挙げられる。中でもルテニウムが好ましい。これらの金属に配位して錯体を形成する配位子としては、特に限定されないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリナフチルホスフィン等の炭素数 18 ~ 54 のトリアリールホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン等の炭素数 3 ~ 18 のトリアルキルホスフィン、トリフェニルホスファイト等のトリアリールホスフ

10

20

30

40

50

アイト、ジフェニルホスフィノエタン、ヨウ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、一酸化炭素、水素原子、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロオクタテトラエン、インデン、ノルボルナジエン、ベンゼン、シメン、フェノール、4-イソプロピルトルエン、シクロペンタジエニルトルエン、インデニルトルエン、サリシリデン、2-メチルペンテン、2-ブテン、アレン、フラン、カルボン酸等を好ましい例として挙げることができる。また、含窒素系配位子やカルコゲナイドも有用である。

【0053】

以上例示した配位子のうち、炭化水素配位子は、種々の置換基、例えば、アルキル基（メチル基、エチル基などのC1-C4アルキル基など）、アルケニル基（ビニル基、アリル基などのC2-C5アルケニル基など）、アルキニル基、アルコキシ基（メトキシ基などのC1-C4アルコキシ基など）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基などのC1-C4アルコキシ-カルボニル基など）、アシル基（アセチル基などのC2-C5アシル基など）、アシルオキシ基（ホルミル基、アセチルオキシ基などのC2-C5アシルオキシ基など）、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基、イミノ基、ニトロ基、シアノ基、チオエステル基、チオケトン基、チオエーテル基、ハロゲン原子（塩素、臭素など）などを有していてもよい。置換基を有する炭化水素配位子としては、例えば、ペンタメチルシクロペンタジエニルなどの1~5個のメチル基で置換されていてもよい環状炭化水素配位子などが例示できる。

【0054】

また、遷移金属錯体は、前記例示した配位子以外に、水酸基、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基など）、アシル基（アセチル、プロピオニル基など）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル、エトキシカルボニル基など）、アセチルアセトナート等のβ-ジケトン基、アセチルアセテート等、β-ケトエステル基、擬ハロゲン基〔CN、チオシアナート（SCN）、セレノシアナート（SeCN）、テルロシアナート（TeCN）、SCSN₃、OCN、ONC、アジド（N₃）など〕、酸素原子、H₂O、窒素含有化合物〔NH₃、NO、NO₂、NO₃、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリブチルアミン、1,3-ジイソプロピル-4,5-ジメチルイミダゾール-2-イリデン、ピリジン、フェナントロリン、ジフェナントロリンや置換フェナントロリン、2,2':6',2''-ターピリジン、ピリジンイミン、架橋脂肪族ジアミン、4-4'-ジ（5-ノニル）-2,2'-ビピリジン、チオシアネート、O, S, Se, Teの配位したビピリジン、アルキルイミノピリジン、アルキルビピリジニルアミン、アルキル置換トリピリジン、ジ（アルキルアミノ）アルキルピリジン、エチレンジアミンジピリジン、トリ（ピリジニルメチル）アミンなど〕等を有していてもよい。

【0055】

本発明の共重合体を得るために用いられる遷移金属錯体として、ルテニウムを中心金属とする遷移金属錯体を代表して例示すると、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロトリス（トリブチルホスフィン）ルテニウム、ジクロロ（トリアルキルホスフィン）p-シメンルテニウム、ジクロロ-ジ（トリシメンホスフィン）スチリルルテニウム、ジクロロ（シクロオクタジエン）ルテニウム、ジクロロベンゼンルテニウム、ジクロロp-シメンルテニウム、ジクロロ（ノルボルナジエン）ルテニウム、シス-ジクロロビス（2,2'-ビピリジン）ルテニウム、ジクロロトリス（1,10-フェナントロリン）ルテニウム、カルボニルクロロヒドリドトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロインデニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジヒドロテトラ（トリフェニルホスフィン）ルテニウム等が挙げられ、特にジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム又はクロロインデニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジヒドロテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム等を好ましく例示することができる。さらに、他の遷移金属錯体として、ジ（トリフェニルホスフィン）二塩化鉄、ジ（トリブチルアミノ）二塩化鉄、トリフェニルホスフィン三塩化鉄、（1-プロモ）エチルベンゼン-トリエトキシホスフィン-二臭化鉄、（1-プロモ）エチルベンゼン-トリフェ

10

20

30

40

50

ニルホスフィン - 二臭化鉄、(1 - ブロモ) エチルベンゼン - [4 - 4' - ジ (5 - ノニ
 ル) - 2 , 2' - ピピリジン] 二臭化鉄、(1 - ブロモ) エチルベンゼン - トリ - n - ブ
 チルアミノ - 二臭化鉄、(1 - ブロモ) エチルベンゼン - トリ - n - ブチルホスフィン -
 二臭化鉄、トリ - n - ブチルホスフィン - 二臭化鉄、[4 - 4' - ジ (5 - ノニル) - 2
 , 2' - ピピリジン] 二臭化鉄、テトラアルキルアンモニウム三八ロゲン化鉄 (II)、ジ
 カルボニルシクロペンタジエニルヨウ化鉄 (II)、ジカルボニルシクロペンタジエニル臭
 化鉄 (II)、ジカルボニルシクロペンタジエニル塩化鉄 (II)、ジカルボニルインデニル
 ヨウ化鉄 (II)、ジカルボニルインデニル臭化鉄 (II)、ジカルボニルインデニル塩化鉄
 (II)、ジカルボニルフルオレニルヨウ化鉄 (II)、ジカルボニルフルオレニル臭化鉄 (II)、
 ジカルボニルフルオレニル塩化鉄 (II)、1 , 3 - ジイソプロピル - 4 , 5 - ジメ
 チルイミダゾール - 2 - イリデン塩化鉄、1 , 3 - ジイソプロピル - 4 , 5 - ジメチルイ
 ミダゾール - 2 - イリデン臭化鉄、などの鉄錯体 ; ジカルボニルシクロペンタジエニルヨ
 ウ化ルテニウム (II)、ジカルボニルシクロペンタジエニル臭化ルテニウム (II)、ジカ
 ルボニルシクロペンタジエニル塩化ルテニウム (II)、ジカルボニルインデニルヨウ化ル
 テニウム (II)、ジカルボニルインデニル臭化ルテニウム (II)、ジカルボニルインデ
 ニル塩化ルテニウム (II)、ジカルボニルフルオレニルヨウ化ルテニウム (II)、ジカルボ
 ニルフルオレニル臭化ルテニウム (II)、ジカルボニルフルオレニル塩化ルテニウム (II)、
 ジクロロ - ジ - 2 , 6 - ビス [(ジメチルアミノ) - メチル] (μ - N_2) ピリジン
 ルテニウム (II) などのルテニウム錯体 ; カルボニルシクロペンタジエニルヨウ化ニッケ
 ル (II)、カルボニルシクロペンタジエニル臭化ニッケル (II)、カルボニルシクロペン
 タジエニル塩化ニッケル (II)、カルボニルインデニルヨウ化ニッケル (II)、カルボ
 ニルインデニル臭化ニッケル (II)、カルボニルインデニル塩化ニッケル (II)、カルボ
 ニルフルオレニルヨウ化ニッケル (II)、カルボニルフルオレニルヨウ化ニッケル (II)、
 カルボニルフルオレニル臭化ニッケル (II)、カルボニルフルオレニル塩化ニッケル (II)、
 o , o' - ジ (ジメチルアミノメチル) フェニルハロゲン化ニッケル、ジ - トリフェ
 ニルホスフィン二臭化ニッケル、ジ (トリ n - ブチルアミノ) 二臭化ニッケル、1 , 3 -
 ジアミノフェニル臭化ニッケル、ジ (トリ n - ブチルホスフィン) 二臭化ニッケル、テ
 ラ (トリフェニルホスフィン) ニッケルなどのニッケル錯体 ; トリカルボニルシクロペン
 タジエニルヨウ化モリブデン (II)、トリカルボニルシクロペンタジエニル臭化モリブ
 デン (II)、トリカルボニルシクロペンタジエニル塩化モリブデン (II)、ジ N アリール -
 ジ (2 - ジメチルアミノメチルフェニル) リチウムモリブデン、ジ N アリール - (2 - ジ
 メチルアミノメチルフェニル) - メチル - リチウムモリブデン、ジ N アリール - (2 - ジ
 メチルアミノメチルフェニル) - トリメチルシリルメチル - リチウムモリブデン、ジ N ア
 リール - (2 - ジメチルアミノメチルフェニル) - p - トリル - リチウムモリブデンなど
 のモリブデン錯体 ; トリカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化タングステン (II)、ト
 リカルボニルシクロペンタジエニル臭化タングステン (II)、トリカルボニルシクロペン
 タジエニル塩化タングステン (II) などのタングステン錯体 ; ジカルボニルシクロペン
 タジエニルコバルト (I) などのコバルト錯体 ; トリカルボニルシクロペンタジエニルマン
 ガン (I)、トリカルボニル (メチルシクロペンタジエニル) マンガン (I) などのマン
 ガン錯体 ; トリカルボニルシクロペンタジエニルレニウム (I)、ジオキソピス (トリフ
 ェニルホスフィン) ヨウ化レニウム等のレニウム錯体、トリ (トリフェニルホスフィン)
 塩化ロジウムなどのロジウム錯塩、トリフェニルホスフィンジアセチルパラジウムなどの
 パラジウム錯塩、ジフェナンスロリンや置換フェナンスロリン、2 , 2' : 6' , 2'' - タ
 ーピリジン、ピリジンイミン、架橋脂肪族ジアミンなどによる銅錯塩、アセチル [4 - 4'
 ' - ジ (5 - ノニル) - 2 , 2' - ピピリジン] 銅、六フッ化ホスフィン - ジ [4 - 4' -
 ジ (5 - ノニル) - 2 , 2' - ピピリジン] 銅、チオシアネート銅、O , S , Se , Te
 の配位したピピリジン銅、アルキルピピリジニルアミンやアルキル置換トリピリジンやジ
 (アルキルアミノ) アルキルピリジンやイミノジピリジンやエチレンジアミンジピリジン
 やトリ (ピリジニルメチル) アミンなどが配位した銅などによる銅錯塩などが挙げられる
 。特に、ジカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化鉄 (I)、ジカルボニルシクロペンタ

10

20

30

40

50

ジエニルヨウ化ルテニウム(II)、カルボニルシクロペンタジエニルヨウ化ニッケル(II)などが好ましい。これらの遷移金属錯体は、1種又は2種以上組み合わせて使用できる。

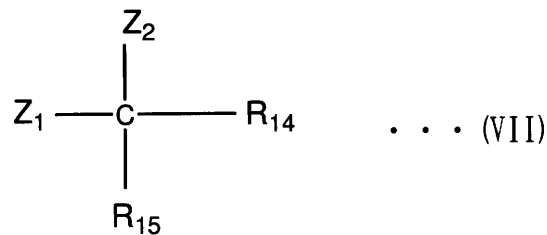
【0056】

本発明の共重合体の製造に用いられる有機ハロゲン化合物は、1～4個又はそれ以上のハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素など)を含み、遷移金属錯体と作用してラジカル種を発生させることにより重合を開始させる開始剤として用いられる。このような有機ハロゲン化合物は1種又は2種以上組み合わせて使用できる。有機ハロゲン化合物としては、特に制限されず種々の化合物が使用できるが、例えば、下記式(VII)又は(VIII)で表されるハロゲン化合物

などがあげられる。

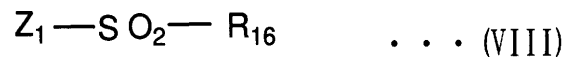
【0057】

【化17】



【0058】

【化18】



【0059】

式中、 $R_{14} \sim R_{15}$ は、同一又は相異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ原子を含む有機基を示す。 R_{16} は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ原子を含む有機基を示す。 $R_{14} \sim R_{16}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ原子を含む有機基は置換基を有していてもよい。 Z_1 は、ハロゲン原子又はハロゲン原子を含む有機基を示し、また、 Z_2 は、 Z_1 又は $R_{14} \sim R_{15}$ と同様の意味を表す。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示でき、特に、塩素、臭素、ヨウ素が好ましい。前記アルキル基としては、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、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基などのC1-C12アルキル基などが例示できる。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などのC4-C12シクロアルキル基(好ましくはC4-C8シクロアルキル基)などが例示できる。アリール基としては、フェニル、トリル、ナフチル基などのC6-C12アリール基などが例示でき、アラルキル基としては、ベンジル、フェネチル基などのC7-C14アラルキル基などが例示できる。ヘテロ原子を含む有機基としては、少なくとも1つのヘテロ原子(窒素、酸素又は硫黄などのヘテロ原子)を含む有機基、例えば、エステル基[アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などの脂肪族C1-C10アルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基などのC6-C12アリールオキシカルボニル基など)、アシルオキシ基(アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基などの脂肪族C2-C10アシルオキシ基)；ベンゾイルオキシ基などのC6-C12アリールカルボニルオキシ基など]、ケトン基(ホルミル基、アセチル基などの脂肪族C1-C10アシル基；ベンゾイル基などのC6-C12アリールカルボニル基など)、エーテル基(メトキシ基、エトキシ基などの脂肪族C1-C10アルコキシ基；フェノキシ基、ナフトキシ基などのC6-C12アリールオキシ基など)

、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基、イミノ基、シアノ基、ニトロ基、チオエステル基、チオケトン基、チオエーテル基（硫化アルキル基、硫化アリール基など）などが例示できる。前記ハロゲン原子以外の $R_{14} \sim R_{15}$ は、前記炭化水素配位子の置換基と同様の置換基などを有していてもよい。

【 0 0 6 0 】

好ましいハロゲン化合物には、前記式 (VII) で表されるハロゲン化炭化水素、ハロゲン化エステル（ハロゲン含有エステル）、ハロゲン化ケトン（ハロゲン含有ケトン）、前記式 (V) で表されるスルホニルハライド（ハロゲン化スル

ホニル化合物）などが含まれる。前記ハロゲン化炭化水素としては、例えば、ハロアルカン [塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化エチル、臭化エチル、ヨウ化エチル、塩化 n - プロピル、臭化 n - プロピル、ヨウ化 n - プロピル、塩化イソプロピル、臭化イソプロピル、ヨウ化イソプロピル、塩化 t - ブチル、臭化 t - ブチル、ヨウ化 t - ブチルなどの $C1 - C12$ アルキルモノハライド；ジクロロメタン、ジブロモメタン、ジヨードメタン、1, 1 - ジクロロエタン、1, 1 - ジブロモエタン、1, 1 - ジヨードエタン、1 - ブロモ - 1 - クロロエタン、2, 2 - ジクロロプロパン、2, 2 - ジブロモプロパン、2, 2 - ジヨードプロパン、2 - クロロ - 2 - ヨードプロパン、2 - ブロモ - 2 - ヨードプロパンなどのジハロ $C1 - C12$ アルカン；ハロゲン化シクロアルキル（シクロヘキシルクロライド、シクロオクチルクロライドなどの $C5 - C10$ シクロアルキルハライドなど）、ハロゲン化アリール（クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化 $C6 - C14$ アリールなど）、ハロゲン化アラルキル（塩化ベンジル、臭化ベンジル、ヨウ化ベンジル、塩化ベンズヒドリル、臭化ベンズヒドリル、1 - フェニルエチルクロリド、1 - フェニルエチルブロミド、1 - フェニルエチルヨージド、キシリレンジクロリド、キシリレンジブロミド、キシリレンジヨージド、ジクロロフェニルメタン、ジクロロジフェニルメタンなどの $C7 - C14$ アラルキルハライドなど）などが挙げられる。ハロゲン含有エステルとしては、例えば、ジクロロ酢酸メチル、トリクロロ酢酸メチル、 α - ブロモフェニル酢酸メチル、2 - ブロモ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、2 - ブロモ - プロピオン酸ヒドロキシエチル、2 - ブロモ - プロピオン酸グリシジルメチル、2 - ブロモ - プロピオン酸プロペニル、クロロ酢酸ビニル、プロモラクトン、2 - ブロモ - プロピオン酸 - p - カルボキシルフェノールエチル、2 - クロロイソ酪酸メチル、2 - クロロイソ酪酸エチル、2 - ブロモイソ酪酸メチル、2 - ブロモイソ酪酸エチル、2 - ヨードイソ酪酸メチル、2 - ヨードイソ酪酸エチルなどのハロゲン含有 $C2 - C12$ モノカルボン酸の $C1 - C10$ アルキルエステルや置換アルキルエステルやアルケニルエステルなど（好ましくはハロゲン含有 $C4 - C8$ モノカルボン酸の $C1 - C4$ アルキルエステルなど）；2 - クロロ - 2 - メチルマロン酸ジメチル、2 - クロロ - 2 - メチルマロン酸ジエチル、2 - ブロモ - 2 - メチルマロン酸ジメチル、2 - ブロモ - 2 - メチルマロン酸ジエチル、2 - ヨード - 2 - メチルマロン酸ジメチル、2 - ヨード - 2 - メチルマロン酸ジエチル、2 - ブロモ - 2, 4, 4, トリメチル - グルタル酸ジメチルなどのハロゲン含有 $C1 - C14$ 多価カルボン酸の $C1 - C10$ アルキルエステル（好ましくはハロゲン含有 $C2 - C8$ ジカルボン酸の $C1 - C4$ アルキルエステルなど）、ジクロロ酢酸、ジブロモ酢酸、2 - クロロイソ酪酸、2 - ブロモイソ酪酸などのハロゲン含有 $C2 - C12$ カルボン酸などが例示できる。ハロゲン含有ケトンとしては、例えば、2 - クロロアセトン、1, 1 - ジクロロアセトン、エチルクロロメチルケトン、1 - ブロモエチルエチルケトンなどのハロゲン化 $C1 - C10$ アルキル - $C1 - C10$ アルキルケトン；2, 2 - ジクロロアセトフェノン、2 - ブロモイソブチロフェノンなどのハロゲン化 $C1 - C10$ アルキル - $C6 - C12$ アリールケトンなどが例示できる。ハロゲン含有ニトリルとしては、2 - ブロモプロピオニトリルが例示でき、その系列としてベンジルチオシアネートも使用できる。前記式 (VI) で表されるハロゲン化合物の他に、3 ~ 4 個のハロゲン原子を含む有機ハロゲン化合物も開始剤として用いられ、3 個のハロゲン原子を含むものとして、クロロホルムなどのトリハロ $C1 - C12$ アルカン；トリクロロフェニルメタンなどの $C7 - C14$ アラルキルハライド；アセチルトリ塩化メタンなどのハロゲン含有 $C2 - C12$ モノカルボン酸の C

10

20

30

40

50

1 - C 1 0 アルキルエステル； 1 , 1 , 1 , - トリクロロアセトンなどのハロゲン化 C 1 - C 1 0 アルキル - C 1 - C 1 0 アルキルケトンなどが例示でき、 4 個のハロゲン原子を含むものとして、四塩化炭素、プロモトリ塩化メタンなどのテトラハロ C 1 - C 1 2 アルカンが例示でき、さらには、トリフルオロトリ塩化エタンのような 4 個を超えるハロゲン原子を含むものさえ用いることができる。

【 0 0 6 1 】

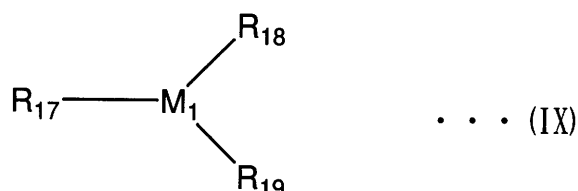
前記式 (VIII) で表されるスルホニルハライドとしては、例えば、塩化メタンスルホニル、臭化メタンスルホニル、ヨウ化メタンスルホニル、塩化クロロメタンスルホニル、臭化クロロメタンスルホニル、ヨウ化クロロメタンスルホニル、塩化ジクロロメタンスルホニル、臭化ジクロロメタンスルホニル、ヨウ化ジクロロメタンスルホニル、塩化プロモメタンスルホニル、臭化プロモメタンスルホニル、ヨウ化プロモメタンスルホニル、塩化ジプロモメタンスルホニル、臭化ジプロモメタンスルホニル、ヨウ化ジプロモメタンスルホニル、塩化ヨードメタンスルホニル、臭化ヨードメタンスルホニル、ヨウ化ヨードメタンスルホニル、塩化ジヨードメタンスルホニル、臭化ジヨードメタンスルホニル、ヨウ化ジヨードメタンスルホニル、塩化トリクロロメタンスルホニルなどの脂肪族スルホニルハライド（特に、メタンスルホニルハライドなどのアルカンスルホニルハライド）；塩化ベンゼンスルホニル、臭化ベンゼンスルホニル、ヨウ化ベンゼンスルホニル、塩化 p - メチルベンゼンスルホニル、臭化 p - メチルベンゼンスルホニル、ヨウ化 p - メチルベンゼンスルホニル、塩化 p - クロロベンゼンスルホニル、臭化 p - クロロベンゼンスルホニル、ヨウ化 p - クロロベンゼンスルホニル、塩化 p - メトキシベンゼンスルホニル、臭化 p - メトキシベンゼンスルホニル、ヨウ化 p - メトキシベンゼンスルホニル、塩化 p - ニトロベンゼンスルホニル、臭化 p - ニトロベンゼンスルホニル、ヨウ化 p - ニトロベンゼンスルホニル、塩化 p - フッ化ベンゼンスルホニル、塩化 p - カルボキシルベンゼンスルホニル、塩化 p - アミノジアゾベンゼンスルホニル、塩化 - 2 , 5 ジクロロベンゼンスルホニル、塩化 - 2 , 5 ジメトキシベンゼンスルホニル、塩化 - 2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジクロロベンゼンスルホニル、塩化 - 1 - ナフタレンスルホニル、塩化 - 2 - ナフタレンスルホニル、塩化 (5 - アミノ - 2 - ナフタレン) スルホニル、塩化 1 , 4 - ジスルホニルベンゼン、二臭化 1 , 4 - ジスルホニルベンゼン、二ヨウ化 1 , 4 - ジスルホニルベンゼン、二塩化 2 , 6 - ジスルホニルナフタレン、二臭化 2 , 6 - ジスルホニルナフタレン、二ヨウ化 2 , 6 - ジスルホニルナフタレンなどの芳香族スルホニルハライドなどが例示できる。さらに、ヘテロ原子を有する他のハロゲン化合物には、ハロゲン化アルコール (2 , 2 - ジクロロエタノール、 2 , 2 - ジプロモエタノールなどの脂肪族、脂環族又は芳香族ハロゲン化 C 1 - C 1 0 アルコールなど) 、ハロゲン化ニトリル (ジクロロアセトニトリル、ジプロモアセトニトリルなどのハロゲン化アセトニトリルなど) 、ハロゲン化アルデヒド、ハロゲン化アミドなどが例示できる。

【 0 0 6 2 】

リビングラジカル重合法においては、さらに、金属錯体に作用することにより、ラジカル重合を促進させる活性化剤として、ルイス酸及び / 又はアミン類を使用することが出来る。前記ルイス酸、及びアミン類は、 1 種又は 2 種以上組み合わせて使用できる。ルイス酸の種類は特に制限されず、種々のルイス酸、例えば、下記式 (IX) 又は (X) で表される化合物などが使用できる。

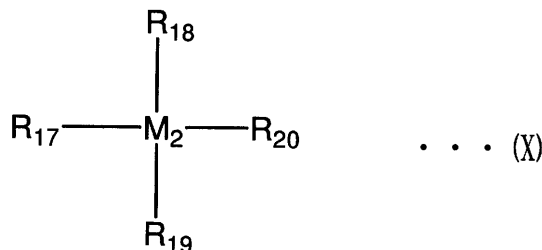
【 0 0 6 3 】

【 化 1 9 】



【 0 0 6 4 】

【化 20】



【0065】

10

式中、 M_1 は、周期表3族元素又は周期表13族元素を示し、 M_2 は、周期表4族元素又は周期表14族元素を示す。 $R_{17} \sim R_{20}$ は、同一又は相異なっているもよく、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を表す。前記 M_1 として、具体的には、周期表3族元素としてスカンジウムSc、イットリウムYなど、周期表13族元素としてホウ素B、アルミニウムAl、ガリウムGa、インジウムIn等を例示することができ、特に、Sc、B、Al、さらにSc、Al等を好ましく例示することができる。前記 M_2 として、具体的には、周期表4族元素としてチタンTi、ジルコニウムZr、ハフニウムHfなど、周期表14族元素としてケイ素Si、スズSn、鉛Pb等を例示することができ、特に、Ti、Zr、Sn等を好ましく例示することができる。

20

【0066】

$R_{17} \sim R_{20}$ として、具体的には、アルキル基としては、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、イソブチル基、t-ブチル基などのC1-C12アルキル基等、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などのC4-C12シクロアルキル基（好ましくはC4-C8シクロアルキル基）等、アリール基としては、フェニル、トリル、ナフチル基などのC6-C12アリール基等、アラルキル基としては、ベンジル、フェネチル基などのC7-C14アラルキル基等を例示することができる。また、シクロアルキルオキシ基として、具体的には、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロオクチルオキシ基などのC4-C12シクロアルキルオキシ基、好ましくはC4-C8シクロアルキルオキシ基等、アラルキルオキシ基としては、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのC7-C14アラルキルオキシ基等を例示することができる。

30

【0067】

前記ハロゲン原子以外の置換基 $R_{17} \sim R_{20}$ は、前記炭化水素配位子の置換基と同様の置換基などを有していてもよい。例えば、アリールオキシ基は、芳香環上に置換基、例えばC1-C5アルキル基等を一つ又はそれ以上有していてもよく、このような置換アリールオキシ基の具体例としては、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2-エチルフェノキシ基、3-エチルフェノキシ基、4-エチルフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、2,6-ジエチルフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルフェノキシ基、2,6-ジ-n-ブチルフェノキシ基、2,6-ジ-t-ブチルフェノキシ基などが挙げられる。好ましい $R_{17} \sim R_{20}$ は、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、アルキル基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基等のアルコキシ基等である。

40

【0068】

前記式(X)で表される化合物としては、例えば、アルミニウムアルコキシド〔アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリs-ブトキシド、アルミニウムトリt-ブトキシド、アルミニウムトリフェノキシドなどのアルミニウムのC1-C4アルコキシド又はアリールオキシド；メチルアルミニウムビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノキシド)、メチルアルミニウムビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキ

50

シド)などのアルキルアルミニウムアリアルオキシドなど]、アルミニウムハライド(三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三ヨウ化アルミニウムなどのアルミニウムトリハライドなど)等のアルミニウム系ルイス酸;前記アルミニウム系ルイス酸に対応するスカンジウム系ルイス酸(スカンジウムトリイソプロポキシドなどのスカンジウムアルコキシド、三塩化スカンジウム、三臭化スカンジウム、三ヨウ化スカンジウムなどのスカンジウムハライドなど)などが例示できる。

【0069】

前記式(X)の化合物としては、例えば、チタンアルコキシド(チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ*n*-プロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ*n*-ブトキシド、チタンテトラ*t*-ブトキシド、チタンテトラフェノキシド、クロロチタントリイソプロポキシド、ジクロロチタンジイソプロポキシド、トリクロロチタンイソプロポキシドなど);チタンハライド(四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなど)などのチタン系ルイス酸;前記チタン系ルイス酸に対応するジルコニウム系ルイス酸(ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ*t*-ブトキシドなどのジルコニウムアルコキシド、四塩化ジルコニウム、四臭化ジルコニウム、四ヨウ化ジルコニウムなどのジルコニウムハライドなど);前記チタン系ルイス酸に対応するスズ系ルイス酸(スズテトライソプロポキシドなどのスズアルコキシド、四塩化スズ、四臭化スズ、四ヨウ化スズなどのスズハライドなど)などが例示できる。

【0070】

これらの中でも好ましいルイス酸として、アルミニウム、スカンジウム、チタン、ジルコニウム及びスズから選択された金属化合物(特に金属アルコキシド)が含まれ、例えば、アルミニウムアルコキシド(アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ*s*-ブトキシド、アルミニウムトリ*t*-ブトキシドなど)、スカンジウムアルコキシド(スカンジウムトリイソプロポキシドなど)、チタンアルコキシド(チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ*n*-ブトキシド、チタンテトラ*t*-ブトキシド、チタンテトラフェノキシドなど)、ジルコニウムアルコキシド(ジルコニウムテトライソプロポキシドなど)、スズアルコキシド(スズテトライソプロポキシドなど)などが例示できる。

【0071】

また、アミン類としては、2級アミン、3級アミン、含窒素芳香族複素環化合物等、含窒素化合物であれば、特に制限されないが、特に、2級アミン、3級アミンを好ましく例示することができる。2級アミンとして、具体的には、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-イソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ピロリジン、ピペリジン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ピペラジン、モルホリン等を例示することができ、3級アミンとして具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノン-5-エン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデ-7-セン等を例示することができる。また、同一分子内に、1級アミン部分、2級アミン部分、及び3級アミン部分から選ばれる少なくとも2つ以上を有する化合物をも使用することができ、そのような化合物として具体的には、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチルペンタミン、4-(2-アミノエチル)ピペリジン等を例示することができる。遷移金属錯体とルイス酸又はアミン類との割合は、前者/後者=0.05/1~10/1(モル比)、好ましくは0.1/1~5/1(モル比)程度である。

【0072】

また、リビングラジカル重合は、安定ラジカルを用いても行うことができる。安定ラジカルとしては、安定フリーラジカル化合物とラジカル重合開始剤との混合物、又は、各種ア

10

20

30

40

50

ルコキシアミン類が挙げられる。

安定フリーラジカル化合物とは、室温又は重合条件下で単独で安定な遊離基として存在し、また重合反応中には生長末端ラジカルと反応して再解離可能な結合を生成することができるものであり、例えば、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジニルオキシ (TEMPO)、4 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジニルオキシ、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジニルオキシ、4 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジニルオキシ、4, 4' - ジメチル - 1, 3 - オキサゾリン - 3 - イルオキシ、2, 2, 5, 5 - テトラメチル - 1 - ピロジニルオキシ、ジ - t - ブチルニトロキシド、2, 2 - ジ (4 - t - オクチルフェニル) - 1 - ピクリルヒドラジル等のニトロキシドラジカルやヒドラジニルラジカルを1～複数個生成する化合物が例示される。

10

【0073】

ラジカル重合開始剤とは、分解してフリーラジカルを生成する化合物であれば良く、具体的には、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス - (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 等のアゾ化合物類、過酸化ベンゾイル等のジアシルパーオキシド類、メチルエチルケトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、1, 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサンなどのパーオキシケタール類等、キュメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類、ジクミルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド類、t - ブチルパーオキシピバレート、t - ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル類の有機過酸化物が例示できる。また、ジメチルアニリンやナフテン酸コバルト等有機過酸化物と組み合わせて用いられる公知の重合促進剤を併用しても良い。

20

これらのラジカル重合開始剤は、前述の安定フリーラジカル化合物1モルに対して通常0.05～5モル、好ましくは0.2～2モルの範囲で用いられる。

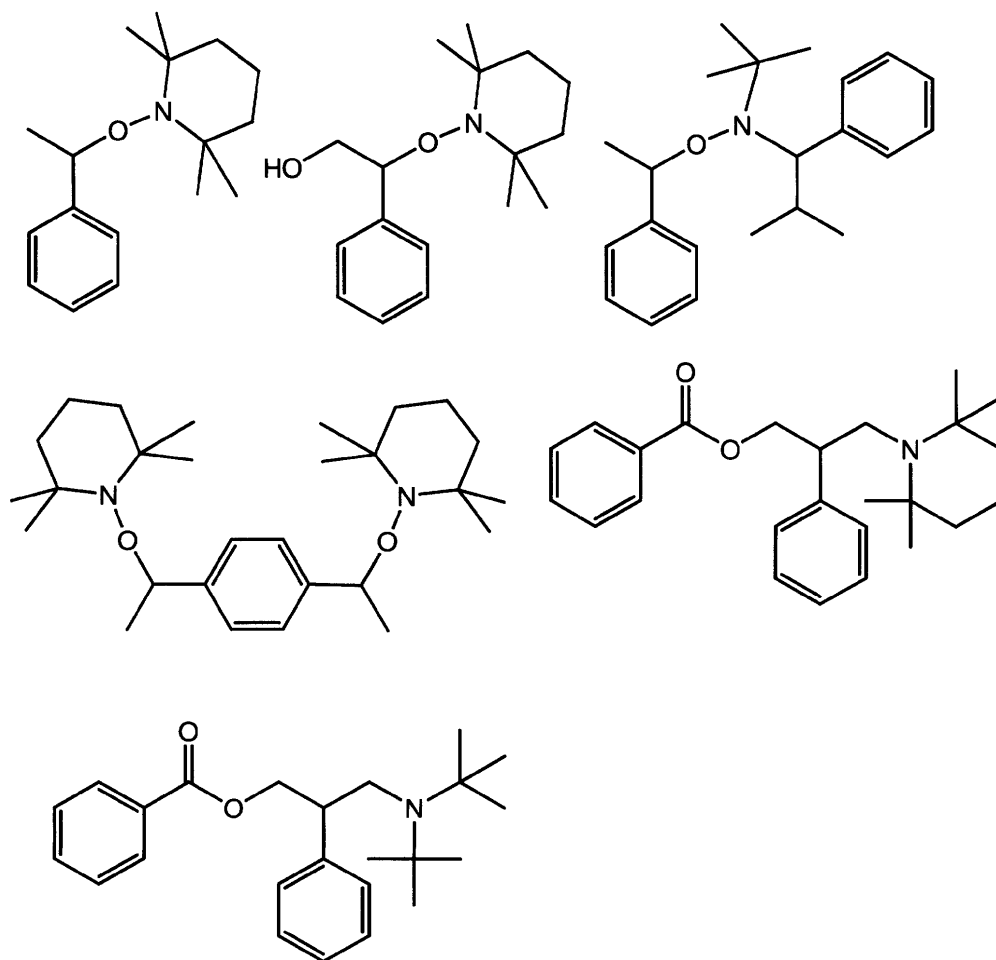
【0074】

アルコキシアミン類としては、ラジカル重合ハンドブック、107頁(1999年)エヌティエス社、J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 3904等の文献に記載されている化合物を例示することができ、特に、下記に示す化合物を好ましく例示することができる。

【0075】

【化21】

30



10

20

【 0 0 7 6 】

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、

▲ 1 ▼例えば、第一の単量体の転化率が 1 0 0 %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、

30

▲ 2 ▼第一の単量体の転化率が 1 0 0 %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を得る方法、

▲ 3 ▼第一の単量体の転化率が 1 0 0 %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。

【 0 0 7 7 】

重合方法は、特に制限されず、慣用の方法、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、又は乳化重合などが採用できるが、溶液重合が特に好ましい。溶液重合を行う場合、溶媒としては特に制限されず、慣用の溶媒、たとえば、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）、脂環族炭化水素類（シクロヘキサンなど）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、オクタンなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなど）、エーテル類（テトラヒドロフラン、ジオキサンなど）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、アミド類（N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミドなど）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシドなど）、アルコール類（メタノール、エタノールなど）、多価アルコール誘導体類（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなど）などを使用できる。このような溶媒は単独又は 2 種以上混合して使用できる。重合は、通常、真空又は窒素、アルゴ

40

50

ン等の不活性ガスの雰囲気下、温度 $0 \sim 200$ 、好ましくは $40 \sim 150$ 、常圧又は加圧下において行うことができる。

【0078】

リビングアニオン重合法においては、アルカリ金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤として、通常、真空又は窒素、アルゴン等の不活性ガスの雰囲気下、有機溶媒中において、
 $-100 \sim 50$ 、好ましくは $-100 \sim -20$ において行う事が出来る。アルカリ金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウム、セシウムなどを例示することができ、有機アルカリ金属としては、上記アルカリ金属のアルキル化物、アリル化物、アリール化物などを使用する事ができ、具体的には、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、エチルナトリウム、リチウムビフェニル、リチウムナフタレン、リチウムトリフェニル、ナトリウムナフタレン、 α -メチルスチレンジアニオン、1,1-ジフェニルヘキシルリチウム、1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウムなどをあげることができる。

10

【0079】

用いる有機溶媒としては、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、オクタンなど）、脂環族炭化水素類（シクロヘキサン、シクロペンタンなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなど）、エーテル類（テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなど）、アニソール、ヘキサメチルホスホルアミドなどのアニオン重合において通常使用される有機溶媒をあげることができる。また、共重合反応を制御することを目的として、公知の添加剤、例えば塩化リチウムなどの鉱酸のアルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩を用いてもよい。

20

【0080】

なお、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、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。

【0081】

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。

30

【0082】

3) 本発明の高分子電解質

本発明の高分子電解質は、先に述べた共重合体と電解質塩とを含有してなることを特徴とする。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もできる。

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での解離定数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、ホウフッ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。

40

【0083】

使用しうる電解質塩の具体例としては、例えば $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC(CH_3)(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiCH(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiCH_2(CF_3SO_2)$ 、 $LiC_2F_5SO_3$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)$ 、 $LiB(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 LiI 、 $LiBF_4$ 、 $LiSCN$ 、 $LiAsF_6$ 、 $NaCF_3SO_3$ 、 $NaPF_6$ 、 $NaClO_4$ 、 N

50

a I、NaBF₄、NaAsF₆、KCF₃SO₃、KPF₆、KI、LiCF₃CO₃、NaClO₃、NaSCN、KBF₄、KPF₆、Mg(ClO₄)₂、Mg(BF₄)₂等の公知のアルカリ金属塩を例示することができ、これら電解質塩は、単独又は2種以上混合して使用してもよく、中でもリチウム塩が好ましい。

【0084】

これら電解質塩の添加量は、共重合体中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。本発明の高分子電解質は、上記した共重合体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

10

【0085】

特に、前記の高分子固体電解質を、シート状、膜状、フィルム状等の形状に成形するのが好ましく、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。シート状等の高分子固体電解質を製造する手段として、ロールコーター法、カーテンコーター法、スピンコート法、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を成膜させ、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を得ることができる。

【0086】

20

本発明における高分子固体電解質は、ブロック鎖A、B、及びCを含む共重合体を含むことを特徴とする。該共重合体中、ブロック鎖Aは、式(I)で表される繰り返し単位を有することより、イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)であるといえ、ブロック鎖Bは、式(II)で表される繰り返し単位を含むことより、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)であるといえ、好ましい態様である式(III)で表される繰り返し単位を含むブロック鎖Cも、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)であるといえ、ブロック鎖を各ポリマーセグメントで表した場合には、該共重合体は、P2、P1、P2の順で配列しているポリマーであるといえる。

【0087】

本発明の高分子固体電解質は、イオン伝導性膜として機能し、該膜は、上記ポリマーセグメントイオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)とイオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)を含むポリマーを含む膜であって、膜中で、ミクロ相分離構造を形成し、P1からなるミクロドメインとP2からなるミクロドメインが存在することを特徴とする。

30

また、イオン伝導性膜中におけるミクロ相分離構造は、ネットワーク型ミクロ相分離構造であることが好ましい。この様な構造を有することで、イオン導電性及び、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。

【0088】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲は実施例に限定されるものではない。

40

【0089】

【実施例】

実施例1<ブロック鎖Aをポリ-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ブロック鎖Bをポリスチレンとする、B-A-B型多分岐高分子化合物を含む高分子固体電解質>

(1) ブロック鎖Aの合成

アルゴン雰囲気下において、トルエン89.40gにジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.05g(0.05mmol)、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、プレナーPME-1000、前記式(IV)においてm=23)22.35g(20.0mmol)を加えて均一に混合後、ジ-n-ブ

50

チルアミン 0.03 g (0.2 mmol)、2,2-ジクロロアセトフェノン 0.02 g (0.1 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22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55.0%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-PME1000-1と略す)を得た。得られたP-PME1000-1は、数平均分子量(M_n) = 122500の単峰性ポリマーであった。

【0090】

(2) B-A-B型多分岐高分子化合物の合成

アルゴン雰囲気下において、トルエン20.37 gに、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.01 g (0.01 mmol)、P-PME1000-1 6.13 g (0.05 mmol)、スチレン2.60 g (25 mmol)、n-オクタン0.57 g (5.0 mmol)を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.01 g (0.1 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22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26%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て、メトキシポリエチレングリコールをグラフト鎖とするポリ-(スチレン-b-PME-1000-b-スチレン)の構造を有する多分岐高分子化合物を得た。得られた多分岐高分子化合物は、ブロック鎖Aとブロック鎖Bとの比率がA/B = 2.06/1(重合度比)、 M_n = 135000の単峰性ポリマーであった。また、得られた多分岐高分子化合物をアセトンに溶解して成膜したフィルムの断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、ネットワーク型のミクロ相分離構造を有することがわかった。

【0091】

(3) 高分子固体電解質膜の作成、及び物性評価

アルゴン雰囲気下において、上記の操作で得られた多分岐高分子化合物1 gをアセトン25 mlに溶解させ、得られた溶液に電解質塩としてLiClO₄ 0.09 gを加えて均一に溶解させた後、テフロン(登録商標)板上に流延し、室温で24時間放置した後、60 で24時間減圧乾燥して均一な固体電解質膜を得た(膜厚140 μm)。アルゴン雰囲気下において、この膜を白金板に挟み、周波数5 Hz ~ 10 MHzのインピーダンスアナライザー(Solartron-1260型)を用いて複素インピーダンス解析によりイオン伝導度を測定した。その結果、イオン伝導度は、23 で $3.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

また、得られた高分子固体電解質の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察を行った。その結果を図1及び図2(図1の拡大図)に示す。図1及び図2より、膜構造はネットワーク型ミクロ相分離構造であることがわかった。

【0092】

実施例2<ブロック鎖Aをポリ-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ブロック鎖Bをポリスチレンとする、B-A-B型多分岐高分子化合物を含む高分子固体電解質>

(1) ブロック鎖Aの合成

アルゴン雰囲気下において、トルエン115.80 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0.10 g (0.1 mmol)、ブレンマーPME-1000:28.95 g (26.0 mmol)を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.05 g (0.4 mmol)、2,2-ジクロロアセトフェノン0.04 g (0.2 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48時間後に、反応溶液を0 に冷却することにより、重合反応を停止させた。重合転化率は50%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-PME1000-2と略す)を得た。得られたP-PME1000は、数平

均分子量 (M_n) = 70000 (重合度 63) の単峰性ポリマーであった。

【0093】

(2) B-A-B型多分岐高分子化合物の合成

アルゴン雰囲気下において、トルエン 32.62 g にクロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム 0.02 g (0.02 mmol)、P-PME1000-2 7.00 g (0.10 mmol)、スチレン 6.98 g (67 mmol) 及び n-オクタン 0.57 g (5.0 mmol) を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン 0.03 g (0.2 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45時間後に、反応溶液を0 に冷却することにより、重合反応を停止させた。スチレンの重合転化率は57%であった。ついで、反応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、溶媒を減圧下に留去して、メトキシポリエチレングリコールをグラフト鎖とするポリ-(スチレン-b-PME1000-b-スチレン)の構造を有する多分岐高分子化合物を得た。得られた多分岐高分子化合物は、ブロック鎖Aとブロック鎖Bとの比率が、 $A/B = 1/6$ (重合度比)、 $M_n = 108000$ の単峰性ポリマーであった。

10

【0094】

(3) 高分子固体電解質膜の作成、及び物性評価

$LiClO_4$ を 0.07 g 用いる以外、実施例1と同様の方法で均一な固体電解質膜を作成し、イオン伝導度を測定した。その結果、イオン伝導度は、23 で $5 \times 10^{-5} S/cm$ であった。また、成膜したフィルムの透過型電子顕微鏡観察を行った結果、実施例1で得られた高分子固体電解質と同様のネットワーク型ミクロ相分離構造が観察された。

20

【0095】

実施例3<ブロック鎖Aをポリ-メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ブロック鎖Bをポリ-スチレンとするB-A-B型多分岐高分子化合物を含む高分子固体電解質>

(1) ブロック鎖Aの合成

アルゴン雰囲気下において、トルエン 69.53 g に、塩化銅[1] 0.05 g (0.5 mmol)、ピピリジン 0.16 g (1.0 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PME-400、前記式(IV))において $m = 9$) 29.80 g (60 mmol) を加えて均一に混合後、2,2-ジクロロアセトフェノン 0.09 g (0.5 mmol) を加え、攪拌下、80 で重合反応を開始させた。重合反応を開始して40時間経過後に、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。重合転化率は90%であった。反応液にTHF 500 ml、過剰の硫酸マグネシウムを加え、濾過後、濾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。ついで、溶媒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-PME400と略す)を得た。得られたP-PME400は、 $M_n = 55000$ (重合度 110) の単峰性ポリマーであった。

30

【0096】

(2) B-A-B型多分岐高分子化合物の合成

アルゴン雰囲気下において、トルエン 14.58 g に、塩化銅[1] 0.01 g (0.1 mmol)、ピピリジン 0.03 g (0.2 mmol)、P-PME400:5.00 g (0.09 mmol)、スチレン 1.25 g (12 mmol)、n-オクタン 0.11 g (1.0 mmol) を加えて均一に混合後、攪拌下、100 に加温することにより重合反応を開始させた。重合反応を開始して25時間後に、反応溶液を0 に冷却することにより、重合反応を停止させた。スチレンの重合転化率は70%であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体を除去した後、溶媒を減圧下に留去して、メトキシポリエチレングリコールをグラフト鎖とするポリ-(スチレン-b-PME400-b-スチレン)の構造を有する多分岐高分子化合物を得た。得られた多分岐高分子化合物は、ブロック鎖Aとブロック鎖Bとの比率が $A/B = 1.2/1$ (重合度比)、 $M_n = 65000$ の単峰性ポリマーであった。

40

50

【 0 0 9 7 】

(3) 高分子固体電解質膜の作成、及び物性評価

LiClO_4 を 0.08 g 用いる以外、実施例 1 と同様の方法でイオン伝導度を測定した。その結果、イオン伝導度は、23 で $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、成膜したフィルムの透過型電子顕微鏡観察を行った結果、実施例 1 で得られた高分子固体電解質と同様のネットワーク型ミクロ相分離構造が観察された。

【 0 0 9 8 】

実施例 4 < ブロック鎖 A をポリ - メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、ブロック鎖 B をポリスチレン、ブロック鎖 C をアクリル酸イソボルニルとする、B - A - C 型多分岐高分子化合物を含む高分子固体電解質 >

(1) ブロック鎖 B 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 48 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 0.02 g (0.02 ミリモル)、スチレン 20.8 g (200 ミリモル)、n - オクタン 0.57 g (5 ミリモル) を加えて均一に混合後、アルミニウムイソプロポキシド 0.08 g (0.4 ミリモル)、2 - プロモイソブチレート 0.08 g (0.4 ミリモル) を加えて均一に混合後、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 50 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。スチレンの転化率は 50 % であった。ついで、重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマーなどを除去した後、揮発分を減圧下に留去してポリスチレンを得た。得られたポリスチレンは、 $M_n = 25000$ の単峰性ポリマーであった。

【 0 0 9 9 】

(2) B - A 型多分岐高分子化合物の合成

アルゴン雰囲気下において、トルエン 68 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 0.02 g (0.02 ミリモル)、(1) で得られたポリスチレン 2.5 g (0.1 ミリモル)、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート (日本油脂 (株) 製、ブレンマー AME - 400、前記式 (VI) において $m = 9$) 27.1 g (55 ミリモル) を加えて均一に混合後、ジ - n - プチルアミン 0.03 g (0.2 ミリモル) を加え、80 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 35 時間経過後に、反応系を 0 に冷却することにより共重合反応を停止させた。AME - 400 の転化率は 60 % であった。ついで、重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマーなどを除去した後、揮発分を減圧下に留去して、メトキシポリエチレングリコールをグラフト鎖とするポリ (スチレン - b - AME - 400) の構造を有する多分岐高分子化合物を得た。得られた多分岐高分子化合物は、 $M_n = 178,000$ の単峰性ポリマーであった。

【 0 1 0 0 】

(3) B - A - C 型多分岐高分子化合物の合成

アルゴン雰囲気下において、トルエン 47 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 0.02 g (0.02 ミリモル)、(2) で得られたポリ (スチレン - b - AME - 400) 17.8 g (0.1 ミリモル)、アクリル酸イソボルニル 3.7 g (18 ミリモル) 及び n - オクタン 0.57 g (5 ミリモル) を加えて均一に混合後、ジ - n - プチルアミン 0.03 g (0.2 ミリモル) を加え、攪拌下、80 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 20 時間経過後に、反応系を 0 に冷却することにより共重合反応を停止させた。アクリル酸メチルの転化率は 30 % であった。ついで、重合液のカラム精製を行って金属錯体、未反応モノマーなどを除去した後、揮発分を減圧下に留去して、メトキシポリエチレングリコールをグラフト鎖とするポリ (スチレン - b - AME - 400 - b - アクリル酸イソボルニル) の構造を有する多分岐高分子化合物を得た。得られた多分岐高分子化合物は、ブロック鎖 A とブロック鎖 B とブロック鎖 C との比率が、 $A / (B + C) = 1.1 / 1$ (重合度比)、 $M_n = 189,000$ の単峰性ポリマーであった。

【 0 1 0 1 】

(4) 高分子固体電解質膜の作製、及び物性評価

LiClO_4 を 0 . 0 8 g 用いる以外、実施例 1 と同様の方法で均一な固体電解質膜を作製し、イオン伝導度を測定した。その結果、イオン伝導度は、23 で $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、成膜したフィルムの TEM 観察を行った結果、実施例 1 で得られた高分子固体電解質と同様のネットワーク型ミクロ相分離構造が観察された。

【 0 1 0 2 】

実施例 5

実施例 1 で調製した B - A - B 型多分岐高分子化合物を用い、 LiClO_4 を表 1 に示すエチレンオキサイド単位 1 モルに対するモル比 (Li 塩の欄) で添加して実施例 1 と同様に高分子固体電解質を調製し、各温度における導電率 (イオン伝導度) を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を表 1 にまとめて示す。

【 0 1 0 3 】

【表 1】

Li 塩	導電率 (S/cm)					
	10 °C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
0.03	7.2E-05	2.0E-04	3.2E-04	4.4E-04	5.4E-04	7.0E-04
0.05	9.2E-05	3.0E-04	4.6E-04	5.6E-04	6.3E-04	8.5E-04
0.08	2.1E-05	6.0E-05	1.8E-04	3.0E-04	4.8E-04	5.5E-04

【 0 1 0 4 】

比較例 1 < ブロック鎖 A を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、ブロック鎖 B をポリスチレンとする A - B - A 型多分岐高分子化合物を含む高分子固体電解質 >

アルゴン雰囲気下において、 α - メチルスチレンテトラマーナトリウム 0 . 1 5 mmol を含むテトラヒドロフラン溶液 2 0 0 ml に、- 7 8 °C において攪拌下にスチレン 2 . 0 5 g (1 9 . 2 mmol) を添加して 1 時間重合反応を行った。反応系から重合液を少量採取し、ガスクロマトグラフィ分析を行ったところ重合は完結しており、又、GPC 分析の結果生成したポリマーは $M_n = 13000$ の単峰性ポリマーであった。ついで、反応系の温度を - 4 0 °C に上げ、反応系ヘジフェニルエチレン 0 . 3 1 mmol を加えた後、PME - 4 0 0 ; 1 8 . 1 0 g (3 6 . 5 mmol) を滴下し、2 時間共重合反応を継続した後、メタノールを加えて反応を停止した。反応系から重合液を少量採取し、GC 分析を行ったところ共重合は完結しており、また、GPC 分析の結果生成したコポリマーは $M_n = 13000$ の単峰性ポリマーであった。ついで、反応液からテトラヒドロフランを減圧下に除去してメトキシポリエチレングリコールをグラフト鎖とするポリ - (PME 4 0 0 - b - スチレン - b - PME 4 0 0) の構造を有する多分岐高分子化合物を得た。この多分岐高分子化合物は、実施例 1 における多分岐高分子化合物とほぼ同一の組成、分子量を有するものであるが、スチレンセグメントによる擬似架橋効果が発現しないため室温付近において高粘度の液体であり、成膜、イオン伝導度測定は不可能であった。

【 0 1 0 5 】

比較例 2 < ブロック鎖 A をポリ - メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ブロック鎖 B をポリ - メタクリル酸メチルとする B - A - B 型多分岐高分子化合物を含む高分子固体電解質 >

アルゴン雰囲気下において、トルエン 3 2 . 6 9 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 . 0 5 g (0 . 0 5 mmol) 、実施例 2 で得られた P - PME 1 0 0 0 ; 7 . 0 0 g (0 . 1 0 mmol) 、メタクリル酸メチル (MMA と略す) 7 . 0 1 g (7 0 mmol) 、n - オクタン 0 . 5 7 g (5 . 0 mmol) を加えて均一に混合後、ジ - n - ブチルアミン 0 . 0 3 g (0 . 2 mmol) を加え、攪拌下、8 0 °C に加熱して重合反応を開始させた。重合反応を開始して 2 0 時間後に、反応溶液を 0 °C に冷却することにより、重合反応を停止させた。MMA の重合率は 5 5 % であった。ついで、反応

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、溶媒を減圧下に留去して、メトキシポリエチレングリコールをグラフト鎖とするポリ - (MMA - b - P M E 1 0 0 0 - b - M M A) の構造を有する多分岐高分子化合物を得た。得られた多分岐高分子化合物は、ブロック鎖 A とブロック鎖 B との比率が、 $A / B = 1 / 6$ (重合度比)、 $M_n = 107000$ の単峰性ポリマーであった。また、得られた多分岐高分子化合物をアセトンに溶解して成膜したフィルムの断面の透過型電子顕微鏡観察を行った結果、ミクロ相分離構造は観察されず均一構造であった。さらに実施例 1 におけると同様の方法でイオン伝導度を測定した所、 23 で $2 \times 10^{-6} S / cm$ であった。

【 0 1 0 6 】

【発明の効果】

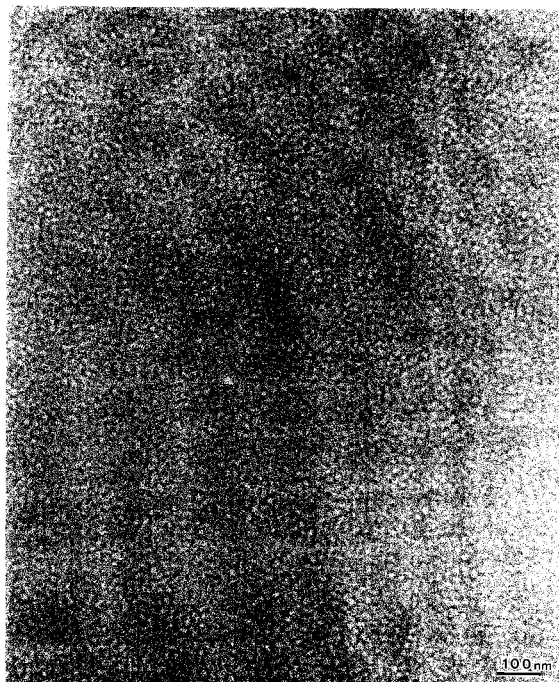
ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートからなるイオン伝導性セグメントに、スチレン等のイオン伝導性を有さないセグメントを隣接させることにより、ネットワーク型ミクロ相分離構造を発現させた本発明の高分子固体電解質は、実用レベルの熱的特性、物理的特性及びイオン伝導度を有することから、リチウム電池などの電気化学素子に使用される固体電解質材料として有用であり、素子を小型化や軽量化することができことから、産業上の利用価値は高いといえる。

【図面の簡単な説明】

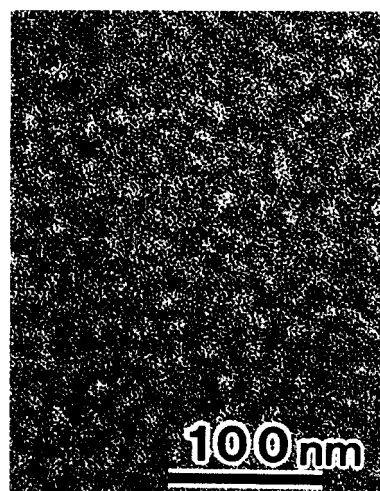
【図 1】本発明の B - A - B 型多分岐高分子化合物を含む電解質膜の断面の透過型電子顕微鏡写真を示す。

【図 2】図 1 の拡大図を示す。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 村本 博雄

千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内

(72)発明者 新谷 武士

千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特開平 1 1 - 2 4 0 9 9 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F293/00,

C08L53/00-53/02,

H01M10/40