

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-13093  
(P2009-13093A)

(43) 公開日 平成21年1月22日(2009.1.22)

(51) Int.Cl.

C07D 233/02

(2006.01)

H01M 4/60

F 1

C07D 233/02

H01M 4/60

テーマコード(参考)

5H050

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願2007-175052 (P2007-175052)

(22) 出願日

平成19年7月3日 (2007.7.3)

(71) 出願人 000195661

住友精化株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

(72) 発明者 金原 英治

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内

(72) 発明者 藤本 信貴

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内

(72) 発明者 坂田 淳

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内

(72) 発明者 吉田 勝彦

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1  
住友精化株式会社内

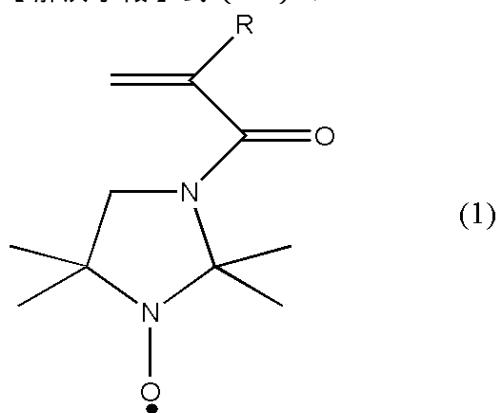
F ターム(参考) 5H050 AA08 BA17 CA19 CB19 HA02

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリロイルイミダゾリジンニトロキシド化合物およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 二次電池の電極活物質として有用な、高いラジカル濃度を有する(メタ)アクリルアミド系重合体を製造するための単量体原料およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 式(1) :



10

(式中、Rは、水素原子またはメチル基を示す。)で表される(メタ)アクリロイルイミダゾリジンニトロキシド化合物、および、(メタ)アクリロイルイミダゾリジン化合物を酸化剤によりニトロキシド化することを特徴とする化合物の製造方法。

【選択図】なし

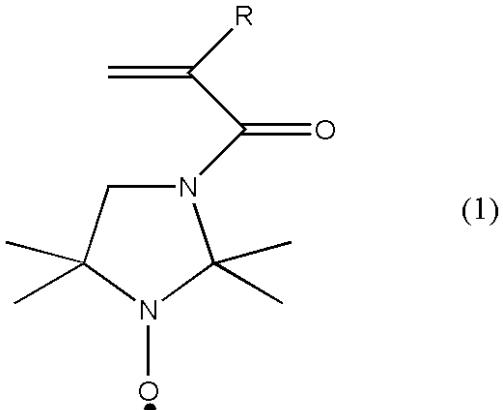
20

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式(1)：

## 【化1】



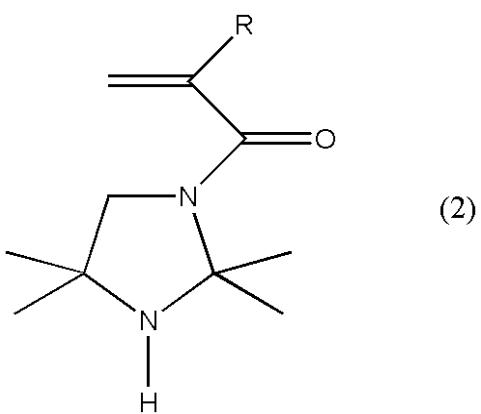
10

(式中、Rは、水素原子またはメチル基を示す。)で表される(メタ)アクリロイルイミダゾリジンニトロキシド化合物。

## 【請求項 2】

式(2)：

## 【化2】

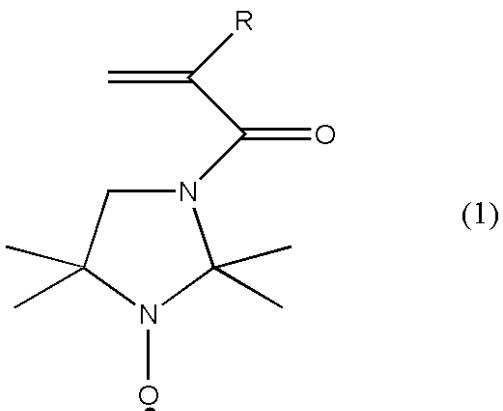


20

30

(式中、Rは、水素原子またはメチル基を示す。)で表される(メタ)アクリロイルイミダゾリジン化合物を酸化剤によりニトロキシド化することを特徴とする式(1)：

## 【化3】



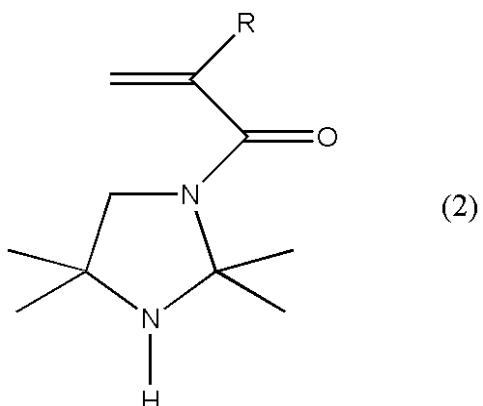
40

(式中、Rは、式(2)におけるRと同じ基を示す。)で表される(メタ)アクリロイルイミダゾリジンニトロキシド化合物の製造方法。

## 【請求項 3】

式(2)：

## 【化4】



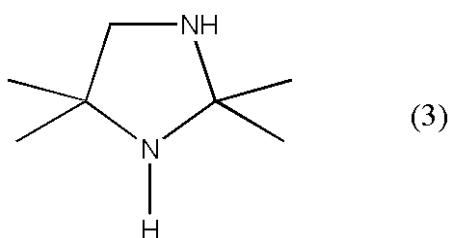
10

(式中、Rは、水素原子またはメチル基を示す。)で表される(メタ)アクリロイルイミダゾリジン化合物。

## 【請求項4】

式(3)：

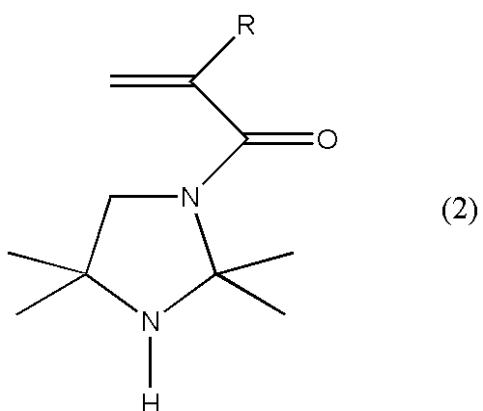
## 【化5】



20

で表される2,2,5,5-テトラメチルイミダゾリジンと(メタ)アクリル酸ハライドとを反応させることを特徴とする、式(2)：

## 【化6】



30

(式中、Rは、水素原子またはメチル基を示す。)で表される(メタ)アクリロイルイミダゾリジン化合物の製造方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、(メタ)アクリロイルイミダゾリジンニトロキシド化合物およびその製造方法に関する。更に詳しくは、二次電池の電極材料として用いられる(メタ)アクリルアミド系重合体の製造原料に用いられる(メタ)アクリロイルイミダゾリジンニトロキシド化合物およびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ノート型パソコンや携帯電話等の急速な市場拡大に伴い、これらに用いられるエネルギー

50

－密度の高い小型大容量二次電池への要求が高まっている。この要求に応えるために、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンを荷電担体としてその電荷授受に伴う電気化学反応を利用した二次電池が開発されている。中でもリチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高く、安定性に優れた大容量二次電池として種々の電子機器に利用されている。このようなリチウムイオン二次電池は、一般に、活物質として正極にリチウム含有遷移金属酸化物を、負極に炭素を用いたものであり、これら活物質へのリチウムイオンの挿入、脱離反応を利用して充放電を行っている。

## 【0003】

近年、より大容量化を目的に、電極反応に直接寄与する電極活物質としてラジカル化合物を利用した二次電池が提案されている（特許文献1参照）。そしてラジカル化合物としては、例えば、ポリ（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノキシメタクリレート）、ポリ（2,2,5,5-テトラメチル-2-ピロリジノキシメタクリレート）およびポリ（2,2,5,5-テトラメチル-2-ピロリノキシメタクリレート）等の、高分子の側鎖に安定なラジカルを有する化合物が提案されている。これらラジカル化合物のうち、例えば、最も高いラジカル濃度を有するポリ（2,2,5,5-テトラメチル-2-ピロリノキシメタクリレート）のラジカル濃度（計算値）は $2.69 \times 10^{21} \text{ radicals}/\text{g}$ である。

10

## 【0004】

その他、高いラジカル濃度を有するラジカル化合物として、スピロ環状ニトロキシド構造を有する高分子化合物が提案されている（特許文献2参照）。当該高分子化合物のうち、最も高いラジカル濃度を有するポリ（2,2,8,8,10,10-ヘキサメチル-1,9-ジアザスピロ[5,5]-ウンデカンアクリレートオキシラジカル）のラジカル濃度（計算値）は、 $3.56 \times 10^{21} \text{ radicals}/\text{g}$ であり、特許文献2には、この高分子化合物のラジカル濃度（実測値）は、 $3.58 \times 10^{21} \text{ radicals}/\text{g}$ であると記載されている。

20

## 【0005】

前記ラジカル濃度は、エネルギー密度が高く大容量である二次電池を実現する上で重要な指標の一つであることから、高いラジカル濃度を有し、電極活物質として用いることができる種々のラジカル化合物やそれらの製造方法の提案が待ち望まれている。

30

## 【0006】

【特許文献1】特開2002-304996号公報

【特許文献2】特開2006-45310号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明は、二次電池の電極材料として有用なラジカル化合物として、高いラジカル濃度を有する（メタ）アクリルアミド系重合体を製造するための単量体原料およびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明は、以下に示すとおりの、（メタ）アクリロイルイミダゾリジンニトロキシド化合物およびその製造方法に関する。

40

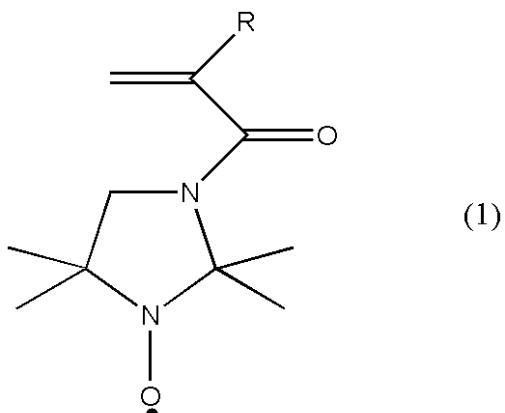
## 【0009】

項1.

式（1）：

## 【0010】

【化1】



10

【0011】

(式中、Rは、水素原子またはメチル基を示す。)で表される(メタ)アクリロイルイミダゾリジンニトロキシド化合物。

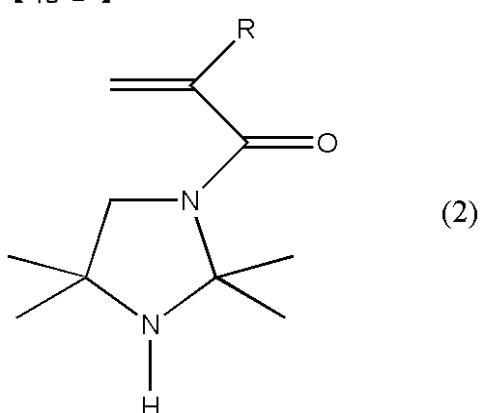
【0012】

項2.

式(2)：

【0013】

【化2】



20

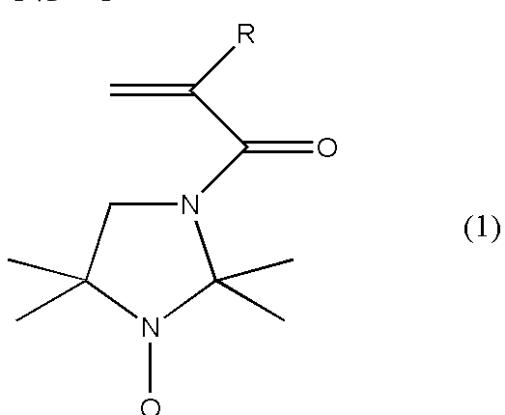
30

【0014】

(式中、Rは、水素原子またはメチル基を示す。)で表される(メタ)アクリロイルイミダゾリジン化合物を酸化剤によりニトロキシド化することを特徴とする式(1)：

【0015】

【化3】



40

【0016】

(式中、Rは、式(2)におけるRと同じ基を示す。)で表される(メタ)アクリロイルイミダゾリジンニトロキシド化合物の製造方法。

50

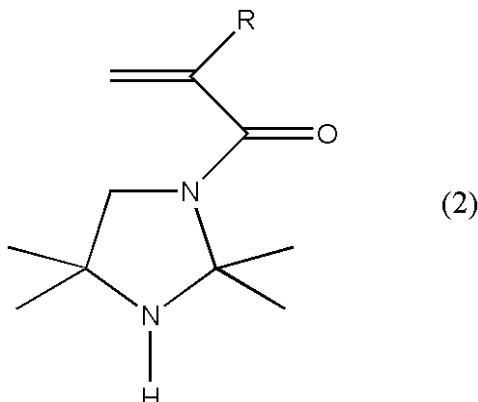
【0017】

項3.

式(2):

【0018】

【化4】



10

【0019】

(式中、Rは、水素原子またはメチル基を示す。)で表される(メタ)アクリロイルイミダゾリジン化合物。

【0020】

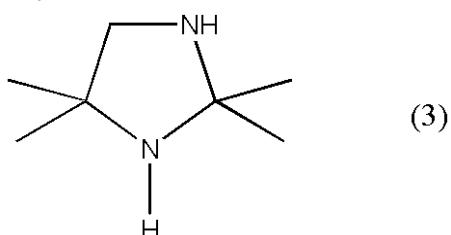
20

項4.

式(3):

【0021】

【化5】



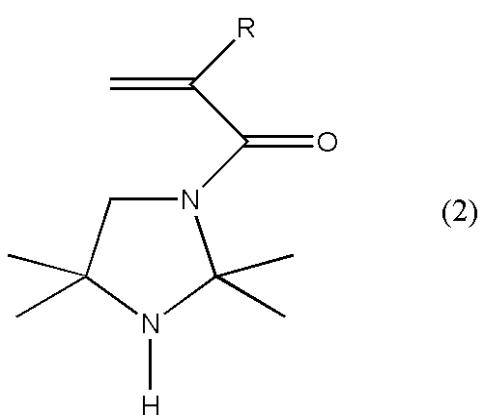
30

【0022】

で表される2,2,5,5-テトラメチルイミダゾリジンと(メタ)アクリル酸ハライドとを反応させることを特徴とする、式(2):

【0023】

【化6】



40

【0024】

(式中、Rは、水素原子またはメチル基を示す。)で表される(メタ)アクリロイルイミダゾリジン化合物の製造方法。

50

## 【0025】

以下、本発明を詳細に説明する。

## 【0026】

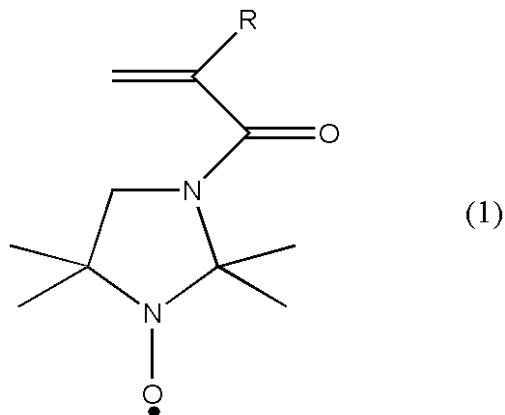
なお、本発明においては、「アクリロイル」および「メタクリロイル」を「(メタ)アクリロイル」といい、「アクリル」および「メタクリル」を「(メタ)アクリル」という。

## 【0027】

本発明に係る(メタ)アクリロイルイミダゾリジンニトロキシド化合物は、下記式(1)で表される新規化合物である。

## 【0028】

## 【化7】



10

20

## 【0029】

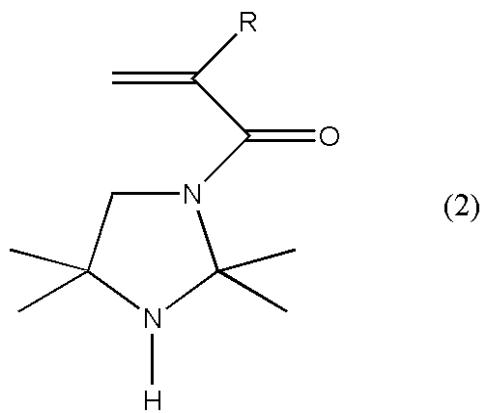
式(1)中、Rは、水素原子またはメチル基を示す。

## 【0030】

式(1)で表される(メタ)アクリロイルイミダゾリジンニトロキシド化合物は、例えば、下記式(2)で表される(メタ)アクリロイルイミダゾリジン化合物をニトロキシド化することにより製造することができる。

## 【0031】

## 【化8】



30

40

## 【0032】

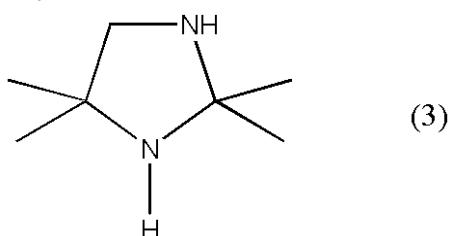
式(2)中、Rは、式(1)におけるRと同じ基を示す。

## 【0033】

前記(メタ)アクリロイルイミダゾリジン化合物は、例えば、下記式(3)で表される2,2,5,5-テトラメチルイミダゾリジンと(メタ)アクリル酸ハライドとを反応させることにより製造することができる。

## 【0034】

## 【化9】

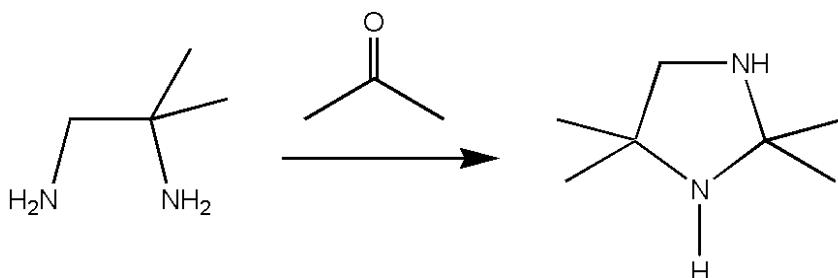


## 【0035】

2,2,5,5-テトラメチルイミダゾリジンは、例えば、下式に示すように、1,2-ジアミノ-2-メチルプロパンとアセトンとを、p-トルエンスルホン酸-水和物の存在下、ベンゼンやキシレン等の有機溶媒中で反応させる公知の方法 (J. Am. Chem. Soc., 934 (1978)) により得ることができる。10

## 【0036】

## 【化10】



10

20

30

40

## 【0037】

2,2,5,5-テトラメチルイミダゾリジンとの反応に用いられる(メタ)アクリル酸ハライドとしては、例えば、(メタ)アクリル酸フルオライド、(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アクリル酸プロマイドおよび(メタ)アクリル酸ヨーダイド等が挙げられる。これらの中でも、安価であることから(メタ)アクリル酸クロライドが好適に用いられる。

## 【0038】

(メタ)アクリル酸ハライドの使用割合は、2,2,5,5-テトラメチルイミダゾリジン1モルに対して0.8~2.0モルの割合であることが好ましく、0.9~1.2モルの割合であることがより好ましい。(メタ)アクリル酸ハライドの使用割合が0.8モル未満の場合、反応が進行しにくくなるおそれがある。また、(メタ)アクリル酸ハライドの使用割合が2.0モルを超える場合、使用量に見合う効果がなく経済的でなくなるおそれがある。

## 【0039】

2,2,5,5-テトラメチルイミダゾリジンと(メタ)アクリル酸ハライドとの反応に用いられる溶媒としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭素類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等の脂肪族ニトリル類；ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらの中でも、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類が好適に用いられる。

## 【0040】

溶媒の使用量は、反応を円滑に進行させる観点および使用量に見合うだけの効果を得る観点から、2,2,5,5-テトラメチルイミダゾリジン100重量部に対して50~500重量部であることが好ましく、100~300重量部であることがより好ましい。

## 【0041】

50

また、反応をより円滑に進行させることを目的として、塩基を加えてもよい。塩基としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミンおよびトリフェニルアミン等のアミン化合物等が挙げられる。これら塩基は、1種単独で使用してもよいし、あるいは2種以上を併用してもよい。塩基の使用割合は、2, 2, 5, 5-テトラメチルイミダゾリジン1モルに対して1.5モル以下の割合であることが好ましく、0.8~1.2モルの割合であることがより好ましい。

【0042】

前記反応の操作方法としては、例えば、先に所定量の2, 2, 5, 5-テトラメチルイミダゾリジン、溶媒および必要に応じて塩基を混合した後、攪拌下に(メタ)アクリル酸ハライドを滴下しながら反応させる方法等が挙げられる。この方法によると、容易に収率よく反応させることができる。

10

【0043】

反応温度としては、0~100が好ましく、20~80がより好ましい。反応時間としては、特に制限はないが、通常、1~20時間であり、好ましくは5~10時間である。

【0044】

かくして得られた(メタ)アクリロイルイミダゾリジン化合物は、ろ過や濃縮等により容易に単離することができる。

【0045】

本発明に係る(メタ)アクリロイルイミダゾリジンニトロキシド化合物は、例えば、上記のようにして得られた(メタ)アクリロイルイミダゾリジン化合物をニトロキシド化することにより製造することができる。

20

【0046】

ニトロキシド化する方法としては特に限定されず、例えば、立体障害を有する第2級アミンを、酸化剤を用いて対応するニトロキシド遊離基を有する化合物へ酸化する公知の方法等を挙げることができる。

【0047】

ニトロキシド化に使用する酸化剤としては、例えば、過酸化水素、過ギ酸、過酢酸、過安息香酸および過フタル酸等の過酸化物やこれらのハロゲン化物、酸化銀、四酢酸鉛、ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウムおよび過マンガン酸カリウム等の酸化物、並びに空気等が挙げられる。これらの中でも、過酸化水素および過安息香酸が好ましく用いられる。

30

【0048】

酸化剤の使用割合は、反応を円滑に進行させる観点および使用量に見合うだけの効果を得る観点から、(メタ)アクリロイルイミダゾリジン化合物1モルに対して1~50モルの割合であることが好ましく、1.5~30モルの割合であることがより好ましい。

【0049】

ニトロキシド化に使用する不活性溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等の脂肪族ニトリル類；ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル類；メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール等のアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、および水等が挙げられる。これらの中でも、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類およびメタノール、エタノール、tert-ブタノール等のアルコール類が好適に用いられる。

40

【0050】

不活性溶媒の使用量は、反応を円滑に進行させる観点から、(メタ)アクリロイルイミダゾリジン化合物100重量部に対して、300~5000重量部であることが好ましく、500~4000重量部であることがより好ましい。

【0051】

また、前記ニトロキシド化反応において、必要に応じて触媒を使用することができる。

50

触媒としては、通常のニトロキシ化反応に使用されている触媒を挙げることができる。ニトロキシ化反応に用いられる触媒の具体例としては、タングステンおよびモリブデン等の18族型元素周期律表第6族から選ばれる金属元素を含む化合物であって、例えば、タングステン酸、リンタングステン酸、パラタングステン酸並びにこれらのアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）およびアンモニウム塩や酸化タングステン、タングステンカルボニル等のタングステン化合物；モリブデン酸、リンモリブデン酸、パラモリブデン酸並びにこれらのアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）およびアンモニウム塩や酸化モリブデン、モリブデンカルボニル等のモリブデン化合物等が挙げられ、さらに具体的には、パラタングステン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウム、リンタングステン酸、モリブデン酸ナトリウム、三酸化モリブデンおよびモリブデンヘキサカルボニル等が挙げられる。

10

## 【0052】

触媒の使用割合は、反応を円滑に進行させる観点および使用量に見合うだけの効果を得る観点から、（メタ）アクリロイルイミダゾリジン化合物1モルに対して0.0001～0.15モルの割合であることが好ましく、0.001～0.1モルの割合であることがより好ましい。

## 【0053】

ニトロキシ化の反応温度としては、0～100が好ましく、20～80がより好ましい。

## 【0054】

ニトロキシ化の操作方法としては、例えば、先に所定量の（メタ）アクリロイルイミダゾリジン化合物、不活性溶媒および必要に応じて触媒を混合した後、攪拌下に酸化剤を添加しながら反応させる方法等が挙げられる。この方法によると、容易に収率よく反応させることができる。この方法において、酸化剤を添加しながら反応させる時間は、特に制限はないが、通常、1～10時間、好ましくは3～6時間である。さらに、通常、酸化剤の添加終了後、前記温度に1～10時間保持して反応を完結させる。

20

## 【0055】

かくして得られた（メタ）アクリロイルイミダゾリジンニトロキシ化化合物は、必要に応じてろ過や遠心分離により不要物を除去した後、濃縮、乾燥することにより単離することができる。なお、前記ニトロキシ化反応において、（メタ）アクリロイルイミダゾリジン化合物は必ずしも不活性溶媒に溶解させる必要はなく、例えば膨潤した状態であっても、前記ニトロキシ化反応は容易に進行する。

30

## 【0056】

なお、前記式（1）で表される（メタ）アクリロイルイミダゾリジンニトロキシ化化合物を得るためのニトロキシ化の反応率は、通常、90%以上であり、当該反応率は、NMR法を用いて反応生成物に残留するイミノ基を定量する方法等により算出することができる。

## 【0057】

本発明に係る（メタ）アクリロイルイミダゾリジンニトロキシ化化合物の製造方法において、前記式（3）で表される2,2,5,5-テトラメチルイミダゾリジンと（メタ）アクリル酸ハライドとを反応させて前記式（2）で表される（メタ）アクリロイルイミダゾリジン化合物を得て、これを単離および精製することなく当該反応液のままで酸化剤と反応させることによりニトロキシ化して（メタ）アクリロイルイミダゾリジンニトロキシ化化合物を製造することができる。この方法によると、極めて効率的に（メタ）アクリロイルイミダゾリジンニトロキシ化化合物を製造することができる。

40

## 【0058】

本発明に係る（メタ）アクリロイルイミダゾリジンニトロキシ化化合物は、二次電池の電極活物質として有用な、高いラジカル濃度を有する（メタ）アクリルアミド系重合体を製造するための単量体原料として用いることができる。

## 【0059】

50

(メタ)アクリルアミド系重合体を製造する方法としては、例えば、前記(メタ)アクリロイルイミダゾリジンニトロキシド化合物をトルエンやn-ヘキサン等の溶媒に溶解し、窒素ガスにより系内を脱酸素した後、攪拌しながら重合開始剤を添加する方法等を挙げることができる。また、このようにして得られた(メタ)アクリルアミド系重合体は、これを金属等の集電体と結着させることにより、二次電池の電極として使用することができる。

【発明の効果】

【0060】

本発明によると、二次電池の電極活物質として有用な、高いラジカル濃度を有する(メタ)アクリルアミド系重合体を製造するための単量体原料およびその製造方法を提供することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0061】

以下に、実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

【0062】

実施例1

攪拌機、温度計および還流冷却管を備えた300mL容の4つ口フラスコに、アセトン72.5g(1.25モル)、1,2-ジアミノ-2-メチルプロパン4.4g(50ミリモル)およびベンゼン60mLを仕込み、均一溶液を得た。次いで、p-トルエンスルホン酸-水和物15mgを加え、70~80℃にて24時間還流させた後、溶剤を除去することにより2,2,5,5-テトラメチルイミダゾリジン3.7gを得た(収率60%)。得られた2,2,5,5-テトラメチルイミダゾリジンは質量分析による分子量が128であったことから同定できた。

20

【0063】

得られた2,2,5,5-テトラメチルイミダゾリジン1.2g(9ミリモル)と共に、ジエチルエーテル30mLおよびトリエチルアミン1.0g(10ミリモル)を攪拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えた100mL容の4つ口フラスコに仕込み、窒素ガスを通じて反応系内の酸素を除去した後、攪拌下、5~10℃に保ちながらメタクリル酸クロライド1.1g(10ミリモル)を3時間かけて滴下した。引き続き、8時間25℃に保持した後、反応液をろ過し、ろ液を25℃にて減圧濃縮した後、濃縮物をクロロホルム-メタノール混合液(容積比5/1)50mLに溶解した。この溶液を、シリカゲル(関東化学株式会社製、シリカゲル60-63-210μm)300mLをクロロホルム-メタノール混合液(容積比5/1)1.2Lに懸濁して充填した1Lカラムに通液して精製した。目的物画分を採取し、25℃で恒量になるまで減圧乾燥することにより、式(2)におけるRがメチル基であるメタクリロイルイミダゾリジン化合物1.6g(収率88%)を得た。得られたメタクリロイルイミダゾリジン化合物は、大気圧イオン化法により質量分析したところ、分子量が196であり、H-NMR(CDCl<sub>3</sub>)を測定したところ、1.1、1.3、1.9、2.3、5.5、6.1ppmにピークが認められたことから同定できた。

30

【0064】

実施例2

攪拌機、窒素ガス導入管、温度計および還流冷却管を備えた100mL容の4つ口フラスコに、実施例1で得られたメタクリロイルイミダゾリジン化合物1.0g(5ミリモル)およびメタノール30mLを仕込み、窒素ガスを通じて系内の酸素を除去した後、0℃に保ちながらm-クロロ過安息香酸1.6g(9ミリモル)を5時間かけて滴下した。引き続き6時間25℃に保持した後、反応液を10%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水して、減圧濃縮した後、濃縮物をクロロホルム-メタノール混合液(容積比5/1)25mLに溶解した。この溶液を、シリカゲル(関東化学株式会社製、シリカゲル60-63-210μm)100mLをクロロホルム-メタノール混合液(容積

40

50

比 5 / 1 ) 300 mL に懸濁して充填したカラムに通液して精製した。目的物画分を採取し、25 で恒量になるまで減圧乾燥することにより、式(1)における R がメチル基であるメタクリロイルイミダゾリジンニトロキシド化合物 1.0 g を得た(収率 98 %)。得られたメタクリロイルイミダゾリジンニトロキシド化合物は、大気圧イオン化法により質量分析したところ、分子量が 211 であったことから同定できた。

#### 【0065】

##### 実施例 3

実施例 1において、メタクリル酸クロライド 1.1 g (10 ミリモル) に代えてアクリル酸クロライド 0.7 g (10 ミリモル) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、式(2)における R が水素原子であるアクリロイルイミダゾリジン化合物 1.4 g (収率 80 %) を得た。得られたアクリロイルイミダゾリジン化合物は、大気圧イオン化法により質量分析したところ、分子量が 182 であり、H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) を測定したところ、1.1、1.3、2.3、5.8、6.2、6.3 ppm にピークが認められたことから同定できた。

10

#### 【0066】

##### 実施例 4

実施例 2において、実施例 1 で得られたメタクリロイルイミダゾリジン化合物 1.0 g (5 ミリモル) に代えて実施例 3 で得られたアクリロイルイミダゾリジン化合物 1.1 g (6 ミリモル) を用いたこと、およびメタノール 30 mL に代えてクロロホルム 30 mL を用いた以外は、実施例 2 と同様にして、式(1)における R が水素原子であるアクリロイルイミダゾリジンニトロキシド化合物 1.0 g を得た(収率 94 %)。得られたアクリロイルイミダゾリジンニトロキシド化合物は、大気圧イオン化法により質量分析したところ、分子量が 197 であったことから同定できた。

20