



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08G 65/22, 65/08, 77/46, 59/22, C08F 299/02, C08L 71/02, 83/12, 63/00, C08K 3/24, 5/42, H01M 6/18, 10/40, H01G 9/025</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/25990</p> <p>(43) 国際公開日 1998年6月18日(18.06.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04499</p> <p>(22) 国際出願日 1997年12月8日(08.12.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/328422 1996年12月9日(09.12.96) JP 特願平8/345244 1996年12月25日(25.12.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイソー株式会社(DAISO CO., LTD.)(JP/JP) 〒550 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 渡辺正義(WATANABE, Masayoshi)(JP/JP) 〒220 神奈川県横浜市西区老松町30番地3-401 Kanagawa, (JP) 三浦克人(MIURA, Katsuhito)(JP/JP) 〒669-13 兵庫県三田市けやき台5丁目2番1号 Hyogo, (JP) 柳田政徳(YANAGIDA, Masanori)(JP/JP) 〒660 兵庫県尼崎市大島2丁目35-1 Hyogo, (JP) 肥後橋弘喜(HIGOBASHI, Hiroki)(JP/JP) 〒661 兵庫県尼崎市武庫の里2丁目7番1-104 Hyogo, (JP) 遠藤貴弘(ENDO, Takahiro)(JP/JP) 〒661 兵庫県尼崎市武庫の里2丁目7番1-301 Hyogo, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: COPOLYETHER AND SOLID POLYMER ELECTROLYTE</p> <p>(54)発明の名称 ポリエーテル共重合体および高分子固体電解質</p> <p>(57) Abstract A solid polymer electrolyte prepared by blending (1) copolyether comprising a main chain derived from ethylene oxide molecules and a side chain having two oligooxyethylene groups with (2) an electrolytic salt and, if necessary, (3) a plasticizer selected from among aprotic organic solvents, derivatives and metal salts of polyalkylene glycols having a number-average molecular weight of 200 to 5000, and metal salts of the derivatives is superior to the solid electrolytes of the prior art in ionic conductivity and excellent in processability, moldability and mechanical strenghts. Secondary batteries can be produced by combining the solid polymer electrolyte with a negative electrode of metallic lithium and a positive electrode of cobalt lithium.</p>		

(57) 要約

(1) エチレンオキシドから誘導された主鎖および2つのオリゴオキシ
エチレン基を有する側鎖を有するポリエーテル共重合体と、(2) 電解質
塩化合物と、(3) 要すれば存在する、非プロトン性有機溶媒または数平
均分子量が2000~5000のポリアルキレングリコールの誘導体もしくは
は金属塩又は該誘導体の金属塩のいずれかである可塑剤とを配合して得ら
れた高分子固体電解質は、従来の固体電解質に比べてイオン伝導性に優れ、
しかも加工性、成形性、機械的強度に優れる。高分子固体電解質をリチウ
ム金属負極及びコバルト酸リチウム正極と組み合わせて二次電池を構成す
る。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AU	オーストラリア	GB	英国	MC	モナコ	TG	トゴ
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MK	マケドニア旧ユーゴス ラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GN	ギニア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサウ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MW	モザンビーク	US	米国
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CA	カナダ	IL	イスラエル	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CF	中央アフリカ コンゴ共和国	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CH	スイス	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CI	コートジボアール	JP	日本	PL	ポーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KG	キルギス	RO	ルーマニア		
CY	キプロス	KR	韓国	RU	ロシア		
CZ	チェコ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
EE	エストニア	LK	スリランカ	SI	スロヴェニア		
ES	スペイン	LR	リベリア	SK	スロヴァキア		
		LS	レソト	SL	シエラ・レオネ		

明 細 書

ポリエーテル共重合体および高分子固体電解質

発明の分野

本発明はポリエーテル共重合体および高分子固体電解質に関し、特に、電池、キャパシター、センサー等の電気化学デバイス用材料として好適な高分子固体電解質に関する。

関連技術

従来、電池、キャパシター、センサーなどの電気化学デバイスを構成する電解質は、イオン伝導性の点から溶液またはペースト状のものが用いられているが、液漏れによる機器の損傷の恐れがあること、また電解液を含ませるセパレーターを必要とするので、デバイスの超小型化、薄型化に限界があることなどの問題点が指摘されている。これに対し無機結晶性物質、無機ガラス、有機高分子系物質などの固体電解質が提案されている。有機高分子系物質は一般に加工性、成形性に優れ、得られる固体電解質が柔軟性、曲げ加工性を有し、応用されるデバイスの設計の自由度が高くなることなどの点からその開発が期待されている。しかしながら、イオン伝導性の面では他の材質より劣っているのが現状である。たとえばエピクロルヒドリン系ゴムと低分子量のポリエチレングリコール誘導体の混合物に特定のアルカリ金属塩を含有させて高分子固体電解質に応用する試みが本出願人を含む特開平2-235957号公報に提案されているが、実用的に十分な伝導度の値は得られていない。また、特開平3-47833号公報及び特開平4-68064号公報記載の高分子化合物を架橋した高分子固体電解質は、実用温度範囲で比較的良好なイオン伝導性を示すが、機械

200～5000の直鎖型または分岐型のポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩からなる群から選択された可塑剤

からなる高分子固体電解質を提供する。

本発明は、前記高分子固体電解質を用いた電池をも提供する。

ポリエーテル重合体の架橋体は高温での形状安定性が必要な時に用いられる。

高分子固体電解質に可塑剤を混入すると、ポリマーの結晶化が抑制されガラス転移温度が低下し、低温でも無定形相が多く形成されるためにイオン伝導度が良くなる。本発明の高分子固体電解質を用いると、内部抵抗の小さい高性能の電池が得られることも見いだした。本発明の高分子固体電解質は、ゲル状であってよい。ここで、ゲルとは溶媒によって膨潤したポリマーである。

発明の詳細な説明

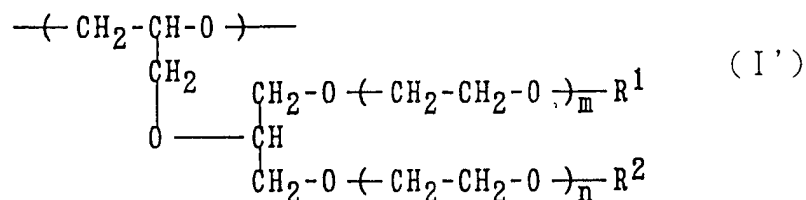
繰り返し単位 (C) は、式 (III-1) または (III-2) の単量体から誘導されるものであってよい。



[式中、R³およびR⁴は反応性官能基含有基である。]

本発明のポリエーテル重合体は、(A) 式 (I) の単量体から誘導され

た繰り返し単位：



[式中、 R^1 および R^2 のそれぞれは炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基及びテトラヒドロピラニル基より選ばれる基であり、 m および n のそれぞれは1～12の数である。]

(B) 式 (I I) の単量体から誘導された繰り返し単位：



を有する。

ポリエーテル共重合体は、要すれば (C) 1つのエポキシ基および少なくとも1つの反応性官能基を有する単量体から誘導された繰り返し単位を有する。繰り返し単位 (C) を有するポリエーテル共重合体は、反応性官能基の反応性を利用して架橋体とすることができる。

本発明において使用する共重合体は、架橋されていないか、架橋されていてもよい。繰り返し単位 (I') および繰り返し単位 (I I') を有する二元共重合体を架橋するための架橋剤としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネ

ート化合物を例示することができる。

式 (I I I - 1) または (I I I - 2) の単量体から誘導された繰り返し単位 (C) は、式 (I I I' - 1) または (I I I' - 2) :



[式中、R³およびR⁴は反応性官能基含有基である。]

で示される。

構成単位 (C) における反応性官能基が、(a) 反応性ケイ素基、(b) エポキシ基、(c) エチレン性不飽和基または (d) ハロゲン原子であることが好ましい。

本発明の架橋が可能な側鎖を有してよいポリエーテル共重合体の重合方法は、エチレンオキサイド部分の開環反応により共重合体を得る重合方法であり、本出願人の特開昭63-154736号公報および特開昭62-169823号公報に記載の方法と同様に行われる。

重合反応は次のようして行える。開環重合用触媒として有機アルミニウムを主体とする触媒系、有機亜鉛を主体とする触媒系、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系などを用いて、各モノマーを溶媒の存在下又は不存在下、反応温度10~80℃、攪拌下で反応させることによってポリエーテル共重合体を得られる。なかでも、重合度、あるいは作られる共重合体の性質などの点から、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系が特に好ましい。

重合反応において反応性官能基は反応せず、反応性官能基を有する共重合体が得られる。両末端にのみエポキシ基を有するオキシラン化合物を用いる場合には、有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒を用いると置換基即ちメチル基を含まないエポキシ基のみが重合反応に使われ、メチル基を有するエポキシ基は全く反応せずにポリマー中に残る。

本発明のポリエーテル共重合体においては、繰り返し単位(A)、繰り返し単位(B)および繰り返し単位(C)のモル比が、(A)0.5~99モル%、例えば3~99モル%、特に10~95モル%、特別には10~80モル%、(B)99.5~1モル%、例えば95~1モル%、特に90~5モル%、特別には80~5モル%、及び(C)0~15モル%、例えば0~10モル%、好ましくは0~5モル%、特に0.001~5モル%である。繰り返し単位(B)が99.5モル%を越えるとガラス転移温度の上昇とオキシエチレン鎖の結晶化を招き、結果的に固体電解質のイオン伝導性を著しく悪化させることとなる。一般にポリエチレンオキシドの結晶性を低下させることによりイオン伝導性が向上することは知られているが、本発明のポリエーテル共重合体の場合はイオン伝導性の向上効果は格段に大きいことがわかった。

ポリエーテル共重合体の分子量は、良好な加工性、成形性、機械的強度、柔軟性を得るために、重量平均分子量 10^3 ~ 10^7 の範囲内、好ましくは 10^4 ~ 5×10^6 の範囲内のものが適する。更に好ましくは 5×10^4 ~ 5×10^6 、特に 10^5 ~ 5×10^6 の範囲内のものが良い。

ポリエーテル共重合体のガラス転移温度及び融解熱量は示差走査熱量計(DSC)により測定したものである。本発明においてはポリエーテル共重合体のガラス転移温度は -60°C 以下、より好ましくは -63°C 以下、例えば -65°C 以下であることが好ましい。ポリエーテル共重合体の融解

熱量は90 J/g以下、例えば70 J/g以下、例示すれば60 J/g以下、特に50 J/g以下であることが好ましい。

本発明のポリエーテル共重合体はブロック共重合体、ランダム共重合体何れの共重合タイプでも良い。ランダム共重合体の方がよりポリエチレンオキシドの結晶性を低下させる効果が大きいので好ましい。本発明のポリエーテル共重合体は、2つのオリゴオキシエチレン基を有する側鎖、及び要すれば架橋が可能な反応性官能基を含む側鎖を有するポリエーテル共重合体である。本発明のポリエーテル共重合体は、2種以上のモノマーから形成される共重合体である。

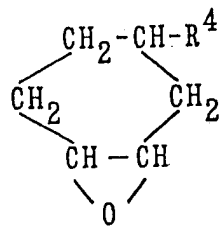
繰り返し単位(A)を形成する単量体(I)における側鎖部分のオキシエチレン単位の重合度mおよびnは1~12、例えば、1~6が好ましい。重合度nが12を越えると得られた固体電解質のイオン伝導性が低下し好ましくない。R¹またはR²がアルキル基である場合に、アルキル基の好ましい炭素数は、1~6、特に1~3である。R¹またはR²がアルケニル基である場合に、アルケニル基の好ましい炭素数は、2~6、特に2~4である。単量体(I)においてR¹およびR²は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、アリル基、シクロヘキシル基であってよい。

繰り返し単位(C)を形成する反応性ケイ素基を有する単量体は、式(III-a-1)：



[式中、R³は反応性ケイ素含有基である。]

または式(III-a-2)：

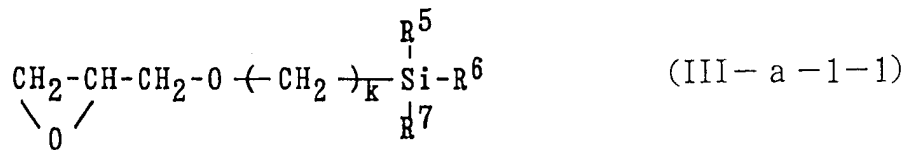


(III-a-2)

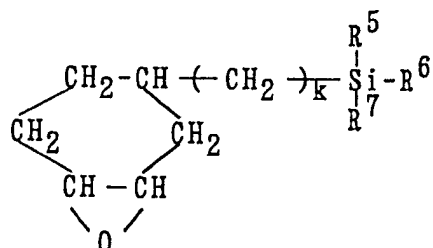
[式中、R⁴は反応性ケイ素含有基である。]

で示されることが好ましい。

(III-a-1) で表される反応性ケイ素基含有モノマーは、好ましくは (III-a-1-1) および (III-a-1-2) で示される化合物である。



(III-a-2) 式で表される反応性ケイ素基含有モノマーは、好ましくは (III-a-2-1) で示される化合物である。



(III-a-2-1)

式 (III-a-1-1)、(III-a-1-2) および (III-a-2-1) 式において R^5 、 R^6 、 R^7 は各々同一であっても、異なってもよいが、少なくとも一個がアルコキシ基であり、残りがアルキル基である。k は 1~6 を表す。

(III-a-1-1) 式で表されるモノマーの例には、1-グリシドキシメチルトリメトキシシラン、1-グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、2-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、4-グリシドキシブチルメチルジメトキシシラン、4-グリシドキシブチルトリメトキシシラン、6-グリシドキシヘキシルメチルジメトキシシラン、6-グリシドキシヘキシルメチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

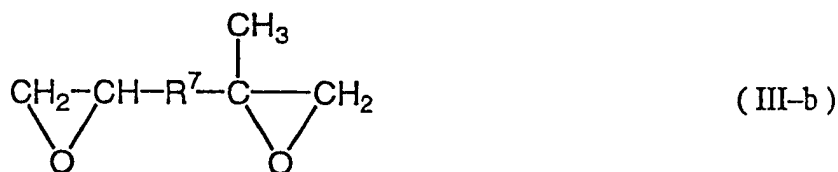
(III-a-1-2) 式で表されるモノマーの例には、3-(1,2-エポキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-(1,2-エポキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(1,2-エポキシ)プロピルジメチルメトキシシラン、4-(1,2-エポキシ)ブチルトリメトキシシラン、4-(1,2-エポキシ)ブチルメチルジメトキシシラン、5-(1,2-エポキシ)ペンチルトリメトキシシラン、5-(1,2-エポキシ)ペンチルメチルジメトキシシラン、6-(1,2-エポキシ)ヘキシルトリメトキシシラン、6-(1,2-エポキシ)ヘキシルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

(III-a-2-1) 式で表されるモノマーの例には、1-(3,4-エポキシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、1-(3,4-エポキシクロヘキシル)メチルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチル

メチルジメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルメチルジメトキシシラン、4-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、4-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

これらの中で、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、4-(1,2-エポキシ)ブチルトリメトキシシラン、5-(1,2-エポキシ)ペンチルトリメトキシシラン、及び2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランが特に好ましい。

繰り返し単位 (C) を形成する2つのエポキシ基を有する単量体は、式 (III-b) :



[式中、R⁷は、2価の有機基である。]

で示されることが好ましい。2つのエポキシ基を有する単量体は、両末端にエポキシ基を有することが好ましい。R⁷は、水素、炭素、酸素から選ばれた元素よりなる有機基であることが好ましい。

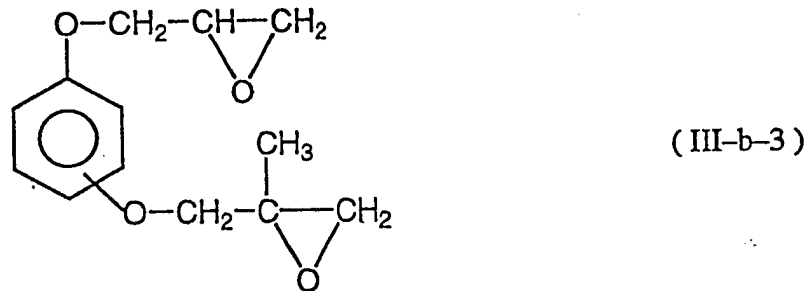
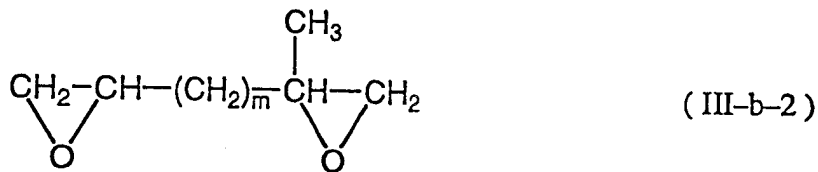
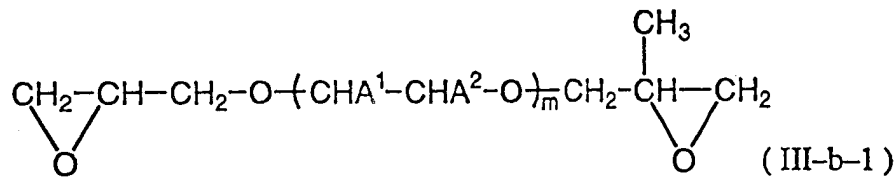
式 (III-b) におけるR⁷基が、
 -CH₂-O-(CHA¹-CHA²-O)_m-CH₂-、
 -(CH₂)_m-、
 -CH₂O-Ph-OCH₂-

[式中、A¹およびA²は水素またはメチル基であり、Phはフェニレン基

であり、mは0～12の数である。]

であることが好ましい。

2つのエポキシ基を有する単量体は、次式(III-b-1)、(III-b-2)および(III-b-3)で示される化合物であることが好ましい。



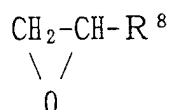
上記(III-b-1)、(III-b-2)および(III-b-3)において、A¹、A²は水素原子又はメチル基であり、mは0～12の数を表す。

(III-b-1)で表されるモノマーには、2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、エチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、及びジエチ

レングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルなどが挙げられる。(III-b-2)式で表されるモノマーには、2-メチル-1,2,3,4-ジエポキシブタン、2-メチル-1,2,4,5-ジエポキシペンタン、及び2-メチル-1,2,5,6-ジエポキシヘキサンなどが挙げられる。(III-b-3)式で表されるモノマーには、ヒドロキノン-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、及びカテコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルなどが挙げられる。

その中でも、特に2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、及びエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルが好ましい。

繰り返し単位(C)を形成するエチレン性不飽和基を有する単量体は、式(III-c)：



[式中、R⁸はエチレン性不飽和基を有する基である。]

で示されることが好ましい。

エチレン性不飽和基含有モノマーとしては、アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、 α -テルピニルグリシジルエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アリルフェニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5-シクロオクテン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、

反応性官能基が反応性ケイ素基である共重合体の架橋方法としては、反応性ケイ素基と水との反応によって架橋できる。反応性を高めるには、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ジブチルスズアセチルアセトナート等のスズ化合物、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン化合物、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等のアルミニウム等のアルミニウム化合物などの有機金属化合物、あるいは、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、グアニン、ジフェニルグアニン等のアミン系化合物などを触媒として用いても良い。

反応性官能基がエポキシ基である共重合体の架橋方法においてはポリアミン類、酸無水物類などが用いられる。

ポリアミン類としては、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス-アミノプロピルピペラジン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、イソフタル酸ジヒドラジドなどの脂肪族ポリアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、2,4-トルイレンジアミン、m-トルイレンジアミン、o-トルイレンジアミン、キシリレンジアミンなどの芳香族ポリアミン等が挙げられる。ポリアミンの添加量はポリアミンの種類により異なるが、通常、可塑剤を除いた組成

物全体（即ち、固体電解質から可塑剤を除いた組成物）の0.1～10重量%の範囲である。

酸無水物類としては、無水マレイン酸、無水ドデセニルこはく酸、無水クロレンジック酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラメチレン無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。酸無水物類の添加量は酸無水物の種類により異なるが、通常、可塑剤を除いた組成物全体の0.1～10重量%の範囲である。これらの架橋には促進剤を用いても良く、ポリアミン類の架橋反応にはフェノール、クレゾール、レゾルシン、ピロガロール、ノニルフェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどがあり、酸無水物類の架橋反応にはベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-(ジメチルアミノエチル)フェノール、ジメチルアニリン、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどがある。促進剤の添加量は促進剤により異なるが、通常、架橋剤の0.1～10重量%の範囲である。

反応性官能基がエチレン性不飽和基である共重合体の架橋方法としては、有機過酸化物、アゾ化合物等から選ばれるラジカル開始剤、紫外線、電子線等の活性エネルギー線が用いられる。更には、水素化ケイ素を有する架橋剤を用いる事もできる。

有機過酸化物としては、ケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル等、通常架橋用途に使用されているものが用いられ、これらを列挙すれば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、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、2,2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)オクタン、*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α, α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。有機過酸化物の添加量は有機過酸化物の種類により異なるが、通常、可塑剤を除いた組成物全体の0.1~10重量%の範囲内である。

アゾ化合物としてはアゾニトリル化合物、アゾアミド化合物、アゾアミジン化合物等、通常架橋用途に使用されているものが用いられ、これらを列挙すれば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチル-バレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2メチル-N-(2-7°ロペニル)プロピオンアミジン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]

二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1H-1,3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス {2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン} 二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビス {2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス {2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)ジハイドレート、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジメチル、2,2'-アゾビスイソブチレート、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオンニトリル]等が挙げられる。アゾ化合物の添加量はアゾ化合物の種類により異なるが、通常、可塑剤を除いた組成物全体の0.1~10重量%の範囲内である。

紫外線等の活性エネルギー線照射による架橋においては、(III-c)式で表されるモノマー成分のうちアクリル酸グリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジルエーテル、ケイ皮酸グリシジルエーテルが特に好ましい。また、増感助剤としてジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2,2-ジメ

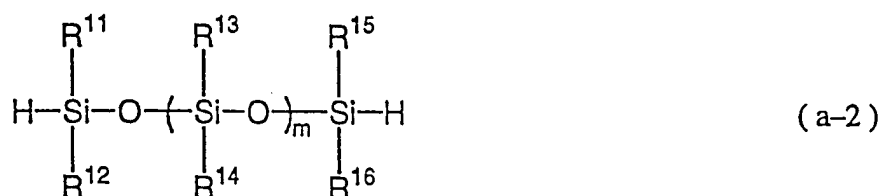
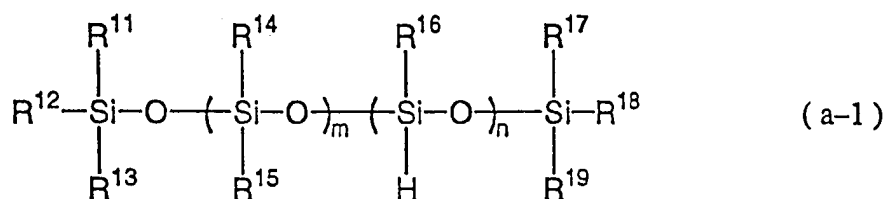
トキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン等のアセトフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アルキル化ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタアミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロライド等のベンゾフェノン類、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、アジドピレン、3-スルホニルアジド安息香酸、4-スルホニルアジド安息香酸、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン-2,2'-ジスルホン酸(ナトリウム塩)、p-アジドベンズアルデヒド、p-アジドアセトフェノン、p-アジドベンゾイン酸、p-アジドベンザルアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトン、4,4'-ジアジドカルコン、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)アセトン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、1,3-ビス(4'-アジドベンザル)-2-プロパノン-2'-スルホン酸、1,3-ビス(4'-アジドシンナミリデン)-2-プロパノン等のアジド類等を任意に用いることができる。

架橋助剤としてエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、オリゴ

エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、オリゴプロピレングリコールジアクリレート、オリゴプロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-グリセロールジメタクリレート、1,1,1-トリメチロールプロパンジメタクリレート、1,1,1-トリメチロールエタンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、1,2,6-ヘキサントリアクリレート、ソルビトールペンタメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミドジビニルベンゼン、ビニルメタクリレート、ビニルクロトネート、ビニルアクリレート、ビニルアセチレン、トリビニルベンゼン、トリアリルシアニルスルフィド、ジビニルエーテル、ジビニルスルホエーテル、ジアリルフタレート、グリセロールトリビニルエーテル、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、エチレングリコールアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、マレイミド、フェニルマレイミド、p-キノンジオキシム、無水マレイン酸、イタコン酸、等を任意に用いることができる。

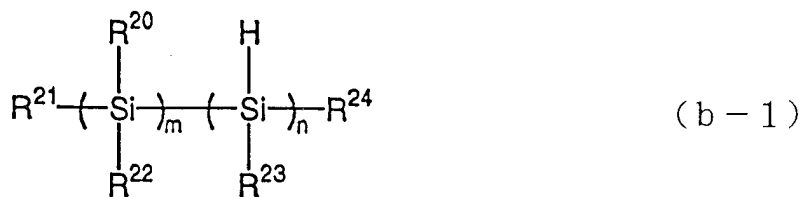
エチレン性不飽和基を架橋する水素化ケイ素を有する化合物としては、少なくとも2個の水素化ケイ素を有する化合物が用いられる。特にポリシロキサン化合物またはポリシラン化合物が良い。

ポリシロキサン化合物としては(a-1)式もしくは(a-2)式で表される線状ポリシロキサン化合物、又は(a-3)式で表される環状ポリシロキサン化合物がある。



但し、(a-1)式～(a-3)式に於いて R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} および R^{19} は水素原子または炭素数1～12のアルキル基またはアルコキシ基を表し、 $n \geq 2$ 、 $m \geq 0$ 、 $2 \leq m+n \leq 300$ を表す。アルキル基としては、メチル基、エチル基などの低級アルキル基が好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基が好ましい。

ポリシラン化合物としては(b-1)式で表される線状ポリシラン化合物が用いられる。



但し、(b-1)式に於いて R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} は水素原子または炭素数1~12のアルキル基またはアルコキシ基を表し、 $n \geq 2$ 、 $m \geq 0$ 、 $2 \leq m+n \leq 100$ を表す。

ヒドロシリル化反応の触媒の例としては、パラジウム、白金などの遷移金属あるいはそれらの化合物、錯体が挙げられる。また、過酸化物、アミン、ホスフィンも用いられる。最も一般的な触媒はジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)、塩化白金酸が挙げられる。

ハロゲン原子(例えば、臭素またはヨウ素原子)含有の共重合体の架橋方法としては、ポリアミン類、メルカプトイミダゾリン類、メルカプトピリミジン類、チオウレア類、ポリメルカプタン類等の架橋剤が用いられる。ポリアミン類としては、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、エチレンジアミンカーバメート、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、*m*-フェニレンジアミン、2,4-トルイレンジアミン、*m*-トルイレンジアミン、*o*-トルイレンジアミン、キシリレンジアミン等が挙げられる。メルカプトイミダゾリン類としては2-メルカプトイミダゾリン、4-メチル-2-メルカプトイミダゾリン、5-エチル-4-ブチル-2-メルカプトイミダゾリン等が挙げられる。メルカプトピリミジン類とし

ては2-メルカプトピリミジン、4,6-ジメチル-2-メルカプトピリミジン、5-ブチル-2-メルカプトピリミジン等が挙げられる。チオウレア類としてはチオウレア、エチレンチオウレア、ジブチルチオウレア、トリメチルチオウレア、トリエチルチオウレア、トリブチルチオウレアなどが挙げられる。ポリメルカプタン類としては2-ジブチルアミノ-4,6-ジメチルカプト-s-トリアジン、2-フェニルアミノ-4,6-ジメルカプトトリアジン、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアゾール、1,10-デカンジチオール、2,3-ジメチルカプトピラジン、2,3-ジメルカプトキノキサリン、6-メチルキノキサリン-2,3-ジチオカーボネート等が挙げられる。架橋剤の添加量は架橋剤の種類により異なるが、通常、可塑剤を除いた組成物全体の0.1~30重量%の範囲である。

また、高分子固体電解質に更に受酸剤となる金属化合物を添加することは、ハロゲン含有ポリマーの熱安定性の見地から有効である。このような受酸剤となる金属酸化物としては、周期律表第II族金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、亜リン酸塩、周期律表V Ia族金属の酸化物、塩基性炭酸塩、塩基性カルボン酸塩、塩基性亜リン酸塩、塩基性亜硫酸塩、三塩基性硫酸塩等がある。具体的な例としては、マグネシア、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、生石灰、消石灰、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、フタル酸カルシウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸カルシウム、亜鉛華、酸化錫、リサージ、鉛丹、鉛白、二塩基性フタル酸鉛、二塩基性炭酸鉛、ステアリン酸錫、塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜リン酸錫、塩基性亜硫酸鉛、三塩基性硫酸鉛等を挙げることができる。上記酸受酸剤となる金属化合物の配合量は種類により異なるが、通常、可塑剤を除いた組成物全体の0.1~30重量%の範囲で

ある。

本発明において用いられる電解質塩化合物は、ポリエーテル共重合体又は該共重合体の架橋体、および可塑剤からなる混合物に可溶であることが好ましい。本発明においては、以下に挙げる塩化合物が好ましく用いられる。

即ち、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 $X^1SO_3^-$ 、 $[(X^1SO_2)(X^2SO_2)N]^-$ 、 $[(X^1SO_2)(X^2SO_2)(X^3SO_2)C]^-$ 、及び $[(X^1SO_2)(X^2SO_2)YC]^-$ から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 及びYは電子吸引性基である。好ましくは X^1 、 X^2 、及び X^3 は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリアル基であり、Yはニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基又はシアノ基である。 X^1 、 X^2 及び X^3 は各々同一であっても、異なってもよい。金属陽イオンとしては遷移金属の陽イオンを用いる事ができる。好ましくはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びAg金属から選ばれた金属の陽イオンが用いられる。又、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びBa金属から選ばれた金属の陽イオンを用いても好ましい結果が得られる。電解質塩化合物として前述の化合物を2種類以上併用することは自由である。

本発明において、電解質塩化合物の使用量は、電解質塩化合物のモル数

／オキシエチレン単位の総モル数（ポリエーテル共重合体の主鎖及び側鎖を含めたオキシエチレン単位の総モル数）の値が0.0001～5、好ましくは0.001～0.5の範囲がよい。この値が5を越えると加工性、成形性及び得られた固体電解質の機械的強度や柔軟性が低下し、さらにイオン伝導性も低下する。

可塑剤は、非プロトン性有機溶媒、または数平均分子量が200～5000の直鎖型または分岐型のポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩である。

非プロトン性有機溶媒としては、非プロトン性のエーテル類及びエステル類が好ましい。具体的には、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ブチレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジメトキシプロパン、3-メチル-2-オキサゾリドン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4,4-メチル-1,3-ジオキサラン、tert-ブチルエーテル、iso-ブチルエーテル、1,2-エトキシメトキシエタン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングライム、エチレンジグライム、メチルテトラグライム、メチルトリグライム、メチルジグライム、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等が挙げられ、これらの2種以上の混合物を用いても良い。特に好ましいのはプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ブチレンカーボネート、3-メチル-2-オキサゾリンである。又トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエ

チレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテルも特に好ましい有機溶媒である。

直鎖型または分岐型のポリアルキレングリコールの誘導体あるいは金属塩、又は該誘導体の金属塩としては、数平均分子量が2000～5000のポリアルキレングリコールから得られるものである。ポリアルキレングリコールとしてはポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコール等が挙げられ、その誘導体としては炭素数1～8のアルキル基、炭素数3～8のアルケニル基からなるエステル誘導体又はエーテル誘導体がある。

誘導体の内、エーテル誘導体としてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジアリルエーテル等のジエーテル類、エステル誘導体としてはポリアルキレングリコールジメタクリル酸エステル（例えば、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル）、ポリアルキレングリコールジ酢酸エステル（例えば、ポリエチレングリコールジ酢酸エステル）、ポリアルキレングリコールジアクリル酸エステル（例えば、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステル）等のジエステル類を挙げることができる。

金属塩としてはポリアルキレングリコールのナトリウム、リチウム、ジアルキルアルミニウム塩等を挙げることができる。

誘導体の金属塩としては、モノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル、モノヘキシルエーテル、モノ-2-エチル-ヘキシルエーテル、モノアリルエーテル等のモノエーテル類、及びモノ酢酸エステル、モノアクリル酸エステル、モノメタクリル酸エステル等のモノエステル類のナトリウム、リチウム、ジアルキルアルミニウム塩（例えば、ジオクチルアルミニウム塩）等がある。ポリアルキレングリコール誘導体の金属塩の例は、ポリエチレングリコールモノメチルエー

テルのジオクチルアルミニウム塩、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルのジオクチルアルミニウム塩、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルのジオクチルアルミニウム塩である。

使用するポリアルキレングリコールの数平均分子量の更に好ましい範囲は200～2000である。

可塑剤の配合割合は任意であるが、ポリエーテル共重合体100重量部に対して、0～2000重量部、好ましくは1～2000重量部、例えば10～1000重量部、特に10～500重量部である。

高分子固体電解質を使用する際に難燃性が必要な場合には、難燃剤を使用できる。難燃剤として、臭素化エポキシ化合物、テトラブロムビスフェノールA、塩素化パラフィン等のハロゲン化物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、リン酸エステル、ポリリン酸塩、及びホウ酸亜鉛から選択して有効量を添加する。

本発明の高分子固体電解質の製造方法は特に制約はないが、通常夫々の成分を機械的に混合すればよい。架橋を必要とする多元共重合体の場合には、それぞれの成分を機械的に混合後、架橋させるなどの方法によって製造されるが、架橋後に可塑剤に長時間浸漬して含浸させても良い。機械的に混合する手段としては、各種ニーダー類、オープンロール、押出機などを任意に使用できる。

反応性官能基が反応性ケイ素基である場合に、架橋反応に用いられる水の量は、雰囲気中の湿気によっても容易に起こるので特に制限されない。短時間冷水又は温水浴に通すか、又はスチーム雰囲気にならす事で架橋する事もできる。

反応性官能基がエポキシ基含有基である共重合体の場合に、ポリアミン又は酸無水物を利用した場合、10～200℃の温度の条件下10分～2

0時間で架橋反応が終了する。

反応性官能基がエチレン性不飽和基である場合に、ラジカル開始剤を利用すると、10℃～200℃の温度条件下1分～20時間で架橋反応が終了する。また、紫外線等のエネルギー線を利用する場合、一般には増感剤が用いられる。通常、10℃～150℃の温度条件下0.1秒～1時間で架橋反応が終了する。水素化ケイ素を有する架橋剤では10℃～180℃の温度条件下10分～10時間で架橋反応が終了する。

電解質塩化合物および可塑剤をポリエーテル共重合体に混合する方法は特に制約されないが、電解質塩化合物および可塑剤を含む有機溶媒にポリエーテル共重合体を長時間浸漬して含浸させる方法、電解質塩化合物および可塑剤をポリエーテル共重合体へ機械的に混合させる方法、ポリエーテル共重合体および電解質塩化合物を可塑剤に溶かして混合させる方法あるいはポリエーテル共重合体を一度他の有機溶媒に溶かした後、可塑剤を混合させる方法などがある。有機溶媒を使用して製造する場合は、各種の極性溶媒、例えばテトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が単独、或いは混合して用いられる。

本発明で示された高分子固体電解質は機械的強度と柔軟性に優れており、その性質を利用して大面積薄膜形状の固体電解質とすることが容易に得られる。例えば本発明の高分子電解質を用いた電池の作製が可能である。この場合、正極材料としてはリチウム-マンガン複合酸化物、コバルト酸リチウム、五酸化バナジウム、ポリアセチレン、ポリピレン、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリピロール、ポリフラン、ポリアズレン等がある。負極材料としてはリチウムがグラファイトあるいはカーボンの層間に吸蔵された層間化合

本実施例で使用したモノマーは2段階で合成した。

[モノマー合成例1]

(ステップ1)

エチレングリコールモノメチルエーテル86.4 g (2.27モル)に粉碎した苛性ソーダ16.7 g (0.83モル)を少量ずつ加え、80℃に温度を上げて苛性ソーダを溶解させた。その後エチレングリコールグリシジルメチルエーテル50 g (0.76モル)を少量ずつ滴下した。滴下終了後2時間攪拌し、その後室温で放冷した。塩酸で中和し、アセトンを加えて塩を析出させ濾過した。減圧下で低沸物を除いて、1,3-ビス(2-メトキシエトキシ)-2-プロパノール67 g (収率85%)を得た。

(ステップ2)

エピクロロヒドリン66.7 g (0.72モル)を入れ、攪拌しながら粉碎した苛性ソーダ14.4 g (0.36モル)を少量ずつ加えた。これにステップ1で得た1,3-ビス(2-メトキシエトキシ)-2-プロパノール50 g (0.24モル)を少量ずつ滴下し、40℃で3時間反応を行った。濾過後、減圧蒸留により目的物である2-グリシドキシ-1,3-ビス(2-メトキシエトキシ)プロパン33.2 g (収率52%)を得た。得られた生成物は¹H NMRによりその構造を確認した。

¹H NMR測定条件：溶媒：C₆D₆、内部基準：TMS、測定温度：30℃。

¹H NMR測定結果：(a)式の構造に対応する以下のピークが観察された。

δ：2.2~2.3 (2H, m, a) δ：2.9 (1H, m, b)、δ：3.1 (6H, s, c)、
δ：3.2~3.6 (14H, m, d)、δ：3.7 (1H, m, e)。

得られたモノマーの沸点は0.3 mmHgで115℃であった。このモノマーは実施例1及び5に用いた。

B:ジエチレングリコールモノメチルエーテル

(1)式: $R^1 = -CH_2-CH=CH_2$, $R^2 = -CH_3$, $m=1$, $n=1$ (実施例7に使用)

A:エチレングリコールグリシジルアリルエーテル

B:エチレングリコールモノメチルエーテル

(触媒の製造例)

攪拌機、温度計及び蒸留装置を備えた3つ口フラスコにトリブチル錫クロライド10g及びトリブチルホスフェート35gを入れ、窒素気流下に攪拌しながら250℃で20分間加熱して留出物を留去させ残留物として固体状の縮合物質を得た。以下の重合反応には、本有機錫/リン酸エステル縮合物質を重合用触媒として使用した。

元素分析及び 1H NMRスペクトルによるポリエーテル共重合体のモノマー換算組成分析を行った。ポリエーテル共重合体の分子量測定にはゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行い、標準ポリスチレン換算により分子量を算出した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定は株式会社島津製作所の測定装置RID-6A、昭和電工(株)製カラムのショウデックスKD-807、KD-806、KD-806M及びKD-803、及び溶媒DMFを用いて60℃で行った。ガラス転移温度、融解熱量は理学電気(株)製示差走査熱量計DSC8230Bを用い、窒素雰囲気中、温度範囲-100~80℃、昇温速度10℃/minで測定した。導電率 σ の測定は20℃、1mmHgで72時間真空乾燥したフィルム(またはゲル状フィルム)を白金電極ではさみ、電圧0.5V、周波数範囲5Hz~1MHzの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。固体電解質フィルムの柔軟性は25℃に於いてフィルムを180度に折り曲げた時の折損の有無により評価した。

実施例1

内容量 3 L のガラス製 4 つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として触媒の製造例で示した縮合物質 1 g と水分 10 ppm 以下に調整した 2-グリシドキシ-1,3-ビス(2-メトキシエトキシ)プロパン 300 g 及び溶媒として n-ヘキサン 1000 g を仕込み、エチレンオキシド 75 g は 2-グリシドキシ-1,3-ビス(2-メトキシエトキシ)プロパンの重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加した。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り出した後、常圧下 40℃ で 24 時間、更に減圧下 45℃ で 10 時間乾燥してポリマー 350 g を得た。この共重合体のガラス転移温度は -73℃、重量平均分子量は 25 万、融解熱量は 8 J/g であった。¹H NMR スペクトルによるこの重合体のモノマー換算組成分析結果は第 1 表とおりである。

実施例 2～7

第 1 表に示すモノマーを用いて実施例 1 と同様の触媒および操作により共重合を行った。得られた結果は第 1 表に示した。

実施例 8～11 および比較例 1～4

実施例 1～4 で得られた共重合体及び第 3 表のポリエーテル共重合体（比較例 1 はポリエチレンオキシド）1 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数／ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして充分乾燥し、フィルムを得た。フィルムの導電率 σ は上記の交流法で測定した。得られた結果は第 2 表及び第 3 表に示した。比較例 4 は 1 個のオリゴオキシエチレンを有するグリシジルエーテルとエチレンオキシドとの共重合体の例である。

実施例 12

実施例5で得られた共重合体1gをアセトニトリル20mlに溶解し、モル比(リチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド(以下LiTFSIとする)のモル数/ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が0.05となるようにLiTFSIのアセトニトリル溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして充分乾燥し、フィルムを得た。実施例8~11と同様の方法でフィルムの特性を測定した。25℃における固体電解質の導電率は $6.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。得られた結果は第2表に示した。

実施例13

実施例6で得られた共重合体1gをアセトニトリル20mlに溶解し、モル比(LiTFSIのモル数/エーテルの酸素原子の総モル数)が0.03となるようにLiTFSIのアセトニトリル溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして充分乾燥し、フィルムを得た。実施例8~11と同様の方法でフィルムの特性を測定した。得られた結果は第2表に示した。

実施例14

モル比(LiTFSIのモル数/エーテルの酸素原子の総モル数が0.05である以外は実施例13と同様の方法でフィルムを得た。実施例8~11と同様の方法でフィルムの特性を測定した。得られた結果は第2表に示した。

本発明の高分子固体電解質が特に優れたイオン伝導性を有することは、比較例と対比して明らかである。

実施例15

電解質として実施例10で得られた高分子固体電解質、負極としてリチウム金属箔、及び正極としてコバルト酸リチウム(LiCoO₂)を用いて

二次電池を構成した。高分子固体電解質のサイズは 10 mm X 10 mm X 0.2 mmである。リチウム箔のサイズは 10 mm X 10 mm X 0.1 mmである。コバルト酸リチウムは所定量の炭酸リチウム及び炭酸コバルト粉体を混合した後 900℃で5時間焼成する事により調製した。次にこれを粉碎し、得られたコバルト酸リチウム 85 重量部に対してアセチレンブラック 12 重量部と実施例 10 で得られた高分子固体電解質 3 重量部を加えロールで混合した後、300 Kgw/cm²の圧力で 10 mm X 10 mm X 2 mm にプレス成形して電池の正極とした。

実施例 10 で得られた高分子固体電解質をリチウム金属箔とコバルト酸リチウム板ではさみ、界面が密着するように 10 Kgw/cm²の圧力をかけながら 25℃で電池の充放電特性を調べた。初期の端子電圧 3.8 Vでの放電電流は 0.1 mA/cm²であり、0.1 mA/cm²で充電可能であった。本実施例の電池は容易に薄いものに作製できるので、軽量でしかも大容量の電池になる。

第1表 共重合体

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
仕込みモノマー (モル%)							
エチレンオキシド	60	90	83	78	88	71	95
(1) 式のモノマー成分	40	10	17	22	12	29	5
(1) 式の構成単位							
置換基: R ¹	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂
置換基: R ²	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
重合度: m	1	1	2	3	1	1	1
重合度: n	1	2	2	1	1	2	1
共重合体の組成 (モル%)							
エチレンオキシド	63	90	85	80	88	72	95
(1) 式のモノマー成分	37	10	15	20	12	28	5
共重合体の重量平均分子量	25万	90万	152万	65万	410万	80万	190万
共重合体のガラス転移温度 (°C)	-73	-70	-72	-73	-70	-72	-69
共重合体の融解熱量 (J/g)	8	62	41	27	51	18	82

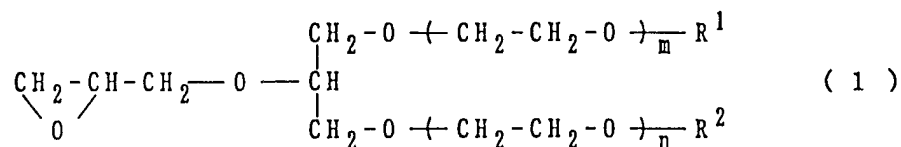
第2表 高分子固体電解質

		実 施 例						
		8	9	10	11	12	13	14
用いた共重合体 固体電解質フィルムの導電率 (S/cm)	実施例 1		実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
		8.7×10^{-4}	2.1×10^{-4}	7.9×10^{-4}	5.7×10^{-4}	6.2×10^{-4}	7.1×10^{-4}	1.8×10^{-4}
	25 °C							

第3表

	1	2	3	4
共重合体の組成 (モル%)				
エチレンオキシド	100	98	10	20
エビクロロヒドリン				
プロピレンオキシド				
エチレングリコールグリシジル メチルエーテル				80
(1) 式のモノマー (1) 式の構成単位		2	90	
置換基: R ¹		-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	
置換基: R ²		-CH ₃	-CH ₃	
重合度: m		1	1	
重合度: n		1	1	
共重合体の重量平均分子量	25万	390万	20万	120万
共重合体のガラス転移温度 (°C)	-59	-62	-68	-63
共重合体の融解熱量 (J/g)	170	98	40	35
固体電解質フィルム of 導電率 (S/cm)	1.6x10 ⁻⁶	1.7x10 ⁻⁵	塑性変形のため測定不能	1.2x10 ⁻⁴
25 °C				

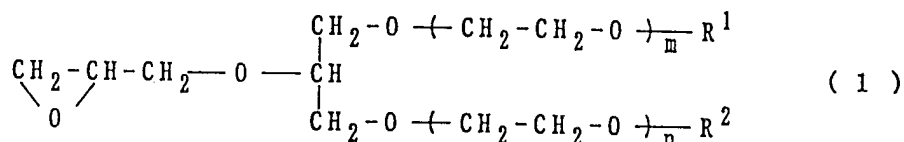
注) 式 (1) のモノマー :



モノマー合成例 3

モノマー合成例 1 のステップ 1 の A : エチレングリコールグリシジルメチルエーテルと B : エチレングリコールモノメチルエーテルの代わりに以下のエーテル類を使用してモノマー合成例 1 のステップ 1 と同様の操作を行い、更にモノマー合成例 1 のステップ 2 と同様にエピクロロヒドリンを反応させる事により、モノマー (1) を合成した。

モノマー (1) :



(1) 式: $\text{R}^1 = -\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2 = -\text{CH}_3$, $m=1$, $n=2$ (実施例 18 及び 25 に使用)

A : エチレングリコールグリシジルエチルエーテル

B : ジエチレングリコールモノメチルエーテル

(1) 式: $\text{R}^1 = -\text{CH}_3$, $\text{R}^2 = -\text{CH}_3$, $m=2$, $n=2$ (実施例 18 及び 25 に使用)

A : ジエチレングリコールグリシジルメチルエーテル

B : ジエチレングリコールモノメチルエーテル

(1) 式: $\text{R}^1 = -\text{CH}_3$, $\text{R}^2 = -\text{CH}_3$, $m=3$, $n=1$ (実施例 19 及び 26 に使用)

A: トリエチレングリコールグリシジルメチルエーテル

B: エチレングリコールモノメチルエーテル

(1)式: $R^1 = -CH_3$, $R^2 = -CH_3$, $m=1$, $n=2$ (実施例 2 1 及び 2 8 に使用)

A: エチレングリコールグリシジルメチルエーテル

B: ジエチレングリコールモノメチルエーテル

(1)式: $R^1 = -CH_2-CH=CH_2$, $R^2 = -CH_3$, $m=1$, $n=1$ (実施例 2 2 に使用)

A: エチレングリコールグリシジルアリルエーテル

B: エチレングリコールモノメチルエーテル

(1)式: $R^1 = -C_2H_5$, $R^2 = -CH_3$, $m=1$, $n=2$ (実施例 2 4 に使用)

A: エチレングリコールグリシジリエチルエーテル

B: エチレングリコールモノメチルエーテル

実施例 1 6

内容量 3 L のガラス製 4 つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として触媒の製造例で示した縮合物質 1 g と水分 10 p p m 以下に調整したアリルグリシジルエーテル 17 g と 2-グリシドキシ-1, 3-ビス(2-メトキシエトキシ)プロパン 160 g 及び溶媒として n-ヘキサン 1000 g を仕込み、エチレンオキシド 190 g は 2-グリシドキシ-1, 3-ビス(2-メトキシエトキシ)プロパンの重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加した。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り出した後、常圧下 40 °C で 24 時間、更に減圧下 45 °C で 10 時間乾燥してポリマー 321 g を得た。この共重合体のガラス転移温度は -71 °C、重量平均分子量は 370 万、融解熱量は 60 J/g であった。¹H NMR スペクトルによるこの重合体のモノマー換算組成分析結果は第 4 表のとおりである。

実施例 1 7 ~ 2 8

第4表に示すモノマーを用いて実施例16と同様の触媒および操作により共重合を行った。得られた結果は第4表に示した。

実施例29

実施例16で得られた共重合体1g、及び架橋剤ジクミルパーオキサイド0.015gをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、170℃、60Kgw/cm²で10分間加熱、加圧し、フィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第5表に示した。

実施例30

実施例17で得られたポリエーテル共重合体1g、及び架橋剤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0.02gをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、145℃、100Kgw/cm²で10分間加熱、加圧し、フィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第5表に示した。

実施例31

実施例18で得られたポリエーテル共重合体1g、及び架橋剤ベンゾイルオキサイド0.015gをアセトニトリル20mlに溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が0.05となるようにリチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイ

ミドのアセトニトリル溶液を混合した後、実施例 29 と同様の方法でフィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第 5 表に示した。

実施例 3 2

実施例 19 で得られたポリエーテル共重合体 1 g、及び架橋剤アゾビスイソブチロニトリル 0.02 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で、100℃で 2 時間放置することによって、フィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第 5 表に示した。

実施例 3 3

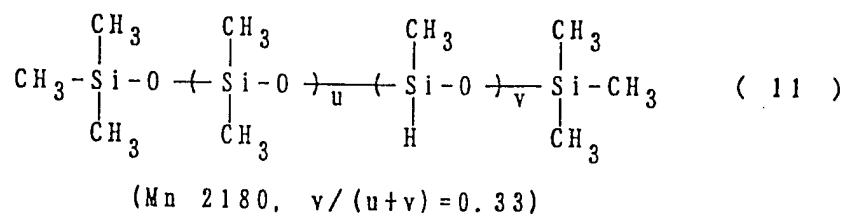
実施例 20 で得られたポリエーテル共重合体 1 g、及び増感剤 2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン 0.02 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で紫外線 (30mW/cm², 360nm) を 50℃で 10 分間照射してフィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第 5 表に示した。

実施例 3 4

実施例 21 で得られたポリエーテル共重合体 1 g、及び (11) 式で示されるポリシロキサン 0.2 g をトルエン 10 ml に溶解し、これに塩化

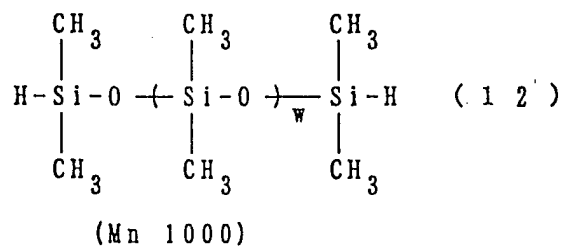
白金酸 1 重量%を含むイソプロピルアルコール溶液を加え、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が 0.05 となるようにリチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドのトルエン溶液を混合した後、実施例 29 と同様の方法でフィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第 5 表に示した。

（11）式に於いて M_n は数平均分子量を表す。



実施例 35

実施例 22 で得られたポリエーテル共重合体 1 g、及び（12）式で示されるポリシロキサン 0.2 g をトルエン 10 ml に溶解し、これに塩化白金酸 1 重量%を含むイソプロピルアルコール溶液を加え、モル比（可溶性電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が 0.05 となるようにリチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドのトルエン溶液を混合した後、実施例 29 と同様の方法でフィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第 5 表に示した。（12）式に於いて M_n は数平均分子量を表す。



実施例 3 6

実施例 2 3 で得られたポリエーテル共重合体 1 g、及び触媒ジブチルスズジラウレート 5 mg をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合し、この混合液に反応性ケイ素基含有成分に対して等量の水を加えた。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で、100℃で3時間放置することによって、フィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第5表に示した。

実施例 3 7

実施例 2 4 で得られたポリエーテル共重合体 1 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、モル比（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合し、この混合液に反応性ケイ素基含有成分に対して3倍モル量の水を加えた。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、160℃、20 kgw/cm² で10分間加熱、加圧し、フィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第5表に示した。

実施例 3 8

実施例 2 5 で得られたポリエーテル共重合体 1 g、触媒ジブチルスズジラウレート 5 mg をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、水 10 μl を加えて15分間攪拌を行った。常圧下で溶媒を除去した後、60℃で10時間乾燥して架橋体を得た。得られた架橋体に過塩素酸リチウム 100 mg を含むテトラヒドロフラン溶液 5 ml を20時間で含浸させた後、

170℃、80Kgw/cm²で10分間加熱、加圧し、フィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第5表に示した。

実施例39

実施例26で得られたポリエーテル共重合体1g、及び無水マレイン酸150mgをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、モル比（可溶性電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、160℃、20Kgw/cm²で1時間加熱、加圧し、フィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第5表に示した。

実施例40

実施例37で得られたポリエーテル共重合体1g、及びジエチレントリアミン50mgをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、モル比（可溶性電解質塩化合物のモル数）／（共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数）が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、アルゴン雰囲気下で、100℃で10時間放置することによって、フィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第5表に示した。

実施例41

実施例38で得られた共重合体1g、及びジエチレントリアミン50mgをテトラヒドロフラン20mlに溶解し、40℃で2時間反応を行った。減圧下で溶媒を除去した後、60℃で6時間乾燥して架橋体を得た。得られた架橋体に過塩素酸リチウム100mgを含むテトラヒドロフラン溶液

5 ml を 20 時間で含浸させた後、160℃、100 Kg/cm² で 10 分間加熱、加圧し、フィルムを得た。本フィルムの導電率及び柔軟性についての測定結果を第 5 表に示した。

第4表 共重合体

	16	17	18	19	20	21	22
仕込みモノマー (モル%)							
エチレンオキシド	85	90	80	58	70	55	91
アリルグリシジルエーテル	3	4	3	3	4	3	2
メタクリル酸グリシジル	12	6	17	39	26	42	7
(1) 式のモノマー							
(1) 式の構成単位							
置換基: R ¹	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂
置換基: R ²	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
重合度: m	1	1	2	3	1	1	1
重合度: n	1	2	2	1	1	2	1
生成共重合体の組成 (モル%)							
エチレンオキシド	85	91	81	60	72	57	91
アリルグリシジルエーテル	3	3	3	3	4	3	2
メタクリル酸グリシジル	12	6	3	3	24	40	7
(1) 式のモノマー							
共重合体の重量平均分子量	370万	260万	98万	58万	171万	26万	125万
共重合体のガラス転移温度 (°C)	-71	-69	-71	-74	-72	-74	-70
共重合体の融解熱量 (J/g)	60	71	45	10	29	3	58

第4表 (つづき) 共重合体

	23	24	25	26	27	28
仕込みモノマー (モル%)						
エチレンオキシド	90	80	70	80	75	65
3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン	0.1	0.05	0.03			
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン				8	8	
2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル						10
ジエチレングリコール2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル	9.9	19.95	29.97	12	17	25
(1) 式のモノマー						
(1) 式の構成単位						
置換基: R ¹	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
置換基: R ²	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
重合度: m	1	1	2	3	1	1
重合度: n	1	1	2	1	1	2
生成共重合体の組成 (モル%)						
エチレンオキシド	90.5	81	72	82	76	67
3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン	0.1	0.05	0.03			
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン				7	7	
2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル						8
ジエチレングリコール2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル	9.4	18.95	27.97	11	17	25
(1) 式のモノマー						
共重合体の数平均分子量	410万	260万	110万	65万	42万	28万
共重合体のガラス転移温度 (°C)	-71	-71	-72	-71	-71	-74
共重合体の融解熱量 (J/g)	75	47	33	41	32	18

第5表 高分子固体電解質

		実 施 例						
		29	30	31	32	33	34	35
用いた共重合体 固体電解質フイルムの柔軟性 固体電解質フイルムの導電率 (S/cm)	25°C	実施例16 折損せず	実施例17 折損せず	実施例18 折損せず	実施例19 折損せず	実施例20 折損せず	実施例21 折損せず	実施例22 折損せず
	65°C	3.4X10 ⁻⁴ 1.7X10 ⁻³	1.5X10 ⁻⁴ 9.3X10 ⁻⁴	5.2X10 ⁻⁴ 2.7X10 ⁻³	6.2X10 ⁻⁴ 3.3X10 ⁻³	5.1X10 ⁻⁴ 2.6X10 ⁻³	7.5X10 ⁻⁴ 4.8X10 ⁻³	9.8X10 ⁻⁵ 7.2X10 ⁻⁴

第5表 (つづき) 高分子固体電解質

		実 施 例					
		36	37	38	39	40	41
用いた共重合体 固体電解質フィリム の柔軟性 固体電解質フィリム の導電率 (S/cm)	25℃	実施例23 折損せず	実施例24 折損せず	実施例25 折損せず	実施例26 折損せず	実施例27 折損せず	実施例28 折損せず
	65℃	2.1X10 ⁻⁴ 1.0X10 ⁻³	2.2X10 ⁻⁴ 1.1X10 ⁻³	4.1X10 ⁻⁴ 2.3X10 ⁻³	3.1X10 ⁻⁴ 1.5X10 ⁻³	4.6X10 ⁻⁴ 2.5X10 ⁻³	5.7X10 ⁻⁴ 3.1X10 ⁻³

第6表 共重合体および高分子固体電解質

	5	6	7	8
生成共重合体の組成 (モル%)				
エチレンオキシド	80	98	63	60
アリルグリシジルエーテル		2		
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン			27	30
2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-				
2'-メチルプロピルエーテル	20		10	10
(1) 式の構成単位				
(1) 式の構成単位				
置換基: R ¹	-C ₂ H ₅			
置換基: R ²	-CH ₃			
重合度: m	1			
重合度: n	1			
共重合体の数平均分子量	78万	360万		
共重合体のガラス転移温度 (°C)	-70	-62	溶媒に不溶 測定できず	溶媒に不溶 測定できず
共重合体の融解熱量 (J/g)	45	145	測定できず	測定できず
固体電解質フィルム柔軟性	折損せず	折損せず	フィルム形成 不能	フィルム形成 不能
固体電解質フィルムの導電率 (S/cm)				
25°C	7.5X10 ⁻⁴	1.2X10 ⁻⁶	測定できず	測定できず
65°C	塑性変形のた め測定困難	9.5X10 ⁻⁶	測定できず	測定できず

として有機錫ーリン酸エステル縮合物質 1 g と水分 10 ppm 以下に調整したグリシジルエーテル化合物 (1) 式 ($R^1, R^2 = CH_3$; $m, n = 2$) 2.22 g 及び溶媒として n-ヘキサン 1.000 g を仕込み、エチレンオキシド 2.8 g はグリシジルエーテル化合物の重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加した。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り出した後、常圧下 40°C で 24 時間、更に減圧下 45°C で 10 時間乾燥してポリマー 1.95 g を得た。この重合体のガラス転移温度は -75°C、ゲルパーミュエシオンクロマトグラフィによる重量平均分子量は 15 万、融解熱量は存在しなかった。¹H NMR スペクトルによるこの重合体のモノマー換算組成分析結果は第 7 表のとおりである。得られたポリエーテル共重合体 1 g を、モル比 (可溶性電解質塩化合物のモル数) / (ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数) が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液 1 g を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストした後、100°C、2 Kg/cm² で 10 分間加熱、加圧し、フィルムを得た。

実施例 44

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例 43 と同様にして重合した第 7 表のポリエーテル共重合体 1 g、及び架橋剤エチレンチオウレア 0.015 g、二塩基性フタル酸鉛 0.05 g とモル比 (電解質塩化合物のモル数) / (共重合体のエーテル酸素原子の総モル数) が 0.07 となるように過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液 0.8 g を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、170°C、60 Kg/cm² で 15 分間加熱、加圧し、フィルムを得た。

実施例 4 5

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例 4 3 と同様にして重合した第 7 表のポリエーテル共重合体 1 g、及び架橋剤ジクミルパーオキサイド 0.015 g と、モル比(可溶性電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネート溶液 0.7 g を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストした後、160°C、20 Kg w/cm² で 10 分間加熱、加圧し、ゲル状のフィルムを得た。

実施例 4 6

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例 4 3 と同様にして重合した第 7 表のポリエーテル共重合体 1 g、ポリエチレングリコールジメチルエステル(数平均分子量 Mn : 1000) 0.3 g 及び架橋剤ジクミルパーオキサイド 0.015 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、モル比(電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液 5 ml を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥した後、160°C、20 Kg/cm² で 10 分間加熱及び加圧してフィルムを得た。

実施例 4 7

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例 4 3 と同様にして重合した第 7 表のポリエーテル共重合体 1 g、ポリエチレングリコールジエチルエーテル(Mn : 1000) 0.2 g 及び架橋剤ジクミルパーオキサイド 0.015 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、モル比(電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が

0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液5mlを混合した。この溶液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストした後、160℃、20Kg/cm²で10分間加熱及び加圧し、フィルムを得た。

実施例48

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例43と同様にして重合した第7表のポリエーテル共重合体1g、ポリエチレングリコールのリチウム塩(数平均分子量400のポリエチレングリコールに2倍モルの金属リチウムを加えて、室温で3日間放置したもの)0.3g及び架橋剤ジクミルパーオキサイド0.015gをテトラヒドロフラン溶液20mlに溶解し、モル比(電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が0.05となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液5mlを混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストした後、160℃、20Kg/cm²で10分間加熱及び加圧し、フィルムを得た。

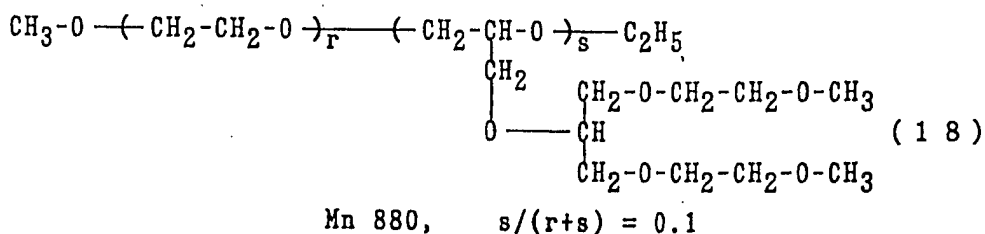
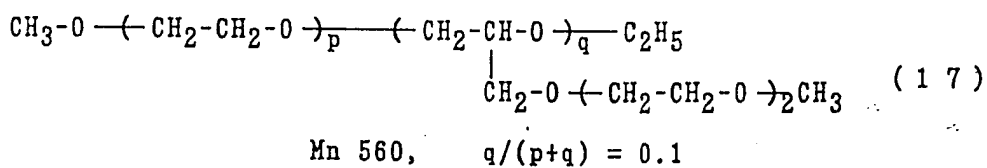
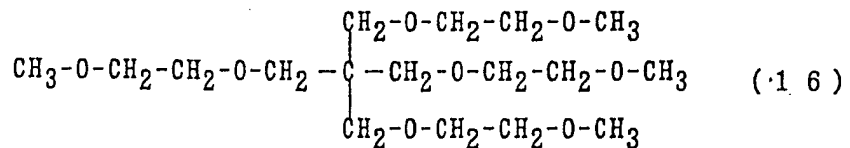
実施例49

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例43と同様にして重合した第7表に示すポリエーテル共重合体1g、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルのナトリウム塩(数平均分子量500のポリエチレングリコールモノエチルエーテルに等モルの金属ナトリウムを加えて、室温で3日間放置したもの)0.4gをモル比(電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が0.05となるようにリチウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミドのテトラヒドロフラン溶液20ml中に加え、これに反応性ケイ素基含有成分に対し等モル量の水を加え混合した。これをポリテトラフルオロエチレン製モールド上に

キャストした後、160℃、20Kg/cm²で10分間加熱及び加圧し、フィルムを得た。

実施例50～52

有機錫-リン酸エステル縮合物触媒で実施例43と同様にして重合した第7表に示すポリエーテル共重合体1g、及び架橋剤ジクミルパーオキサイド0.01g及びN,N'-m-フェニレンビスマレイミド0.005gと、モル比(可溶性電解質塩化合物のモル数)が0.06となるように過塩素酸リチウムのアセトニトリル溶液10mlを加え、実施例50では(16)式、実施例51では(17)式、実施例52では(18)式で示される分岐型のエチレングリコール誘導体を混合した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして乾燥後、160℃、20kgw/cm²で10分間加熱及び加圧してフィルムを得た。



(Mnは平均分子量である。)

比較例 9

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例 4 3 と同様にして重合した第 8 表のポリエチレンオキシド 1 g に、モル比(電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。更に、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(Mn : 1000)0.2 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解この溶液を添加した。ポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストして、加圧成型しフィルムを得た。

比較例 10

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例 4 3 と同様にして重合した第 8 表のポリエーテル重合体を用いた以外は比較例 9 と同様の操作を行ったが、フィルムにはならなかった。

比較例 11

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例 4 3 と同様にして重合した第 8 表のポリエーテル共重合体 1 g、及び架橋剤ジクミルパーオキシド 0.015 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解し、モル比(電解質塩化合物のモル数)/(ポリエーテル共重合体のエーテルの酸素原子の総モル数)が 0.05 となるように過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を混合した。更に、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(Mn : 1000)0.2 g をテトラヒドロフラン 20 ml に溶解この溶液を添加した。この混合液をポリテトラフルオロエチレン製モールド上にキャストしてテトラヒドロフランは充分除去されるように乾燥した後、160°C、20 Kg/cm²で 10 分間加熱、加圧し、フィルムを得た。

比較例 12

有機錫ーリン酸エステル縮合物触媒系で実施例 4 3 と同様にして重合した第 8 表のポリエーテル共重合体を使用した以外は実施例 4 5 と同様の方法でフィルムを得た。

実施例 5 3

電解質として実施例 4 5 で得られた高分子固体電解質、負極としてリチウム金属箔、及び正極としてコバルト酸リチウム(LiCoO₂)を用いて二次電池を構成した。高分子固体電解質のサイズは 10 mm X 10 mm X 0.2 mm である。リチウム箔のサイズは 10 mm X 10 mm X 0.1 mm である。コバルト酸リチウムは所定量の炭酸リチウム及び炭酸コバルト粉体を混合した後 900 °C で 5 時間焼成する事により調製した。次にこれを粉砕し、得られたコバルト酸リチウム 85 重量部に対してアセチレンブラック 12 重量部と実施例 4 5 で得られた架橋高分子固体電解質 3 重量部を加えロールで混合した後、300 Kgw/cm²の圧力で 10 mm X 10 mm X 2 mm にプレス成形して電池の正極とした。

実施例 4 5 で得られた高分子固体電解質をリチウム金属箔とコバルト酸リチウム板ではさみ、界面が密着するように 10 Kgw/cm²の圧力をかけながら 25 °C で電池の充放電特性を調べた。初期の端子電圧 3.8 V での放電電流は 0.1 mA/cm²であり、0.1 mA/cm²で充電可能であった。本実施例の電池は容易に薄いものに作製できるので、軽量でしかも大容量の電池になる。

第7表

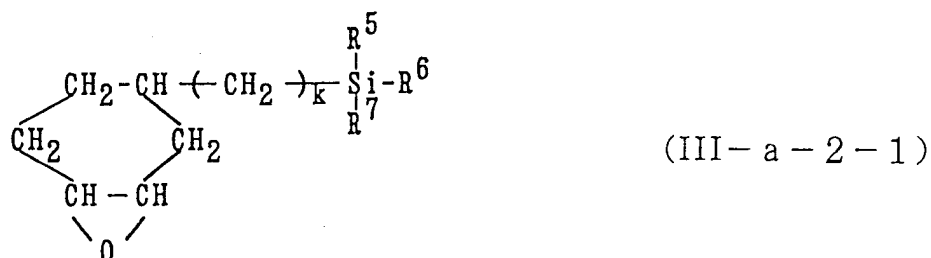
	43	44	45	46	47	48	49
生成共重合体の組成 (モル%)							
エチレンオキシド	50	90	52	59	89.97	54	68
アリルグリシジルエーテル			3				
メタクリル酸グリシジル				4			
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン					0.03		
2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-						14	12
2'-メチルプロピルエーテル							
(1) 式のモノマー	50	10	45	37	10	32	20
(1) 式の構成単位							
置換基: R ¹	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂
置換基: R ²	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
重合度: m	2	1	2	3	1	1	1
重合度: n	2	2	2	1	1	2	1
共重合体の重量平均分子量	15万	180万	72万	85万	220万	89万	56万
共重合体のガラス転移温度 (°C)	-75	-71	-74	-73	-69	-71	-72
共重合体の融解熱量 (J/g)	0	45	0	0	41	0	4
共重合体 1 g 当たりの有機溶媒又はポリアルキレン	1.0	0.8	0.7	0.3	0.2	0.3	0.4
グリコール系化合物の量 (g)							
固体電解質フィルム の導電率	1.0X10 ⁻²	5.6X10 ⁻³	7.9X10 ⁻³	4.4X10 ⁻³	3.5X10 ⁻³	6.2X10 ⁻³	3.9X10 ⁻³
(S/cm) 25°C							

第7表 (つづき)

	50	51	52
生成共重合体の組成 (モル%)			
エチレンオキシド	80	75	80
アリルグリシジルエーテル	2	3	1
メタクリル酸グリシジル			
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン			
2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-			
2'-メチルプロピルエーテル			
(1) 式のモノマー	18	22	19
(1) 式の構成単位			
置換基: R ¹	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃
置換基: R ²	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
重合度: m	2	2	2
重合度: n	2	1	2
共重合体の重量平均分子量	120万	70万	95万
共重合体のガラス転移温度 (°C)	-69	-72	-72
共重合体の融解熱量 (J/g)	35	1	2
共重合体 1 g 当たりの有機溶媒又はポリアルキレン			
グリコール系化合物の量 (g)	0.5	1.0	1.0
固体電解質フィルム の導電率			
(S/cm) 25°C	3.0X10 ⁻³	5.3X10 ⁻³	4.5X10 ⁻³

第8表

	比較例				
	9	10	11	12	
生成共重合体の組成 (モル%)					
エチレンオキシド	100		98	58	
アクリルグリシジルエーテル			2	3	
エピクロロヒドリン				39	
(1) 式のモノマー		100			
(1) 式の構成単位					
置換基: R ¹		-C ₂ H ₅			
置換基: R ²		-CH ₃			
重合度: m			1		
重合度: n			2		
共重合体の重量平均分子量	120万	10万	95万	22万	
共重合体のガラス転移温度 (°C)	-59	-74	-62	-49	
共重合体の融解熱量 (J/g)	168	0	153	0	
共重合体 1 g 当たりの有機溶媒又はポリアルキレン					
グリコール系化合物の量 (g)	0.2	0.2	0.2	0.6	
固体電解質フィルム		フィルム			
(S/cm)			形成不能	1.3X10 ⁻⁴	1.6X10 ⁻⁶
25°C					

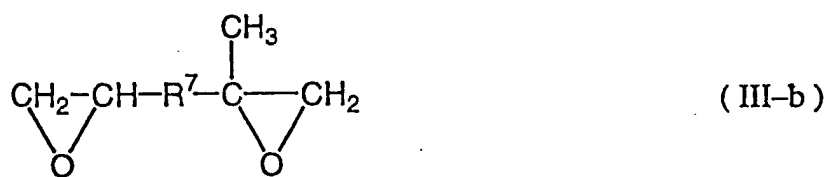


[式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は各々同一であっても、異なってもよいが、少なくとも一個がアルコキシ基であり、残りがアルキル基である。 k は1～6を表す。]

で示される請求項1に記載のポリエーテル共重合体。

6. 繰り返し単位(C)を形成する反応性ケイ素基を有する単量体は、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、4-(1,2-エポキシ)ブチルトリメトキシシラン、5-(1,2-エポキシ)ペンチルトリメトキシシラン、及び2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランである請求項1に記載のポリエーテル共重合体。

7. 繰り返し単位(C)を形成する2つのエポキシ基を有する単量体が、式(III-b)：



[式中、 R^7 は、2価の有機基である。]

で示されるものである請求項1に記載のポリエーテル共重合体。

8. 式(III-b)における R^7 基が、
 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CHA}^1-\text{CHA}^2-\text{O})_m-\text{CH}_2-$ 、

-(CH₂)_m-、

-CH₂O-Ph-OCH₂-

[式中、A¹およびA²は水素またはメチル基であり、Phはフェニレン基であり、mは0~12の数である。]

である請求項7に記載のポリエーテル共重合体。

9. 繰り返し単位(C)を形成する2つのエポキシ基を有する単量体が、2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテル、またはエチレングリコール-2,3-エポキシプロピル-2',3'-エポキシ-2'-メチルプロピルエーテルである請求項1に記載のポリエーテル共重合体。

10. 繰り返し単位(C)を形成するエチレン性不飽和基を有する単量体が、式(III-c) :



[式中、R⁸はエチレン性不飽和基を有する基である。]

で示される請求項1に記載のポリエーテル共重合体。

11. 繰り返し単位(C)を形成するエチレン性不飽和基を有する単量体が、アリルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキシルグリシジルエーテル、 α -テルピニルグリシジルエーテル、シクロヘキセニルメチルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アリルフェニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、4,5-エポキシ-2-ペンテン、1,2-エポキシ-5,9-シクロドデカジエン、3,4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-5-シクロオクテン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジル、クロトン酸グリシジル、グリシジル-4-ヘキセノエート、1~12個のオキシエチレン鎖

(3) 要すれば存在する、非プロトン性有機溶媒、および数平均分子量が200～5000の直鎖型または分岐型のポリアルキレングリコールの誘導体もしくは金属塩又は該誘導体の金属塩からなる群から選択された可塑剤

からなる高分子固体電解質。

16. 電解質塩化合物(2)が金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンから選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 $X^1SO_3^-$ 、 $[(X^1SO_2)(X^2SO_2)N]^-$ 、 $[(X^1SO_2)(X^2SO_2)(X^3SO_2)C]^-$ 、及び $[(X^1SO_2)(X^2SO_2)YC]^-$ (但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、及びYは電子吸引性基である。)から選ばれた陰イオンとからなる化合物である請求項15に記載の高分子固体電解質。

17. X^1 、 X^2 、及び X^3 は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリアル基であり、Yがニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基、又はシアノ基である請求項15に記載の高分子固体電解質。

18. 金属陽イオンがLi, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca、及びBaから選ばれた金属の陽イオンである請求項15に記載の高分子固体電解質。

19. 金属陽イオンが遷移金属の陽イオンである請求項15に記載の高分子固体電解質。

20. 金属陽イオンが、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、及びAgから選ばれた金属の陽イオンである請求項15に記載の高分子固体電解質。

21. 電解質塩化合物とポリエーテル共重合体の配合割合が電解質塩化合物のモル数/共重合体中のオキシエチレン単位の総モル数の値が0.0001~5である請求項15に記載の高分子固体電解質。

22. 非プロトン性有機溶媒がエーテル類又はエステル類から選ばれた非プロトン性有機溶媒である請求項15に記載の高分子固体電解質。

23. 非プロトン性有機溶媒がプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ブチレンカーボネート、3-メチル-2-オキサゾリドンから選ばれた有機溶媒である請求項15に記載の高分子固体電解質。

24. 非プロトン性有機溶媒がトリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテルから選ばれた有機溶媒である請求項15に記載の高分子固体電解質。

25. ポリアルキレングリコールの数平均分子量が200~2000である請求項15に記載の高分子固体電解質。

26. ポリアルキレングリコールがポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールである請求項15に記載の高分子固体電解質。

27. ポリアルキレングリコールの誘導体がエーテル誘導体又はエステル誘導体である請求項15に記載の高分子固体電解質。

28. ポリアルキレングリコールのエーテル誘導体がポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテルのいずれかである請求項27に記載の高分子固体電解質。

29. ポリアルキレングリコールのエステル誘導体がポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステル、ポリエチレングリコール酢酸エステルのいずれかである請求項27に記載の高分子固体電解質。

30. ポリアルキレングリコールの金属塩がナトリウム塩、リチウム塩、又はジアルキルアルミニウム塩のいずれかである請求項15に記載の高分子固体電解質。

31. ポリアルキレングリコールの金属塩はポリエチレングリコールのリチウム塩、ポリエチレングリコールのジアルキルアルミニウム塩のいずれかである請求項15に記載の高分子固体電解質。

32. ポリアルキレングリコール誘導体の金属塩がポリエチレングリコールモノメチルエーテルのリチウム塩、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルのリチウム塩、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルのリチウム塩のいずれかである請求項15に記載の高分子固体電解質。

33. ポリアルキレングリコール誘導体の金属塩がポリエチレングリコールモノメチルエーテルのジオクチルアルミニウム塩、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルのジオクチルアルミニウム塩、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルのジオクチルアルミニウム塩のいずれかである請求項15に記載の高分子固体電解質。

34. ポリエーテル共重合体100重量部に対して可塑剤が1~2000重量部である請求項15に記載の高分子固体電解質。

35. 請求項1に記載の高分子固体電解質、正極および負極を有してなる電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C08G65/22, 65/08, 77/46, 59/22, C08F299/02, C08L71/02, 83/12, 63/00, C08K3/24, 5/42, H01M6/18, 10/40, H01G9/025 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ C08G65/02-32, 77/04-46, 59/00-72, C08F299/02, C08L71/02-03, C08K, H01M6/18, 10/40, H01G9/025 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1997 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1997 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1995 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L, CAS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-304051, A (Yuasa Corp., Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), November 16, 1993 (16. 11. 93), Claims ; column 3, line 43 to column 4, line 43 ; column 5, lines 13 to 25 ; column 5, line 44 to column 6, line 34 ; column 7, lines 2 to 15 (Family: none)	1-35
A	JP, 2-295004, A (Hitachi Maxell, Ltd.), December 5, 1990 (05. 12. 90), Claims ; page 4, lower right column, lines 1 to 11 (Family: none)	1-35
A	JP, 3-47833, A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), February 28, 1991 (28. 02. 91), Claims ; page 3, upper left column, lines 1 to 8 ; page 3, lower left column, line 17 to lower right column, line 11 & EP, 392839, A1 & CA, 2014442, A & US, 5116541, A & DE, 69020777, E & KR, 9501854, B1	1-35
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search February 27, 1998 (27. 02. 98)		Date of mailing of the international search report March 10, 1998 (10. 03. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04499

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 62-169823, A (Osaka Soda Co., Ltd.), July 27, 1987 (27. 07. 87), Claims & EP, 222586, A1 & US, 4711950, A & DE, 3650211, G	1-14
A	US, 3297783, A (F.E. Bailey, Jr.), January 10, 1967 (10. 01. 67), Claims ; column 3, line 9 to column 4, line 62 (Family: none)	1-14

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl^o C08G65/22, 65/08, 77/46, 59/22, C08F299/02 C08L71/02, 83/12, 63/00, C08K3/24, 5/42 H01M6/18, 10/40, H01G9/025</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl^o C08G65/02-32, 77/04-46, 59/00-72, C08F299/02 C08L71/02-03, C08K H01M6/18, 10/40, H01G9/025</p>														
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <p>日本国実用新案公報 1926-1997年 日本国公開実用新案公報 1971-1995年 日本国登録実用新案公報 1994-1997年</p>														
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>WPI/L, CAS</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>J P, 5-304051, A (株式会社ユアサコーポレーション, 第一工業製薬株式会社), 16.11月.1993 (16.11.93), 特許請求の範囲, 第3欄43行-第4欄43行, 第5欄13-25行, 第5欄44行-第6欄34行, 第7欄2-15行 (ファミリーなし)</td> <td>1-35</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>J P, 2-295004, A (日立マクセル株式会社), 5.12月. 1990 (05.12.90), 特許請求の範囲, 第4頁右下欄 1-11行 (ファミリーなし)</td> <td>1-35</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>J P, 3-47833, A (第一工業製薬株式会社), 28.2月. 1991 (28.02.91), 特許請求の範囲, 第3頁左上欄</td> <td>1-35</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	A	J P, 5-304051, A (株式会社ユアサコーポレーション, 第一工業製薬株式会社), 16.11月.1993 (16.11.93), 特許請求の範囲, 第3欄43行-第4欄43行, 第5欄13-25行, 第5欄44行-第6欄34行, 第7欄2-15行 (ファミリーなし)	1-35	A	J P, 2-295004, A (日立マクセル株式会社), 5.12月. 1990 (05.12.90), 特許請求の範囲, 第4頁右下欄 1-11行 (ファミリーなし)	1-35	A	J P, 3-47833, A (第一工業製薬株式会社), 28.2月. 1991 (28.02.91), 特許請求の範囲, 第3頁左上欄	1-35
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号												
A	J P, 5-304051, A (株式会社ユアサコーポレーション, 第一工業製薬株式会社), 16.11月.1993 (16.11.93), 特許請求の範囲, 第3欄43行-第4欄43行, 第5欄13-25行, 第5欄44行-第6欄34行, 第7欄2-15行 (ファミリーなし)	1-35												
A	J P, 2-295004, A (日立マクセル株式会社), 5.12月. 1990 (05.12.90), 特許請求の範囲, 第4頁右下欄 1-11行 (ファミリーなし)	1-35												
A	J P, 3-47833, A (第一工業製薬株式会社), 28.2月. 1991 (28.02.91), 特許請求の範囲, 第3頁左上欄	1-35												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>27.02.98</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>10.03.98</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>大熊 幸治 印</p> <p>4 J 9042</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>													

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	1-8行, 第3頁左下欄17行-右下欄11行 &EP, 392839, A1&CA, 2014442, A &US, 5116541, A&DE, 69020777, E &KR, 9501854, B1	
A	JP, 62-169823, A (大阪曹達株式会社), 27. 7 月. 1987 (27. 07. 87), 特許請求の範囲 &EP, 222586, A1&US, 4711950, A &DE, 3650211, G	1-14
A	US, 3297783, A (F.E. Bailey, Jr.), 10. 1月. 19 67 (10. 01. 67), 特許請求の範囲, 第3欄9行-第4欄 62行 (ファミリーなし)	1-14