(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2003 年11 月6 日 (06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/092017 A1

(51) 国際特許分類[7]: H01B 1/06, C08G 65/02, H01B 13/00, H01M 10/40, 4/62

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/05392

(22) 国際出願日: 2003 年4 月25 日 (25.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-127433 2002 年4 月26 日 (26.04.2002) JP
特願2002-285069 2002 年9 月30 日 (30.09.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都 千代田区丸の内 二丁目６番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西尾 英之 (NISHIO,Hideyuki) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都 千代田区丸の内 二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 大西 秀典 (ONISHI,Hidenori) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都 千代田区丸の内 二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 内田 幸男 (UCHIDA,Yukio); 〒105-0014 東京都 港区芝 二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MOLDING MATERIAL FOR HIGH-MOLECULAR SOLID ELECTROLYTES, MOLDINGS OF HIGH-MOLECULAR SOLID ELECTROLYTES AND PROCESS FOR PRODUCTION THREOF, AND POLYETHER POLYMER AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 高分子固体電解質用成形材料、高分子固体電解質成形体およびその製造方法、ならびにポリエーテル重合体およびその製造方法

(57) Abstract: A molding material for high-molecular solid electrolytes, consisting of a polyether polymer having a water content of 400 to 5,000 ppm by weight; moldings of high-molecular solid electrolytes which are produced by mixing the molding material with an electrolyte salt soluble in the polyether polymer and molding the resulting mixture and which are excellent in ionic conductivity and mechanical strengths; and a polyether polymer having a water content of 0.04 wt% or below and a toluene- insoluble content of 5 wt% or below, which can give moldings of high-molecular solid electrolytes having smooth surfaces.

(57) 要約: 水分含有量が４００～５，０００重量ｐｐｍであるポリエーテル重合体からなる高分子固体電解質用成形材料。この高分子固体電解質用成形材料と、ポリエーテル重合体に可溶な電解質塩化合物とを、混合、成形してなる高分子固体電解質成形体は、イオン伝導性および機械的強度に優れている。水分含有量が０．０４重量%以下であり、かつトルエン不溶分が５重量%以下であるポリエーテル重合体。このポリエーテル重合体から表面が平滑な高分子固体電解質成形体が得られる。

WO 03/092017 A1

明細書

高分子固体電解質用成形材料、高分子固体電解質成形体およびその製造方法、ならびにポリエーテル重合体およびその製造方法

技術分野

本発明は、ポリエーテル重合体からなる高分子固体電解質用成形材料、高分子固体電解質成形体およびその製造方法、ならびにポリエーテル重合体およびその製造方法に関する。

本発明の高分子固体電解質用成形材料を成形してなる高分子固体電解質成形体は、イオン伝導度が高く、良好な機械的強度を有し、電池などの電気化学デバイスに好適に用いられ、特にリチウム電池などのカソードとして最も好適である。

背景技術

従来、電池用電解質は、イオン伝導性の点から液状あるいはゲル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から強度の高い外装を使用しなければならず、電池の小型軽量化に限界があることが問題となっている。

上記問題の解決のため、高分子固体電解質が検討されている。高分子固体電解質は、加工性や柔軟性に優れることから電池形状の自由度が高く、さらには電解液を含まないことから安全性の面でもその開発が期待されている。例えば、エチレンオキシドープロピレンオキシド共重合体にアルカリ金属塩を含有させてイオン伝導性固体電解質に応用する試みが既に提案されている（例えば、特開昭６１－８３２４９号公報、特開昭６３－１３６４０７号公報および特開平２－２４９７５号公報参照）。しかしながら、これらのイオン伝導性固体電解質には、イオン伝導性、機械的特性ともにより一層の向上が求められている。さらに、高分子固体電解質が電池などに使用される場合は、その製造工程においてフィルム状で取り扱われるため、フィルム加工に適した材料であることも必要とされている。また電池出力を向上させるためにはフィルムをできるだけ薄膜化することが求め

られている。

ところで、薄膜であっても機械的強度に優れる高分子固体電解質フィルムを得るためには、電解質用の成形材料として、引張弾性率などの機械的物性に優れる高分子材料が必要となるが、そのような高分子材料は一般的に成形加工時の溶融粘度が高く流動性が悪い。そこで、溶融粘度を下げる目的で固体電解質用の高分子材料に可塑剤を配合することが通常行われるが、目的とする値まで溶融粘度を低減させるためには可塑剤が多量必要となる。また、多量の可塑剤を使用すると、成形加工時に、特に押出成形時に、ロールなどに粘着し易くなって加工性が悪くなり、得られる高分子固体電解質成形体の機械的強度も低下する。また、高分子固体電解質のイオン伝導性も低下してこれを用いた電池性能も低下する。

ところで、ポリエーテル重合体を固体電解質として使用する場合は、架橋可能な反応性官能基を有するポリエーテル重合体をフィルムに成形し、次いでこのフィルムを有機過酸化物などのラジカル開始剤や、活性放射線などにより架橋して使用するのが通常である。しかしながら、この架橋可能な反応性官能基を有する重合体を製造するには、架橋可能なモノマーを使用するので、重合時に架橋物を生成しやすい。このような架橋物を多く含む重合体を用いると、加工性やフィルムの均一性が損なわれるため電池性能や安全性の低下を招く。

トリイソブチルアルミニウムにジアザビシクロウンデセンの有機酸塩とリン酸を反応させた触媒（特公昭５６－５１１７１号公報）を用いると、重合時の架橋を比較的抑制することができる。また、本発明者らは、活性水素を有しないルイス塩基性物質を共存させることで重合時の架橋をさらに抑制できることを見出した（特願２００１－３４１１５５号）。しかしながら、回収した重合体中の架橋物の量はばらつく場合があり、架橋物の少ないポリエーテル系重合体をより安定して製造する方法が求められていた。

発明の開示

上記のような実情に鑑み、本発明の目的は、イオン伝導性および機械的強度に優れる高分子固体電解質成形体を得るのに好適な、成形加工性に優れた高分子固体電解質用成形材料；該成形材料を成形してなる高分子固体電解質成形体；およ

び該成形材料を用いて高分子固体電解質成形体を製造する方法を提供することにある。

さらに他の目的は、架橋物が少なく、固体電解質に好適に用いることができるポリエーテル重合体、およびその製造方法を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、特定量の水分を含むポリエーテル重合体を用いて高分子固体電解質フィルムを押出成形すると、水分を含まない場合に比較して溶融粘度が飛躍的に低下して流動性が増す結果、成形加工性に優れ、ロールなどからの離型性も向上すること、また、水分を含んでいる成形材料を用いているにもかかわらず、得られる高分子固体電解質成形体は含有水分量が低くイオン伝導性に優れ、機械的強度も優れることを見出した。

さらに、ポリエーテル重合体の製造プロセスにおいて、重合反応停止以降の工程において重合体が水分と接触しないように制御すると架橋物の生成を抑制できること、また、ポリエーテル重合体に含まれる水分が少ないと電気的安定性に優れた電解質が得られることを見出した。

上記の知見に基づいて、本発明者らは、本発明を完成するに至った。

かくして、本発明によれば、第１に、水分含有量が４００～５，０００重量ｐｐｍであるポリエーテル重合体からなることを特徴とする高分子固体電解質用成形材料が提供される。

第２に、上記高分子固体電解質用成形材料と、ポリエーテル重合体に可溶な電解質塩化合物とを混合、成形してなることを特徴とする高分子固体電解質成形体が提供される。

第３に、水分含有量が４００～５，０００重量ｐｐｍであるポリエーテル重合体からなる高分子固体電解質用成形材料と、該重合体に可溶な電解質塩化合物とを、混合、成形することを特徴とする高分子固体電解質成形体の製造方法が提供される。

第４に、水分含有量が０．０４重量％以下であり、かつトルエン不溶分が５重量％以下であることを特徴とするポリエーテル重合体が提供される。

第５に、オキシラン単量体を開環重合する工程、重合反応を停止する工程、次いで、溶媒を除去する工程を含むポリエーテル重合体の製造方法であって、前記

重合反応停止以降の工程において、重合体が接触する系中の水分を生成した重合体に対し０．０４重量％以下に制御することを特徴とするポリエーテル重合体の製造方法が提供される。

第６に、水分含有量が０．０４重量％以下であり、かつトルエン不溶分が５重量％以下であるポリエーテル重合体と、該重合体に可溶の電解質塩化合物とを含有することを特徴とする高分子固体電解質が提供される。

発明を実施するための最良の形態

高分子固体電解質用成形材料

本発明の高分子固体電解質用成形材料は、水分含有量が４００～５，０００重量ｐｐｍであるポリエーテル重合体からなる。

高分子固体電解質は、水分を含んでいると電解質塩化合物などと反応して電池性能を低下させるため、その材料となるポリエーテル重合体の水分含有量を極力低減させるのが一般的であった。しかし、本発明の成形材料は、高分子固体電解質の材料に通常含まれる水準を超えた量の水分を含むことを特徴とする。

本発明の成形材料を構成するポリエーテル重合体中に含まれる水分量は、好ましくは７００～４，０００重量ｐｐｍ、より好ましくは１，０００～３，０００重量ｐｐｍである。ポリエーテル重合体の水分含有量が過度に少ないと、成形時の溶融粘度の低下が不十分で薄膜の高分子固体電解質フィルムが得られなくなるおそれがある。一方、水分含有量が過度に大きいと、得られる高分子固体電解質フィルムの水分量が多くなり、これを用いた電池の充放電特性などの電池性能が低下するおそれがある。

本発明の高分子固体電解質用成形材料は、それに特定量含まれる水分が顕著な可塑化作用を有し、例えば押出成形の場合には押出機のダイ圧を低く安定化させるので、薄いフィルムを円滑に製造することを可能にする。しかも、成形して得られるフィルムの水分量は、高分子固体電解質としての許容上限量よりも少なくなるために、このフィルムを電池に利用することによりイオン導電性の向上した高出力電池が得られる。

本発明に用いるポリエーテル重合体は、オキシラン単量体を開環重合して得ら

れるオキシアルキレン繰り返し単位を主構造単位とするものであれば特に限定されない。オキシラン単量体の種類も特に限定されないが、本発明に用いるポリエーテル重合体は、エチレンオキシド単量体（ａ）の単位（Ａ）を主構造単位とするものが好ましい。該単量体単位（Ａ）を、重合体全繰り返し単位中、７０～９９モル％含有し、エチレンオキシド単量体（ａ）と共重合可能なその他のオキシラン単量体（ｂ）の単位（Ｂ）を１～３０モル％含有するものが特に好ましい。

ポリエーテル重合体中のエチレンオキシド単量体単位（Ａ）量は、より好ましくは８０～９８モル％、特に好ましくは９０～９７モル％である。エチレンオキシド単量体単位（Ａ）量が少なすぎると、このポリエーテル重合体を含有してなる高分子固体電解質用成形材料を成形して成る高分子固体電解質成形体の機械的強度が不足し、押出フィルムの場合はロールなどに粘着しやすくなるため安定的に薄膜フィルムを成形することが困難になる恐れがある。エチレンオキシド単量体単位（Ａ）量が多すぎると得られる高分子固体電解質成形体のイオン伝導度が低下し低温での電池特性が低下する恐れがある。

ポリエーテル重合体中の上記オキシラン単量体単位（Ｂ）量は、より好ましくは２～２０モル％、さらに好ましくは３～１５モル％、特に好ましくは７～１０モル％である。

前記オキシラン単量体単位（Ｂ）の構成成分である、エチレンオキシド単量体と共重合可能なその他のオキシラン単量体（ｂ）としては、炭素数３～２０のアルキレンオキシド、炭素数１～１０のグリシジルエーテル、ビニル化合物オキシド、などが挙げられる。

炭素数３～２０のアルキレンオキシドの具体例としては、プロピレンオキシド、１，２－エポキシブタン、１，２－エポキシ－イソブタン、２，３－エポキシブタン、１，２－エポキシヘキサン、１，２－エポキシオクタン、１，２－エポキシデカン、１，２－エポキシテトラデカン、１，２－エポキシヘキサデカン、１，２－エポキシオクタデカン、１，２－エポキシエイコサンなどの鎖状アルキレンオキシド；１，２－エポキシシクロペンタン、１，２－エポキシシクロヘキサン、１，２－エポキシシクロドデカンなどのシクロアルキレンオキシド；などが挙げられる。炭素数１～１０のグリシジルエーテルの具体例としては、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテルなどのア

ルキルグリシジルエーテル；フェニルグリシジルエーテルなどのアリールグリシジルエーテル；などが挙げられる。ビニル化合物オキシドの具体例としては、スチレンオキシドなどが挙げられる。これらは２種以上を併用してもよい。これらの中でも、鎖状アルキレンオキシドが好ましく、重合反応性の高いプロピレンオキシドおよび１，２－エポキシブタンが最も好ましい。これらのオキシラン単量体（ｂ）は、単独で、または２種以上を組合わせ用いることができる。

また、オキシラン単量体（ｂ）は、上記単量体以外に、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ブタジエンジオキシド、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルなどのジエポキシ化合物を含んでいてもよい。オキシラン単量体（ｂ）中にこれらの化合物を含むと、これを用いて得られるオキシラン単量体単位（Ｂ）に分岐構造を導入することがきる。ジエポキシ化合物を用いる場合、その含有量はオキシラン単量体（ｂ）とエチレンオキシド単量体（ａ）との合計量に対して、好ましくは０．１～５モル％である。

本発明の成形材料を架橋成形して架橋成形体として用いる場合には、前記オキシラン単量体（ｂ）は、その一部として架橋性官能基を有するオキシラン単量体（ｃ）（以下、「架橋性オキシラン単量体（ｃ）」ということがある）を含むことが好ましい。架橋性官能基とは、加熱や活性放射線照射などにより架橋構造を形成し得る官能基である。オキシラン単量体（ｂ）の一部として架橋性オキシラン単量体（ｃ）を使用すると、本発明の成形材料を架橋成形して架橋成形体として用いる場合に、その架橋が容易になり、強度の高い高分子固体電解質フィルムを容易に得ることができる。その場合、架橋性オキシラン単量体（ｃ）の使用量は、ポリエーテル重合体の重合に用いる全オキシラン単量体に対し、その上限が、通常１５モル％、好ましくは９モル％、より好ましくは７モル％、特に好ましくは５モル％である。その使用量が多すぎると、成形前に成形材料がゲル化反応など起こし易くなって成形加工性が低下するおそれがある。使用量の下限は、好ましくは１モル％、より好ましくは２モル％である。その使用量が低すぎると強度の高い高分子固体電解質フィルムを得ることが困難になる。

架橋性オキシラン単量体（ｃ）としては、エポキシ化合物のハロゲン化物、ビニル基を有するエポキシ化合物などが挙げられる。エポキシ化合物のハロゲン化

物としては、例えば、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、エピヨードヒドリン、エピフルオロヒドリン、β－メチルエピクロルヒドリンなどのエピハロヒドリンなどのハロゲン化アルキレンオキシド；ｐ－クロロスチレンオキシド；ジブロモフェニルグリシジルエーテル；などが挙げられる。

ビニル基を有するエポキシ化合物としては、例えば、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル、ｏ－アリルフェニルグリシジルエーテルなどのエチレン性不飽和グリシジルエーテル；ブタジエンモノエポキシド、クロロプレンモノエポキシド、４，５－エポキシ－２－ペンテン、３，４－エポキシ－１－ビニルシクロヘキセン、１，２－エポキシ－５，９－シクロドデカジエンなどのジエンまたはポリエンのモノエポキシド；３，４－エポキシ－１－ブテン、１，２－エポキシ－５－ヘキセン、１，２－エポキシ－９－デセンなどのアルケニルエポキシド；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジル－４－ヘプテノエート、グリシジルソルベート、グリシジルリノレート、グリシジル－４－メチル－３－ペンテノエート、３－シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル、４－メチル－３－シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステルなどエチレン性不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類；などが挙げられる。

架橋性オキシラン単量体（ｃ）は一種類のみを用いても、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、ハロゲン化アルキレンオキシドやエチレン性不飽和グリシジルエーテルが好ましく、アリルグリシジルエーテル、エピクロロヒドリンが特に好ましい。

上記オキシラン単量体を開環重合するための重合触媒は、特に限定されず、オキシラン化合物の開環重合触媒として従来公知の重合触媒を用いることができる。開環重合触媒の例としては、有機アルミニウムに水とアセチルアセトンとを反応させた触媒（特公昭３５－１５７９７号公報）、トリイソブチルアルミニウムにリン酸とトリエチルアミンとを反応させた触媒（特公昭４６－２７５３４号公報）、トリイソブチルアルミニウムにジアザビアシクロウンデセンの有機酸塩とリン酸とを反応させた触媒（特公昭５６－５１１７１号公報）；アルミニウムアルコキサイドの部分加水分解物と有機亜鉛化合物とからなる触媒（特公昭４３－２９４５号公報）、有機亜鉛化合物と多価アルコールとからなる触媒（特公昭４

５－７７５１号公報）、ジアルキル亜鉛と水とからなる触媒（特公昭３６－３３９４号公報）などの有機亜鉛化合物を含有する触媒；有機スズ化合物とリン酸エステル化合物からなる触媒（特公昭４６－４１３７８号公報）などの有機スズ化合物を含有する触媒；水酸化カリウムやナトリウムメトキシドなどのアルカリ金属を含有する触媒；などが挙げられる。

中でも、架橋物の生成を抑制するためには、有機アルミニウム化合物を含有する触媒や有機スズ化合物を含有する触媒が好ましく、有機アルミニウム化合物を含有する触媒がより好ましく、トリイソブチルアルミニウムにリン酸とトリエチルアミンを反応させた触媒が特に好ましい。有機アルミニウム化合物を含有する触媒や有機スズ化合物を含有する触媒は、脱水剤としても機能するため、架橋物の生成を抑制できる。また、トリイソブチルアルミニウムにジアザビアシクロウンデセンの有機酸塩とリン酸とを反応させた触媒を用いると、フィルム強度を低下させる要因となるトルエン不溶分の生成が少なくなるので一層好ましい。

重合反応においては、活性水素を有しないルイス塩基性物質を添加するのが好ましい。活性水素を有しないルイス塩基性物質を添加することにより、重合時の架橋物の生成をさらに抑制することができる。活性水素を有しないルイス塩基性物質の具体例としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル化合物；フェニルイソシアネートなどのイソシアネート化合物；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどのエステル化合物；カリウムｔ－アミルオキシド、カリウムｔ－ブチルオキシドなどのアルカリ金属アルコキシド化合物；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン化合物；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド；などが挙げられる。

これらの中でも、ニトリル化合物、環状エーテル化合物およびエステル化合物が好ましく、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチルがより好ましく、アセトニトリルが特に好ましい。

これらのルイス塩基性物質はそれぞれ単独で、または２種以上を組み合わせて使用することができる。ルイス塩基性物質の全単量体量に対する使用量は、通常、０．０１～２０重量％、好ましくは、０．０５～１０重量％、より好ましくは０．

１～５重量％である。

重合溶媒は、重合触媒を失活させないものであれば特に限定されない。例えば、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサンなどの鎖状飽和炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；などが用いられる。溶媒の使用量は特に限定されないが、単量体濃度が通常１～５０重量％、好ましくは１０～３０重量％になるように用いる。

重合方法としては、溶液重合法または溶媒スラリー重合法などの重合法を用いることができるが、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロペンタンなどの溶媒を用いた溶媒スラリー重合法を用いるのが好ましい。

溶媒スラリー重合においては、重合に使用する単量体のうち、溶媒に不溶な重合体を与える単量体と溶媒に可溶な重合体を与える単量体とで予め触媒を処理しておくことが、重合反応系の安定性の観点から好ましい。触媒の処理は、触媒成分と少量の上記各単量体とを混合し、０～１００℃、好ましくは３０～５０℃の温度で３～３０分熟成させればよい。このようにして熟成した触媒の使用によって重合缶への重合体の付着を防止することができる。

重合反応は、０～１００℃、好ましくは３０～７０℃で、回分式、半回分式、連続式などの任意の方法で行うことができる。

本発明の高分子固体電解質成形体を構成するポリエーテル重合体は、その水分含有量が特定範囲に調整されなければならない。水分含有量の調整方法としては、（１）重合終了時の重合反応混合物に所定量の水分を添加し、次いで重合体を回収し、水分含有量が目的とする量になるまで乾燥する方法、（２）重合体を重合反応混合物から回収して乾燥する際に、一定濃度の水分を含む不活性ガスを乾燥器内に導入したり、乾燥条件を制御したりして重合体中の水分含有量が目的とする量になるまで乾燥する方法、（３）重合体を回収後に、水分含有量が４００重量ｐｐｍ未満になるまで一旦乾燥し、次いで、一定濃度の水分を含む不活性ガスや大気などと一定時間接触させて水分含有量が所望値になるまで吸湿させる方法、などが挙げられるが、これらの方法に限定されない。また、これらの方法はその複数を組み合わせ実施してもよい。

例えば、上記（１）の方法においては、重合に用いる単量体、重合溶媒および

重合触媒を全て脱水処理し、無水の不活性ガスで置換した反応器中で重合した後、得られる重合反応混合物に蒸留水を添加し、ポリエーテル重合体を回収する。この際、最終的に得られるポリエーテル重合体中の水分含有量を目的値にするために必要な、重合反応混合物に添加する水分量は、予め実験により求めておき、ポリエーテル重合体の回収条件（乾燥条件など）も決めておけばよい。

本発明で使用するポリエーテル重合体は、その重量平均分子量（Ｍｗ）が通常１万～１，０００万、好ましくは３万～５００万、より好ましくは１０万～１５０万、特に好ましくは１５万～１００万、最も好ましくは２０万～６０万である。

分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ、ここでＭｎは数平均分子量）は、好ましくは１．５～１３、より好ましくは１．６～１２、特に好ましくは１．７～１１である。

Ｍｗが上記範囲であると、これを用いた高分子固体電解質用成形材料のフィルム押出成形加工時の流動性および形状保持性並びに得られる高分子固体電解質フィルムの柔軟性および機械的強度に優れる。Ｍｗが大きすぎると溶融粘度が高く、成形機のトルクやダイ圧が上昇するため成形加工が困難となる恐れがある。Ｍｗが小さすぎると得られる高分子固体電解質フィルムの機械的強度が不足してフィルムが破れ易く、フィルムが粘着し易くなるため、薄膜フィルムを安定的に成形することが困難になる。また、Ｍｗ／Ｍｎの値が大きすぎると、フィルム成形時の溶融粘度が高いため、押出成形時にダイ圧力が上昇して加工困難になったり、押出成形の後にフィルムがロールに粘着しやすくなったりするおそれがある。

本発明の成形材料には、必要に応じて、老化防止剤、光安定剤、滑剤、滑剤、難燃剤、防黴剤、帯電防止剤、着色剤、補強材、充填剤などの添加剤を加えてもよい。

老化防止剤は特に限定されることはなく、その具体例としては、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール、ｎ－オクタデシル－３－（４’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）プロピオネート、４，４’－ブチリデン－ビス－（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレン－ビス－（４－エチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、テトラキス－［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタンなどのフェノール系老化防止剤；４，４’－チオビス－（６－ｔｅｒｔ－ブチル－３－メチルフェノール）、２，２’－チ

オビス－（６－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール）などのチオフェノール系老化防止剤；トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイトなどの有機ホスファイト系老化防止剤；など従来公知のものを用いることができる。中でも、フェノール系老化防止剤が好ましく、ヒンダードフェノール系老化防止剤が特に好ましい。

老化防止剤の添加量は、通常オキシラン単量体単位の全量に対し０．００１～３重量部の範囲である。

補強剤は格別限定されないが、通常、アルミニウム、珪素、チタン、亜鉛、マグネシウム、カルシウムなどの酸化物が用いられる。特に、シリカが補強効果が高く、加工性の改善効果が大きいので好ましい。シリカの表面積は特に制限されないが、窒素吸着比表面積（ＢＥＴ法）で、通常、５０～４００m^2／ｇ、好ましくは７０～２５０m^2／ｇ、より好ましくは９０～１５０m^2／ｇである。一般的にシリカ表面を覆っているシラノール基はリチウム金属やリチウム塩と反応して電池性能を損なう原因となるため、シリカとしては表面のシラノール基をメチル基などの疎水基に置き換えた疎水性シリカが特に好ましい。

補強剤の配合量はポリエーテル重合体に対して０～５０重量％、好ましくは０．５～３０重量％、より好ましくは１～２０重量％である。補強剤量が多すぎると高分子固体電解質フィルムあるいはカソードフィルムの柔軟性が損なわれ、イオン伝導性が低くなる恐れがある。

水分含有量０．０４重量％以下、トルエン不溶分５重量％以下のポリエーテル重合体

次に、水分含量およびトルエン不溶分が少ないポリエーテル重合体、特に水分含有量が０．０４重量％以下であり、かつトルエン不溶分が５重量％以下であるポリエーテル重合体について説明する。

この水分含量およびトルエン不溶分が少ないポリエーテル重合体は、前述の水分含有量が４００～５，０００重量ｐｐｍであるポリエーテル重合体と比較して高分子固体電解質用成形体を製造するための成形加工性および離型性に劣るものの、電気的安定性に優れ、表面が平滑な、イオン伝導性材料として好適な固体電解質を得ることができる。

上記水分含量およびトルエン不溶分が少ないポリエーテル重合体は、オキシラン単量体を開環重合する工程、重合反応を停止する工程、次いで、溶媒を除去する工程を含む方法において、重合反応停止以降の工程において、重合体が接触する系中の水分を生成した重合体に対し０．０４重量％以下に制御することによって製造できる。

以下、この水分含量およびトルエン不溶分が少ないポリエーテル重合体の製法について詳細に説明する。

重合に用いる単量体および溶媒は、予め脱水処理をすることが好ましい。脱水処理方法は特に限定されないが、モレキュラーシーブ、シリカゲル、活性アルミナなどの吸着剤を用いて吸着処理する方法や、蒸留、共沸などにより水分を分離する方法が例示できる。

重合に用いる単量体および溶媒中の水分の合計量は、単量体の全量に対して好ましくは０．０４重量％以下、より好ましくは０．０３重量％以下、さらに好ましくは０．０２重量％以下である。

重合反応は、単独の反応器で触媒調製と重合を回分操作で行ってもよく、別の反応器で調製した触媒と単量体を重合反応器へ連続的に添加して連続重合を行ってもよい。また、別の反応器で調製した触媒を重合反応器に入れ、この重合反応器に単量体を添加して半回分式重合を行ってもよい。単量体の添加方法は一括または断続的に行ってもよい。重合温度は通常０～１００℃、好ましくは５０～９０℃の範囲であり、重合圧力は通常０．１～２ＭＰａの範囲で行われる。

重合に引き続き、反応混合物に重合反応停止剤を添加して重合反応を停止する工程（以下、停止工程という）、およびその後、溶媒を除去してポリエーテル重合体を回収する工程（以下、回収工程と言う）を実施する。これら停止以降の工程において、重合体が接触する系中の水分を生成した重合体に対し０．０４重量％以下、好ましくは０．０３重量％以下、より好ましくは０．０２重量％以下に制御する。

重合体が接触する系中の水分を上記の範囲に制御するためには、停止以降の工程で用いる添加剤や溶媒中の水分の総量を０．０４重量％以下に制御すること、および停止以降の工程において環境から水分が混入しない条件下で操作を行うこ

とが必要である。重合反応停止以降の工程において重合体が接触する系中に水分が存在すると架橋物の生成を促進するので、上記のように水分量およびトルエン不溶分が少ない重合体を得るのが困難となる。

停止工程で用いる重合反応停止剤（以下、停止剤という。）としては、アルコール類、アミン類、脂肪酸類などが挙げられる。中でも、使用量が少量で済み、かつ沸点が低く後述の回収工程において除去が容易であるので、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数１～３のアルコール類が好ましく、特にエタノールが好ましい。停止剤が重合体に残留すると、電極材料と反応するなどにより、電池性能が低下する場合がある。

停止剤は、脱水処理をして用いることが好ましい。停止剤の水分含有量は、好ましくは１０００重量ｐｐｍ以下、より好ましくは７００重量ｐｐｍ以下、さらに好ましくは５００重量ｐｐｍ以下である。水分を多く含む停止剤を用いると、停止工程における水分量を０．０４重量％以下にできない場合がある。脱水方法としては、前述の溶媒や単量体の脱水と同様の方法を採ることができる。

停止剤の添加量は、使用する重合触媒によっても異なるが、触媒に対し重量基準で通常０．１～１０倍、好ましくは０．２～５倍、より好ましくは０．５～２倍である。停止剤の量が過度に少ないと完全に反応を停止することができずに副反応として架橋が起こる場合がある。逆に、過度に多いと、停止剤中の水分濃度を低くするための脱水処理が煩雑になるなどの問題がある。

停止工程における温度および時間は、広範囲に選択できるが、好ましくは０～１２０℃、１秒～１０時間であり、より好ましくは１５～１００℃、５分～２時間である。

停止工程は重合工程と同じ反応器で行ってもよいし、別にしてもよい。反応容器の形状材質や攪拌機については特に限定されないが、密閉可能な反応器を用いるのが好ましい。密閉系で停止工程を行うことにより、大気中の水分との接触を避けることができる。また、反応器内を乾燥窒素や乾燥空気などで陽圧に保ってもよい。

重合工程や停止工程で用いた反応器の内壁面に付着するなどして残った重合体は、溶媒で洗浄して重合体の溶液またはスラリーに混合することができる。洗浄

に用いる溶媒としては、重合溶媒として例示したものと同様のものが挙げられる。

洗浄に用いる溶媒は、脱水して用いることが好ましい。脱水方法としては、前述の重合溶媒と同様の方法を採ることができる。 洗浄に用いる溶媒中の水分量は、その使用量によって適宜調整されるが、好ましくは２０重量ｐｐｍ以下、より好ましくは１０重量ｐｐｍ以下である。

停止工程に引き続き、回収工程を行う。回収工程においては、溶媒の除去の前に老化防止剤を添加するのが好ましい。老化防止剤としては、前述のように、従来公知のものを用いることができる。

溶媒の除去および乾燥は、水と接触しない条件、具体的には乾燥窒素もしくは乾燥空気雰囲気下、または減圧下で行うことが好ましい。例えば通常の大気中でこれらの操作を行うと、大気中の水分を重合体が吸収して架橋物が生成する場合がある。これらの操作を行う時の湿度は通常２ｇ／m^3以下、好ましくは０．５ｇ／m^3以下、より好ましくは０．１ｇ／m^3以下である。

ポリエーテル重合体から溶媒を除去する方法は特に限定されない。例えば、重合工程で溶媒スラリー重合を行った場合は、濾過、遠心分離などにより重合体を回収し、加熱や減圧により乾燥して溶媒を除去する方法が挙げられる。また、溶液重合を行った場合は、停止工程後の反応溶液から加熱などにより溶媒を直接除去する直接乾燥方法や、ポリエーテル重合体を溶解しない溶媒中に重合体溶液を注ぎ込み、重合体を析出させた後に溶媒スラリー重合と同様にして回収する方法が挙げられる。

重合体の乾燥には、噴霧乾燥機；回転乾燥機；気流乾燥機；流動乾燥機；真空乾燥機；スクリュー乾燥機やエキスパンダー乾燥機などの押出し乾燥機；を用いることができる。これらの乾燥機は単独で、または２種以上を組み合わせて使用できる。

重合体を回収する方法の具体例としては、重合体スラリーを濾過または遠心分離した後、真空乾燥して重合体を粒子形状で得る方法が挙げられる。この際、（ｉ）室内を乾燥空気の雰囲気にしたドライルーム内で濾過および真空乾燥操作を行う、（ｉｉ）重合体スラリーの入った容器などと連結された濾過器および真空乾燥装置を使用して、密閉系で濾過および真空乾燥を行う、（ｉｉｉ）密閉系で、連続

式遠心分離装置で溶媒を分離した後に連続式パドル真空乾燥器で乾燥する、などの方法を採れば重合体が水と接触しないようにできる。

また、重合体スラリーを濾過または遠心分離した後、単軸または多軸押出機へ導入して乾燥すると同時に、ペレット化、シート化などの成形を行って重合体を回収する方法も挙げられる。ペレット状の重合体を得るには、上記のようにして得られた粒子形状の乾燥した重合体を押出機へ導入して成形を行ってもよい。この場合も、例えば乾燥した室内で成形を行うなどにより、重合体が水と接触しないようにすることができる。

高分子固体電解質成形体

本発明の高分子固体電解質成形体は、水分含有量が４００～５，０００重量ｐｐｍであるポリエーテル重合体からなる上記高分子固体電解質用成形材料と、該重合体に可溶な電解質塩化合物とを、混合、成形してなるものである。この高分子固体電解質成形体は、好ましくは、５０～１，０００重量ｐｐｍの水分含有量を有する。

また、前述の水分含有量が０．０４重量％以下であり、かつトルエン不溶分が５重量％以下であるポリエーテル重合体を用いて、該重合体と、該重合体に可溶な電解質塩化合物とからなる高分子固体電解質成形体を得ることもできる。

電解質塩化合物としては、高分子固体電解質を用いた電池に使用され、カソードで生成した陽イオンをアノードで生成した陰イオンと結合させるために、該陽イオンを移動させ得る化合物であって、本発明に用いるポリエーテル重合体に可溶のものであれば特に限定されない。また、本発明の成形材料を架橋成形して架橋成形体として用いる場合には架橋後も可溶である必要がある。このような電解質塩化合物の具体例としては、例えば、フッ素イオン、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、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ヘプタフルオロプロピルスルホン酸イオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン、ビス（ヘプタフルオロプロピルスルホニル）イミドイオン、トリフルオロスルホンイミドイオン、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、および７，７，８，８－テト

ラシアノ－ｐ－キノジメタンイオンからなる群から選ばれた陰イオンと、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ、Ｍｇ、ＣａおよびＢａからなる群から選ばれた金属の陽イオンとからなる塩が挙げられる。特に、高分子固体電解質成形体をリチウムポリマー電池に用いる場合には、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$がより好ましい。

これらアルカリ金属塩は２種以上併用してもよい。ポリエーテル重合体に対する電解質塩化合物の使用量は、（電解質塩化合物のモル数）／（共重合体中のエーテル酸素の総モル数）が通常０．００１～５、好ましくは０．００５～３、より好ましくは０．０１～１となる量である。電解質塩化合物の使用量が多すぎると加工性、成形性および得られた高分子固体電解質フィルムの機械的強度が低下したり、イオン伝導性が低下する場合がある。また、電解質塩化合物の量が少なすぎると、高分子固体電解質成形体のイオン伝導性が低くなり電池性能が低下する。

本発明の高分子固体電解質成形体は、電池の、カソード材料およびイオン伝導性電解質などとして用いることができるが、特にイオン伝導性電解質として用いる場合には、本発明の成形材料を架橋成形して架橋成形体として用いるのが好ましい。

本発明の成形材料を架橋成形して架橋成形体として用いる場合、成形材料を成形後に、または成形と同時に架橋する。架橋方法としては特に限定されず、例えば、ラジカル開始剤、硫黄、メルカプトトリアジン類、チオウレア類などの架橋剤を配合して加熱により架橋する方法や、活性放射線によって架橋する方法が挙げられる。中でも、有機過酸化物、アゾ化合物などのラジカル開始剤を用いて架橋する方法や、紫外線、可視光線、電子線などの活性放射線によって架橋する方法が好ましい。これらの方法で架橋する場合には、前述の架橋性オキシラン単量体（ｃ）を共重合させたポリエーテル重合体を用いるのが好ましい。

有機過酸化物としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類；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、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）バレレートなどのパーオキシケタール類；ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、

クメンハイドロパーオキサイド、２，５－ジメチルヘキサン－２，５－ジハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド類；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－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシンなどのジアルキルパーオキサイド類；ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類；ｔ－ブチルパーオキシアセテートなどのパーオキシエステル類などが挙げられる。

アゾ化合物としては、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－バレロニトリルなどのアゾニトリル化合物；

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］などのアゾアミド化合物；

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－プロペニル）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］二塩酸塩などのアゾアミジン化合物などが挙げられる。

架橋剤の配合量は、ポリエーテル重合体１００重量部あたり、通常０．１～１０重量部、好ましくは０．２～７重量部、より好ましくは０．３～５重量部であ

る。

架橋剤を用いる場合には、必要により、架橋助剤を併用することができる。

有機過酸化物架橋剤やアゾ化合物架橋剤と組み合わせて用いる架橋助剤としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウムなどの金属酸化物；水酸化カルシウムなどの金属水酸化物；炭酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛などの金属炭酸塩；ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪酸；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩などが挙げられる。また、有機過酸化物を使用した場合には、分子内に少なくとも２つの架橋性の不飽和結合を有する化合物を使用できる。その具体例としては、エチレンジメタクリレート、ジアリルフタレート、Ｎ，Ｎ－ｍ－フェニレンジマレイミド、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、液状ビニルポリブタジエンなどが挙げられる。これら架橋助剤を２種類以上組み合わせて使用することもできる。架橋助剤の使用量の上限は、ポリエーテル重合体１００重量部あたり、好ましくは２０重量部、より好ましくは１５重量部、特に好ましくは１０重量部である。架橋助剤が多すぎると、架橋時に架橋速度が早くなりすぎたり、架橋物の表面へのブルームが生じたり、架橋物が硬くなりすぎたりする場合がある。

紫外線、電子線などの活性放射線による架橋を行う場合は、必要に応じて光架橋剤を添加してもよい。光架橋剤としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、トリメチルシリルベンゾフェノン、ベンゾイン、４－メトキシベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテルアントラキノン、ビス（２．４．６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシドなどが挙げられる。

イオン伝導性を向上させる目的で、本発明の成形材料に有機溶媒や可塑剤を添加してもよい。有機溶媒としては、非プロトン性のエステル類やエーテル類が好ましい。また可塑剤としては、分子量５０００以下のポリアルキレングリコールが好ましい。これらの具体例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテルが挙げられる。

本発明の高分子固体電解質成形体を成形する際には、上記ポリエーテル重合体、電解質塩化合物および必要に応じてその他の上記配合剤を、予め、ロールやバンバリーミキサーなどにより公知の方法で混合してから成形してもよいし、成形時

に、例えば押出機中で混合、成形してもよい。混合の際の上記各成分の配合順序は、特に限定されないが、熱で分解しにくい成分を充分に混合した後、熱により反応・分解しやすい成分（例えば架橋剤、架橋促進剤など）を短時間に混合することが好ましい。有機溶媒や可塑剤を添加する場合は成形架橋した後に長時間かけて含浸させてもよいし、混合時に同時に添加してもよい。

高分子固体電解質成形体の形状としては、板状、シート状およびフィルム状などが挙げられるが、電池の高分子固体電解質として用いる場合にはフィルム状で用いるのが好ましい。また、成形法としては、押出成形法、プレス成形法、射出成形法および溶液キャスト法などを用いることができるが、本発明の高分子固体電解質成形体は、その表面精度、生産性などの観点より、押出成形法により得られたものが好ましい。特に押出成形によりフィルム状に成形した場合に、押出時の流動性や押出しフィルムのロール離型性に優れ好適である。また、押出成形法によりフィルム成形を行う場合は、二軸押出機を用いたダイ押出法によるのが最も好ましい。本発明の成形材料を架橋成形して架橋成形体として用いる場合には、成形方法、架橋方法、架橋物の形状などに応じて、成形と架橋を同時に行ってもよいし、成形後に架橋してもよい。

二軸押出成形法により本発明の高分子固体電解質フィルムを成形する場合に、その成形方法は特に限定されないが、ゴムの加工に一般的に採用されている押出成形法を用いることができる。すなわち、本発明の成形材料を、押出機のホッパからフィードしてスクリューに巻き込ませ、バレルからの加熱によりポリエーテル重合体を軟化させつつスクリューの回転でヘッド部に送り、これをヘッド部に設置したフィルムダイスに通すことにより、目的のフィルム状成形体を得る。電解質塩化合物、および後述するカソードとして用いる場合に配合する活物質やカーボン、必要に応じて配合する可塑剤などの他の配合剤は、成形時に配合する場合は二軸押出機のホッパー入口からポリエーテル重合体と一緒に供給しても良いし、バレルの途中から供給しても良い。バレルの長さ（L）と内径（D）との比は、通常１０／１～３０／１、バレル温度は、通常５０～１２０℃、ヘッド温度は、通常６０～１３０℃、ダイス温度は、通常７０～１３０℃で行われる。

押出成形して得られる高分子固体電解質フィルム厚さは、通常１０～５０μm、好ましくは１５～３０μmである。カソードフィルムの厚さは、通常２０～１５

０μｍ、好ましくは３０～１００μｍである。厚さが過度に薄いと製造の安定性に欠けるおそれがあり、逆に過度に厚いとイオン伝導性が低下して電池の出力を上げられない可能性がある。

本発明の高分子固体電解質成形体は、電池の、カソードおよびイオン伝導性電解質として好適に用いることができる。

本発明の高分子固体電解質成形体を好適に適用できる電池の種類は特に限定されないが、例えば、リチウム、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属系電池、亜鉛－塩化銀、マグネシウム－塩化銀、マグネシウム－塩化銅などのハロゲン塩電池、ニッケル－水素電池などのプロトン伝導型電池などが挙げられる。中でも、高電圧、高エネルギーで且つイオン伝導度が固体電解質中で高いリチウム電池が好ましい。また、電池の形態としては、電解質が電解液を含まずに、高分子固体電解質のみからなる電池が最も好ましい。

上記電池がリチウム電池である場合には、カソードフィルム、アノードフィルムおよびイオン伝導性電解質フィルムを備えてなることが好ましく、カソードフィルムおよびイオン伝導性電解質フィルムの少なくともいずれかが本発明の高分子固体電解質成形体から成るものである。

本発明の高分子固体電解質成形体をイオン伝導性電解質として用いる場合には前述の如く架橋成形体を用いるのが好ましい。イオン伝導性電解質は、主としてカソードとアノードとの間において電解液に代替するイオン伝導性の電解質膜として機能するとともに、カソードとアノードのセパレーターとしても機能する。

本発明の高分子固体電解質成形体を上記の電池のカソードとして使用する場合には、本発明の高分子固体電解質用成形材料を成形する際に、活物質微粒子および導電性微粒子を配合する。活物質としては、$LiCoO_2$、リチウムマンガン複合酸化物、$LiNiO_2$、V_2O_5、V_6O_{13}、リチウムバナジウム複合酸化物などが使用できる。これらの平均粒子径は特に限定されないが、成形体をフィルム状で使用する場合には、好ましくは０．５～３０μｍ、より好ましくは０．６～２０μｍである。これらの粒子径が大きすぎると、成形体の表面平滑性が低下する場合があり、また小さすぎると分散が困難になる。これらの配合量としては、ポリエーテル重合体に対して重量基準で好ましくは０．１～５０倍、より好まし

くは０．３～２０倍、特に好ましくは０．５～１０倍である。活物質量が少なすぎると、カソードの電極機能が不十分になることがあり、逆に多すぎると、分散性が低下して加工困難となるおそれがある。

導電性微粒子の例としてはアセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイトなどがあげられ、好ましくはケッチェンブラックが用いられる。これらの配合量は好ましくは活物質１００重量部あたり１～２０重量部、好ましくは２～１５重量部である。導電性微粒子の量が少なすぎるとカソードの導電性が不十分になり、逆に多すぎると分散が困難になる。

上記の場合において、活物質および導電性微粒子のバインダーとしても本発明の高分子固体電解質組成物を用いることが好ましい。

アノード材料としては、金属リチウムやリチウムの吸蔵、放出が可能な合金、酸化物およびカーボン材料を使用することができる。

実施例

以下に実施例、比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。使用した溶媒、単量体などは、全て脱気脱水処理を行ったものを用いた。比較例および実施例におけるすべての操作は不活性ガス中、無水の条件下に行った。なお、実施例および比較例中の部、ｐｐｍおよび％は、断りのない限り重量基準である。

実施例および比較例において、種々の特性値は下記方法によって測定した。

（１）重合体組成

ポリエーテル重合体のポリマー組成は、５００ＭＨｚ　Ｈ－ＮＭＲ、およびC_{13}－ＮＭＲを用いて測定した。

（２）水分含有量

ポリエーテル重合体の水分含有量は、該重合体のトルエン溶液中の水分をカールフィッシャー水分測定器で測定し、溶解に使用した溶媒トルエンの水分測定値をブランクとして引き算したうえで、トルエン溶液の濃度で換算してポリマー中の水分値を算出した。

（３）トルエン不溶分

ポリエーテル重合体０．２ｇを１００ｍｌのトルエンに浸漬し、４０℃で３時間振とうした後、１５０メッシュの金網で濾過し、金網上の残渣を乾燥して秤量

した。この乾燥した残渣の重量の、元の重合体の重量（０．２ｇ）に対する割合をトルエン不溶分とした。この値が小さいほど架橋物の生成が少ないことを示す。

（４）重量平均分子量（Ｍｗ）および分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）

ＭｗおよびＭｗ／Ｍｎは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて以下の条件により測定した。

装置：東ソー株式会社製ＧＰＣシステム

カラム：東ソー株式会社製Ｇ７０００ＨＨＲ＋ＧＭＨＨＲ－Ｈ

溶媒：ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）（リチウムブロマイド５ｍｍｏｌ／Ｌ）

流速：１ｍｌ／ｍｉｎ　カラム温度：４０℃

分子量標準物質：ポリマーラボラトリー社製標準ポリスチレン

（５）バレル圧

フィルム押出成形時に、ダイ先端より１５ｍｍ手前のバレル部に設置した圧力計（Ｄｙｎｉｓｃｏ社製）を用いて、成形材料のバレル通過時の圧力（バレル圧力：ＭＰａ）を測定した。圧力が変動する場合は、その変動する圧力領域の平均値とした。

（６）フィルム強度

ブラベンダー混練機でポリエーテル重合体１００部とビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム２２部を混練し、これを用いて、ＪＩＳ　Ｋ６２５１に従って、厚み２ｍｍの３号ダンベル試料片を作成し、引張強度を測定した。

（７）フィルム粘着性

以下の方法により、ポリプロピレン（以下、「ＰＰ」と略記することがある。）フィルムからの試料の剥離性を試験することによりフィルムの粘着性を評価した。ブラベンダー混練機で混練したカソード用組成物(ポリエーテル重合体１００部、コバルト酸リチウム３３０部、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム２１部、ケッチェンブラック１４部）を２枚のＰＰフィルムの間に挟み、１００℃、２分、５ＭＰａでプレス処理した。これを幅１インチの短冊状に打ち抜いてから片面のＰＰフィルムを一部剥がし、剥がした両方の端部を引張試験機にセットして正極用組成物フィルムのＰＰフィルムからの剥離強度を２３℃において５００ｍｍ／分の引張速度で測定した。

（８）イオン伝導度

イオン伝導度の測定は、ポリエーテル重合体１００部にビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム２０部をブラベンダー混練機で練り込んだ組成物を厚さ２ｍｍのシートにプレス加工し、温度３０℃、圧力１ｍｍＨｇ以下で７２時間真空乾燥して得たシートを白金電極で挟み、電圧０．５Ｖ、周波数範囲５Ｈｚ～１３ＭＨｚの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。

（９）電池のサイクル特性

ポリエーテル重合体３０００部にビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウムを電解質塩のモル数／ポリエーテル重合体の酸素原子のモル数の比が０．０５となるように添加し、光架橋剤ベンジルジメチルケタールを３部加えてよく混合して高分子固体電解質用組成物を得た。この組成物を二軸押し出し機に供給し、スクリュー温度８０℃、回転数１５０ｒｐｍ、ダイ温度１５５℃で押し出した。押し出されたフィルムをポリプロピレン（ＰＰ）フィルムに連続的に張り付け、ＵＶ照射によって架橋した。ＰＰフィルム上の高分子固体電解質薄膜を剥離して得られた平均厚さ５０μｍの高分子固体電解質フィルムを各実施例、比較例で得られたカソードフィルムをリチウム金属箔で挟み込み、張り合わせることで電池を組み立てた。２０ｍｍ×２０ｍｍの大きさの電池の充放電特性を調べた。４．２Ｖまで０．２ｍＡで充電し、２．７Ｖまで０．２ｍＡで放電する定電流充放電試験を行った。３サイクル目の放電容量を１００％とするときの、１０サイクル目および５０サイクル目放電容量の割合（百分率）を調べた。この値が大きいほど放電容量減が少なく、良い結果である。

（１０）サイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）

ステンレス鋼を作用極、金属リチウムを対極および参照極として用い、実施例４および実施例５で得た電解質フィルムのサイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）を測定した。測定は６０℃において、２Ｖから５Ｖまで掃引速度２ｍＶ／秒で行った。電位（Ｅ）と電流値（Ｉ）の関係において、電流値が小さいほど電気的安定性が良いことを示す。

実施例１

（成形材料Ａの調製）

攪拌機付きオートクレーブを乾燥して窒素置換し、トリイソブチルアルミニウム６５．１部、トルエン２１７．９部、およびジエチルエーテル１２１．６部を

仕込んだ。内温を３０℃に設定して攪拌しながらリン酸１１．２６部を１０分間かけて一定速度で添加した。これにトリエチルアミン４．９７部を添加し、６０℃で２時間熟成反応し、触媒溶液を得た。

攪拌機付きオートクレーブを乾燥して窒素置換し、ｎ－ヘキサン１５１４部と上記触媒溶液６３．３部を仕込んだ。内温を３０℃に設定して、攪拌しながら、エチレンオキシドを７．４部加えて反応させ、次いで、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの等重量混合単量体を１４．７部加えて反応させ、シードを形成した。

内温を６０℃に設定して、シードを形成した重合反応液に、エチレンオキシド４３９．６部（９２モル％）、プロピレンオキシド５０．４部（８モル％）、ｎ－ヘキサン４２７．４部からなる混合溶液を５時間かけて連続的に等速度で添加した。添加終了後、反応を２時間継続した。重合反応率は９８％であった。得られたスラリーに、老化防止剤として４，４’－チオビス（６－ｔｅｒｔ－ブチル－３－メチルフェノール）の５％のトルエン溶液４２．４部を添加攪拌した。その後、水分調整のため攪拌しているスラリー中に蒸留水を０．４部添加した。ポリマークラムをろ過後、４０℃で真空乾燥して粉体状の重合体を得た。

このようにして得られたポリエーテル重合体Ａの組成（各単量体単位の含有量）は、エチレンオキシド単位（ＥＯ）９１．５モル％、プロピレンオキシド単位（ＰＯ）８．５モル％であった。また、この重合体のＭｗは３５０,０００、Ｍｗ／Ｍｎは１０．２、水分は６５０ｐｐｍであった。

（固体電解質成形体の製造）

１００部の成形材料Ａにビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム２２部を混合して高分子固体電解質用組成物を得た。この組成物を二軸押出機に供給し、バレルの途中からコバルト酸リチウム３３０部、ケッチェンブラック１３部を供給してスクリュー温度８０℃、回転数１５０ｒｐｍ、ダイ温度１５５℃で押し出した。押し出されたフィルムはロール上で連続的にポリプロピレンフィルムとアルミ箔で挟み込んで巻き取った。

上記方法により押出機内のバレル圧を測定し、押出成形加工性の指標として評価した。また、フィルムの機械強度、粘着性（ポリプロピレンフィルムからの離型性）、イオン伝導度および電池のサイクル特性を評価した。結果を表１に示す。

実施例２

（成形材料Ｂの調製）

蒸留水添加量を、０．８部に代えた以外は、実施例１と同様に操作し、水分含有量が１，５５０ｐｐｍであるポリエーテル重合体から成る成形材料Ｂを得た。ポリエーテル重合体のエチレンオキシド単量体（ＥＯ）単位量、ＭｗおよびＭｗ／Ｍｎを表１に示す。

（固体電解質成形体の製造）

成形材料Ａに代えて成形材料Ｂを用いたこと以外は、実施例１と同様にしてカソード用フィルムを押出成形して評価した。結果を表１に示す。

実施例３

（成形材料Ｃの調製）

蒸留水添加量を１．５部に代えた以外は、実施例１と同様に操作し、水分含有量が３，０００ｐｐｍであるポリエーテル重合体からなる成形材料Ｃを得た。ポリエーテル重合体のエチレンオキシド単量体（ＥＯ）単位量、ＭｗおよびＭｗ／Ｍｎを表１に示す。

（固体電解質成形体の製造）

成形材料Ａに代えて成形材料Ｃを用いたこと以外は、実施例１と同様にしてカソード用フィルムを押出成形して評価した。結果を表１に示す。

比較例１

（成形材料Ｄの調製）

蒸留水添加量を０．１部に代えた以外は、実施例１と同様に操作し、水分含有量が２００ｐｐｍであるポリエーテル重合体からなる成形材料Ｄを得た。ポリエーテル重合体のエチレンオキシド単量体（ＥＯ）単位量、ＭｗおよびＭｗ／Ｍｎを表１に示す。

（固体電解質成形体の製造）

成形材料Ａに代えて成形材料Ｄを用いたこと以外は、実施例１と同様にしてカソードフィルムを押出成形して評価した。結果を表１に示す。

比較例２

（成形材料Ｅの調製）

蒸留水添加量を２．７部に代えた以外は、実施例１と同様に操作し、水分含有

量が５，５００ｐｐｍであるポリエーテル重合体からなる成形材料Ｅを得た。ポリエーテル重合体のエチレンオキシド単量体（ＥＯ）単位量、ＭｗおよびＭｗ／Ｍｎを表１に示す。

（固体電解質成形体の製造）

成形材料Ａに代えて成形材料Ｅを用いたこと以外は、実施例１と同様にしてカソードフィルムを押出成形して評価した。結果を表１に示す。

比較例３

（固体電解質成形体の製造）

実施例１で成形材料Ａに使用したポリエーテル重合体に代えて比較例１の成形材料Ｄに使用したポリエーテル重合体を用い、押出機入口にテトラエチレングリコールジメチルエーテル２０部を供給したこと以外は実施例１と同様にしてカソードフィルムを押出成形して評価した。結果を表１に示す。

比較例４

（成形材料Ｆの調製）

触媒調製時、リン酸添加量を１４．５部、トリエチルアミン添加量を３．３１部、蒸留水添加量を０．１部に代えた以外は実施例１と同様に操作し、水分含有量が２００ｐｐｍであるポリエーテル重合体から成る成形材料Ｆを得た。ポリエーテル重合体のエチレンオキシド単量体（ＥＯ）単位量、Ｍｗ、Ｍｗ／Ｍｎを表１に示す。

（固体電解質成形体の製造）

成形材料Ａに代えて成形材料Ｆを用いたこと以外は、実施例１と同様にしてカソードフィルムを押出成形して評価した。結果を表１に示す。

表1

		実施例			比較例			
		1	2	3	1	2	3	4
成形材料		A	B	C	D	E	—	F
重合体物性	EO含有量 (モル%)	91.5	91.4	91.6	91.5	91.5	91.5	91.5
	Mw	350,000	360,000	351,000	340,000	350,000	340,000	200,000
	Mw/Mn	10.2	10.7	10.3	10.5	10.5	10.5	10.5
	水分量 (ppm)	650	1,550	3,000	200	5,500	200	200
配合剤	可塑剤 *1	—	—	—	—	—	20部	—
フィルム特性	バレル圧 MPa	12	10	9	30	8.5	15	12
	300%引張弾性率	2.8	2.8	2.6	2.8	2.4	0.8	0.8
	剥離強度 (Nm)	0.05	0.05	0.07	0.05	0.08	1.5	2.1
	イオン伝導度 (1/s)	2.3E-05	2.5E+00	2.8E-05	2.1E-05	3.1E-05	4.1E-05	2.5E-05
電池特性	サイクル特性 10サイクル目(%)	97	96	93	97	88	94	96
	サイクル特性 50サイクル目(%)	91	90	88	91	81	88	90

*1 : テトラエチレングリコールジメチルエーテル (ポリエーテル系重合体100部に対する値)

表１に示すように、本発明の成形材料Ａ、ＢおよびＣを用いると、押出成形時の押出機のバレル圧が低くなり、薄いフィルムを効率よく押し出すことができる。また、得られるフィルムは、機械的強度が高く粘着性が小さい。このフィルムをリチウムポリマー電池のカソードに使用するといずれもサイクル特性の優れた電池が与えられる（実施例１～３）。

一方、水分含有量が２００ｐｐｍであるポリエーテル重合体から成る成形材料Ｄおよび成形材料Ｆを用いた比較例１および比較例４は、押出機のバレル圧力が高すぎてフィルムを安定的に成形することが困難であったり、フィルムの機械的強度が低下したりする。また、水分含有量が５，５００ｐｐｍであるポリエーテル重合体から成る成形材料Ｅを用いた比較例２においては、フィルムの引張強度が弱く、得られたフィルムをリチウムポリマー電池のカソードに使用するとサイクル特性に劣っていた。また、水分含有量が２００ｐｐｍであるポリエーテル重合体に可塑剤としてテトラエチレングリコールジメチルエーテルを混練時に用いた比較例３においては、樹脂圧力の低下が十分でないばかりでなく、フィルムの引張強度が低下し、粘着性も強いため取り扱いが困難であった。

実施例４

（重合体Ｇの調製）

攪拌機付きオートクレーブを乾燥して窒素置換し、トリイソブチルアルミニウム１５８．７部、モレキュラーシーブ４Ａにて脱水、脱気したトルエン１１７０部、及びジエチルエーテル２９６．４部を仕込んだ。内温を３０℃に設定し、攪拌しながらリン酸２３．５部を１０分間かけて一定速度で添加した。これにトリエチルアミン１２．１部を添加し、６０℃で２時間加熱し、触媒溶液を得た。

別の攪拌機付きオートクレーブを乾燥して窒素置換し、モレキュラーシーブ４Ａにて脱水処理したｎ－ヘキサン２１００部を仕込み、水分を測定したところ９ｐｐｍ（０．０１９部）であった。ここに上記触媒溶液７３．１部を仕込み、内温を３０℃に設定して、攪拌しながら、エチレンオキシドを４部加えて反応させ、次いで、それぞれ脱水処理したエチレンオキシドとプロピレンオキシドの等重量混合単量体を８．５部加えて反応させ、シードを形成した。

内温を６０℃に設定して、シードを形成した重合反応液に、同じく脱水したエチレンオキシド３４０部（９０モル％）、プロピレンオキシド１４．９部（３モ

ル%）、アリルグリシジルエーテル６８．４部（７モル%）、ｎ－ヘキサン３００部からなる混合溶液を５時間かけて連続的に等速度で添加した。添加終了後、２時間反応を行ったのち、３０℃まで冷却した。重合転化率は９９%であった。このときのスラリー中の水分は０ｐｐｍであった。得られたスラリーに停止剤としてモレキュラーシーブ３Ａにて脱水して水分を３５０ｐｐｍとしたエタノール８．５部（対重合体水分量：０．０００７%）を加え、さらに３０分攪拌した。次いで老化防止剤として４，４'－チオビス（６－ｔｅｒｔ－ブチル－３－メチルフェノール）の５%のトルエン溶液４２．４部を添加し、３０分攪拌した。

オートクレーブに乾燥窒素置換した容器を接続し、外気に接触しないようにしてスラリーを抜き出した。スラリーを抜き出した後のオートクレーブに、モレキュラーシーブ４Ａにて脱水して水分を９ｐｐｍとしたｎ－ヘキサン１５００部（対重合体水分量：０．００３２%）を洗浄用溶媒として仕込み、３０分攪拌した。この洗浄液を同様にして抜き出し、スラリーに加えた。このスラリー中の水分は重合体に対して０．００６%であった。

このスラリーを乾燥窒素雰囲気下にて金網上にてろ過し、４０℃で真空乾燥して粉体状の重合体を得た。このようにして得られたポリエーテル重合体Ｇの組成（各単量体単位の含有量）は、エチレンオキシド（ＥＯ）単位８９．０モル%、プロピレンオキシド（ＰＯ）単位４．２モル%、アリルグリシジルエーテル（ＡＧＥ）単位６．８モル%であった。重合体Ｇの水分量、重量平均分子量、トルエン不溶分を測定した結果を表２に示す。

（電解質フィルムの作製）

重合体Ｇ １部と０．３１部のＬｉＴＦＳＩ（リチウムジトリフルオロスルフォニルイミド）を２０部のテトラヒドロフランに溶解した。この溶液をポリテトラフルオロエチレン製のシャーレに移し、４０℃で２４時間真空乾燥して厚さ１００μｍの電解質フィルムを作製した。このフィルムの表面状態は非常に平滑であった。この電解質フィルムについて、イオン伝導度測定およびＣＶ測定を行った。結果を表２に示す。

実施例５

（重合体Ｈの調製、電解質フィルムの作成）

密栓した耐圧ガラスボトルを窒素置換して、トルエン１８０部およびトリイソブチルアルミニウム６０部を仕込んだ。ガラスボトルを氷水に浸漬して冷却後、ジエチルエーテル２２４．２部を添加し攪拌した。次に、氷水で冷却しながら、リン酸８．８９部を添加し、さらに攪拌した。この時、トリイソブチルアルミニウムとリン酸の反応により、ボトル内圧が上昇するので適時脱圧した。次に１，８－ジアザービシクロ（５，４，０）ウンデセン－７のギ酸塩８．９８部を添加した。得られた反応混合物は６０℃の温水浴内で１時間熟成反応して触媒溶液を得た。こうして得られた触媒溶液を用いた他は、実施例４と同様にして粉体状の重合体を得た。重合転化率は９８．９％であった。

このようにして得られたポリエーテル重合体Hの組成（各単量体単位の含有量）は、エチレンオキシド（ＥＯ）単位９０モル％、プロピレンオキシド（ＰＯ）単位３．２モル％、アリルグリシジルエーテル（ＡＧＥ）単位６．８モル％であった。重合体Ｈの物性測定結果を表２に示す。

次いで重合体Ｈを用いて、実施例４と同様にして電解質フィルムを作成し、表面状態の観察および電気特性の測定を行った。結果を表２に示す。

表２

		実施例４	実施例５
		重合体Ｇ	重合体Ｈ
停止剤中の水分 （％）		0.0007	0.0007
洗浄溶剤中の水分 （％）		0.0032	0.0032
スラリー中の水分 （％）		0.006	0.008
重合体中の水分 （％）		0.007	0.009
重合体中のトルエン不溶分 （％）		0.5	0.2
重合体の重量平均分子量（$\times 10^5$）		3.0	3.1
フィルム表面状態		平滑	平滑
イオン伝導度 （Ｓ／ｃｍ）		5.1×10^{-5}	6.3×10^{-5}
ＣＶ値 電圧（V）	2	0	0
	2.5	0	0
	3	0	0
	3.5	0	0
	4	0	0
	4.5	0	1
	5	7	12

注： 水分の値は全て対重合体基準である。

表２から明らかなように、重合反応停止後に、重合体が接触する系中の水分量を制御する製造方法によれば、水分およびトルエン不溶分の少ないポリエーテル重合体が得られる。この重合体を用いて電解質を作成すると、表面が平滑なフィルムが得られる。また、得られた電解質は、良好なイオン伝導性を有するとともに、電気的安定性が優れている（実施例４、５）。

産業上の利用可能性

本発明の成形材料は、高分子固体電解質成形体に成形する際に成形加工性に優れ、得られた高分子固体電解質成形体は、イオン伝導度が高く、薄くても機械的強度および離型性に優れる。

この高分子固体電解質成形体は、電池の、カソードおよびイオン伝導性電解質として好適に用いることができる。電池の種類は特に限定されないが、例えば、リチウム、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属系電池、亜鉛－塩化銀、マグネシウム－塩化銀、マグネシウム－塩化銅などのハロゲン塩電池、ニッケル－水素電池などのプロトン伝導型電池などが挙げられる。中でも、高電圧、高エネルギーで且つイオン伝導度が固体電解質中で高いリチウム電池が好ましい。 また、電池の形態としては、電解質が電解液を含まずに、高分子固体電解質のみからなる電池が最も好ましい。この高分子固体電解質成形体からなるカソードまたはイオン伝導性電解質を具えた電池は、高出力且つ繰り返し充放電特性に優れている。

また、水分および架橋物が少ない本発明のポリエーテル重合体は、成形加工性に優れ、表面が平滑な高分子固体電解質成形体が得られる。この特性を生かして、このポリエーテル重合体は、固体電解質や帯電防止剤などのイオン伝導性材料のほか、紡績用ゴムロール、ＯＡ機器用ゴムロールなどのゴムロールや、水膨潤止水シール、パッキンなどの封止材料に好適に使用できる。

請求の範囲

１．　水分含有量が４００～５，０００重量ｐｐｍであるポリエーテル重合体からなる高分子固体電解質用成形材料。

２．　ポリエーテル重合体が、エチレンオキシド単量体単位（Ａ）を７０～９９モル％含有し、１０万～１５０万の重量平均分子量（Ｍｗ）を有するものである請求の範囲１に記載の成形材料。

３．　ポリエーテル重合体が、エチレンオキシド単量体単位（Ａ）を７０～９９モル％、エチレンオキシド単量体（ａ）と共重合可能なその他のオキシラン単量体（ｂ）の単位（Ｂ）１～３０モル％含有するものである請求の範囲１または２に記載の成形材料。

４．　オキシラン単量体（ｂ）が炭素数３～２０のアルキレンオキシド、炭素数１～１０のグリシジルエーテルおよびビニル化合物オキシドの中から選ばれた少なくとも一種である請求の範囲１～３のいずれかに記載の成形材料。

５．　オキシラン単量体（ｂ）が、該アルキレンオキシド、該グリシジルエーテルおよび該ビニル化合物オキシドの中から選ばれた少なくとも一種の他に、ジエポキシ化合物単量体を、エチレンオキシド単量体（ａ）とオキシラン単量体（ｂ）との合計量に対して０．１～５モル％含む請求の範囲４に記載の成形材料。

６．　オキシラン単量体（ｂ）が、架橋性官能基を有するオキシラン単量体（ｃ）を、全オキシラン単量体に対し１５モル％以下含む請求の範囲３～５のいずれかに記載の成形材料。

７．　請求の範囲１～６のいずれかに記載の成形材料と、ポリエーテル重合体に可溶な電解質塩化合物とを混合し、成形してなる高分子固体電解質成形体。

８．　水分含有量が５０～１，０００重量ｐｐｍである請求の範囲７に記載の高分子固体電解質成形体。

９．　カソードフィルムである請求の範囲７または８に記載の高分子固体電解質成形体。

１０．　水分含有量が４００～５，０００重量ｐｐｍであるポリエーテル重合体からなる高分子固体電解質用成形材料と、該重合体に可溶な電解質塩化合物とを混合し、成形することを特徴とする高分子固体電解質成形体の製造方法。

１１．　水分含有量が５０～１，０００重量ｐｐｍである高分子固体電解質成

形体を製造する請求の範囲１０に記載の製造方法。

１２．　押出成形法により成形する請求の範囲１０または１１に記載の製造方法。

１３．　水分含有量が０．０４重量％以下であり、かつトルエン不溶分が５重量％以下であるポリエーテル重合体。

１４．　オキシラン単量体を開環重合する工程、重合反応を停止する工程、次いで、溶媒を除去する工程を含むポリエーテル重合体の製造方法であって、前記重合反応停止以降の工程において、重合体が接触する系中の水分を生成した重合体に対し０．０４重量％以下に制御することを特徴とするポリエーテル重合体の製造方法。

１５．　重合反応停止以降の工程を乾燥窒素雰囲気下に行う請求の範囲１４に記載の製造方法。

１６．　オキシラン単量体が、架橋性官能基を有するオキシラン単量体を０．１～２０モル％含むものである請求の範囲１４または１５に記載の製造方法。

１７．　アルコールを重合反応停止剤として用いる請求の範囲１４～１６のいずれかに記載の製造方法。

１８．　水分含有量が０．０４重量％以下であり、かつトルエン不溶分が５重量％以下であるポリエーテル重合体と、該重合体に可溶の電解質塩化合物とを含有することを特徴とする高分子固体電解質。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/05392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] H01B1/06, C08G65/02, H01B13/00, H01M10/40, 4/62

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[7] H01B1/06, C08G65/02-65/338, H01B13/00, H01M10/40, 4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-271637 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 October, 1993 (19.10.93), (Family: none)	1-9,10-12
A	JP 5-290883 A (Yuasa Corp.), 05 November, 1993 (05.11.93), (Family: none)	1-9,10-12
A	JP 6-322102 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 22 November, 1994 (22.11.94), (Family: none)	1-9,10-12
A	JP 2-5370 A (Ricoh Co., Ltd.), 10 January, 1990 (10.01.90), (Family: none)	13,18

[x] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] 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	Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)	12 August, 2003 (12.08.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/05392

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2003-105080 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 09 April, 2003 (09.04.03), (Family: none)	13,18
E,A	JP 2003-138003 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 14 May, 2003 (14.05.03), (Family: none)	13,18
Y	EP 0945476 A1 (DAISO CO., LTD.), 29 September, 1999 (29.09.99), Claims; Par. Nos. [0061] to [0065] & JP 11-269263 A & US 6159389 A	14-17
Y	JP 5-290615 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 05 November, 1993 (05.11.93), Par. Nos. [0001] to [0004] (Family: none)	14-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/05392

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A group of inventions set forth in Claim can satisfy the requirement of unity of invention, only when there is a special technical feature by which the group of inventions are so linked as to form a single general inventive concept. As described in extra sheet, however, three inventions, i.e., 1-9 and 10-12; 13 and 18; and 14-17 are found in the Claim of this international application.
(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/05392

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

A group of inventions set forth in Claim can satisfy the requirement of unity of invention, only when there is a special technical feature by which the group of inventions are so linked as to form a single general inventive concept. A group of inventions set forth in claims 1 to 18 of this international application are linked together only by a feature of "a polyether polymer having a water content of 400 ppm by weight".

However, this feature is disclosed in prior literature, e.g., JP 5-271637 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 1993.10.19; JP 5-290883 A (Yuasa Corporation), 1993.11.05; JP 6-322102 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 1994.11.22; and so on, thus being not a special technical feature. There is no special technical feature by which a group of inventions of claims 1 to 18 are so linked as to form a single general inventive concept.

It is therefore apparent that a group of inventions set forth in claims 1 to 18 do not satisfy the requirement of unity of invention.

Then, examination is made on the number of groups of claimed inventions so linked as to form general inventive concepts, that is, the number of inventions.

Judging from the specified embodiments set forth in the independent claims, five inventions, i.e., 1-9, 10-12, 13, 14-17, and 18 are claimed in this international application. Among the inventions, however, the inventions of claims 1-9 and claims 10-12 are linked together by a feature of " a molding material for high-molecular solid electrolytes consisting of a polyethr polymer having a water content of 400 to 5000 ppm by weight", and the inventions of claim 13 and claim 18 are linked together by a feature of "a polyether polymer having a water content of 0.04 wt% or below and a toluene insoluble content of 5 wt% or below". Further, no other feature linking plural inventions is found.

It is therefore considered that three inventions, i.e., 1-9 and 10-12; 13 and 18; and 14-17 are claimed in this international application.

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０５３９２

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｈ０１Ｂ　１／０６，Ｃ０８Ｇ　６５／０２，Ｈ０１Ｂ　１３／００
Ｈ０１Ｍ　１０／４０，４／６２

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｈ０１Ｂ　１／０６，Ｃ０８Ｇ　６５／０２～６５／３３８，Ｈ０１Ｂ　１３／００
Ｈ０１Ｍ　１０／４０，４／６２

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
日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２００３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２００３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２００３年

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）

C.　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
A	JP 5-271637 A(日立化成工業株式会社)1993.10.19(ファミリーなし)	１～９，１０～１２
A	JP 5-290883 A(株式会社ユアサコーポレーション)1993.11.05(ファミリーなし)	１～９，１０～１２
A	JP 6-322102 A(三洋化成工業株式会社)1994.11.22(ファミリーなし)	１～９，１０～１２

☒ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「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」国際出願日前の出願または特許であるが、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の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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２９．０７．０３	12.08.03

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｘ	８４１４
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	小川　進　印		
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７		

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０５３９２

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
A	JP 2-5370 A(株式会社リコー)1990.01.10(ファミリーなし)	13,18
P,A	JP 2003-105080 A(日本ゼオン株式会社)2003.04.09(ファミリーなし)	13,18
E,A	JP 2003-138003 A(日本ゼオン株式会社)2003.05.14(ファミリーなし)	13,18
Y	EP 0945476 A1(DAISO CO.,LTD.)1999.09.29,Claims,[0061]-[0065] & JP 11-269263 A & US 6159389 A	14～17
Y	JP 5-290615 A(三菱電線工業株式会社)1993.11.05,【0001】～【0004】(ファミリーなし)	14～17

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０５３９２

第Ⅰ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第８条第３項（ＰＣＴ１７条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1．☐ 請求の範囲 _____は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

2．☐ 請求の範囲 _____は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3．☐ 請求の範囲 _____は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第３文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、（特別ページ）に記載したように、この国際出願の請求の範囲には、１～９と10～12, 13と18, 14～17に区分される３個の発明が記載されていると認めた。

1．☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

2．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

4．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。

☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、この国際出願の請求の範囲１～18に記載されている一群の発明は、「水分含有量が４００重量ｐｐｍであるポリエーテル重合体」という事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、この事項は、先行技術文献、例えば、JP 5-271637 A(日立化成工業株式会社)1993.10.19、JP 5-290883 A(株式会社ユアサコーポレーション)1993.11.05、及び、JP 6-322102 A(三洋化成工業株式会社)1994.11.22等、に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。そうすると、請求の範囲１～18に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。

よって、請求の範囲１～18に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の群の数、すなわち、発明の数につき検討する。

独立請求の範囲に記載されている発明の特定の態様からすると、この国際出願の請求の範囲には、１～９,10～12,13,14～17,18に区分される５個の発明が記載されているところ、これらの発明のうち、請求の範囲１～９,10～12に記載される発明は、「水分含有量が４００～５０００重量ｐｐｍであるポリエーテル重合体からなる高分子固体電解質用成形材料」という事項で連関していると認めるし、請求の範囲13, 18に記載される発明は、「水分含有量が０．０４重量%以下であり、かつトルエン不溶分が５重量%以下であるポリエーテル重合体」という事項で連関していると認める。また、他に複数の発明を連関させている事項は見出し得ない。

そうすると、この国際出願の請求の範囲には、１～９と10～12,13と18,14～17に区分される３個の発明が記載されていると認める。