(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 35 316 T2** 2007.07.19

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 880 189 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 35 316.1**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 109 352.9**
(96) Europäischer Anmeldetag: **22.05.1998**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.11.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **26.07.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.07.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***H01M 6/18*** (2006.01)
G02F 1/15 (2006.01)
C08G 65/32 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
13373597 23.05.1997 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Kyoto, JP

(74) Vertreter:
Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

(72) Erfinder:
Kono, Michiyuki, Neyagawa, Osaka, JP; Ishiko, Eriko, Kakogawacho, Kakogawa, Hyogo, JP

(54) Bezeichnung: **Festelektrolyt**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Festelektrolyten mit Ionenleitfähigkeit, der in Batterien, Kondensatoren, elektrochromen Vorrichtungen (ECD), Sensoren und dergl. verwendet werden kann.

[0002] Festelektrolyten mit Ionenleitfähigkeit sind bekannt und werden beispielsweise durch Vermischen einer acryloylmodifizierten Polymerverbindung, die eine Alkylenoxid-Polymerkette aufweist, und eines Elektrolytsalzes, gegebenenfalls zusammen mit einem Lösungsmittel unter anschließender Vernetzung des Gemisches durch Erwärmen oder durch Einwirkung von Licht oder Elektronenstrahlen hergestellt.

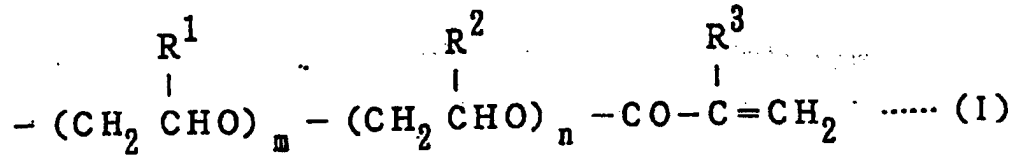
[0003] Beispielsweise sind ein fester Polyelektrolyt, der eine Kombination aus einem trifunktionellen Polymeren, das eine terminale, acryloylmodifizierte Alkylenoxid-Polymerkette aufweist, einem niedermolekularen Alkylenoxid-Copolymeren, Polyvinylchlorid und einem Elektrolytsalz umfasst (vergl. JP-A-Hei-3-177409), ein Festelektrolyt, der eine Kombination aus dem vorstehend genannten terminalen, acryloylmodifizierten Alkylenoxid-Copolymeren, einem anorganischen ionischen Salz und einem organischen Lösungsmittel, wie Propylencarbonat, umfasst (vergl. JP-A-Sho-63-94501), und ein Festelektrolyt, der eine Kombination aus einer bifunktionellen und/oder monofunktionellen Polymerverbindung, die eine terminale, acryloylmodifizierte Alkylenoxid-Polymerkette aufweist, und einem Elektrolytsalz umfasst (vergl. JP-A-Hei-5-178948), bekannt.

[0004] Jedoch treten bei diesen herkömmlichen Festelektrolyten, die durch Einwirkung von aktiven Strahlen und/oder durch Erwärmen erhalten worden sind, Schwierigkeiten insofern auf, als sich eine schlechte Lagerstabilität der gehärteten Produkte ergibt, was darauf zurückzuführen ist, dass in den Produkten noch unvernetzte Monomere enthalten sind.

[0005] Die vorliegende Erfindung wurde in Anbetracht der Schwierigkeiten des Stands der Technik entwickelt. Das Wesen der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Festelektrolyten, der bei Härtung unter den gleichen Bedingungen, wie sie für die vorerwähnten herkömmlichen Festelektrolyten gelten, eine verringerte Menge an unvernetzten Monomeren enthält, eine hervorragende Filmbildungsfähigkeit insofern besitzt, als er rasch gehärtet werden kann, und dessen elektrische Leitfähigkeit mit der von herkömmlichen Elektrolytlösungen vergleichbar ist.

Zusammenfassende Darstellung der Erfindung

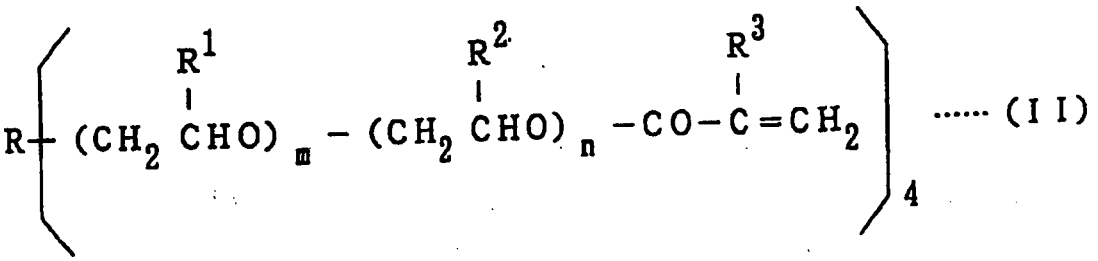
[0006] Der erfindungsgemäße Festelektrolyt wird durch Vernetzen einer Zusammensetzung hergestellt, die im wesentlichen aus einer Polymerverbindung, einem Lösungsmittel und einem Elektrolytsalz besteht, indem sie aktiven Strahlen und/oder Hitze ausgesetzt wird, wobei der Festelektrolyt dadurch gekennzeichnet ist, dass die Polymerverbindung vier funktionelle Polymerketten der allgemeinen Formel (I) hat:



worin R^1 und R^2 jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Niederalkylgruppe darstellen;
R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt;
m und n jeweils 0 oder eine ganze Zahl von 1 oder höher darstellen und $m + n \geq 35$ in einer Polymerkette; und worin R^1, R^2, R^3, m und n jeweils gleich oder verschieden in den vier funktionellen Polymerketten sind, wobei die Menge des Lösungsmittels im Festelektrolyten 220 bis 1 900 Gew.-%, bezogen auf die Polymerverbindung, ist.

[0007] Die Polymerverbindung wird nachstehend als "tetrafunktionelles, terminales, acryloylmodifiziertes Alkylenoxidpolymer" bezeichnet.

[0008] Im Festelektrolyt kann die Polymerverbindung eine Struktur der allgemeinen Formel (II) aufweisen:



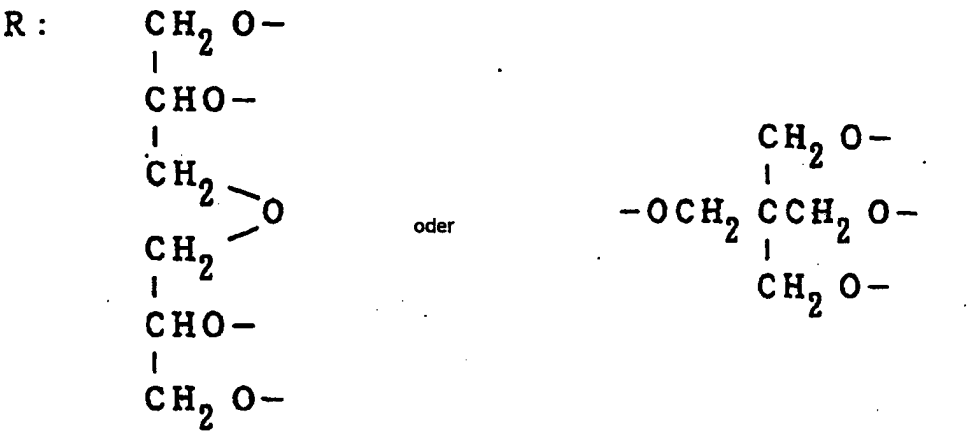
worin R einen Rest einer Ausgangssubstanz darstellt, R^1, R^2, R^3, m und n die gleichen Bedeutungen wie bei der Formel (I) aufweisen. Die vier Symbole R^1, R^2, R^3, m und n können in einem Molekül der Polymerverbindung jeweils gleich oder verschieden sein.

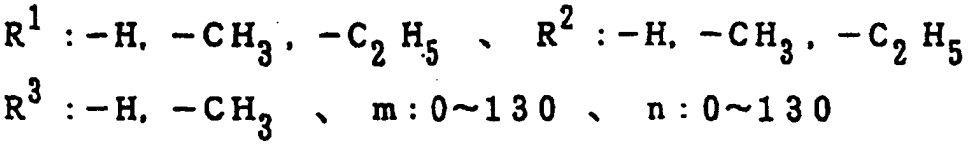
[0009] Im erfindungsgemäßen Festelektrolyt handelt es sich beim Lösungsmittel vorzugsweise um mindestens ein Lösungsmittel, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus cyclischen Estern, cyclischen Carbonaten, cyclischen Ethern, Nitrilen, linearen Ethern, linearen Carboxylaten, linearen Carbonaten, Sulfolan, Sulfolanderivaten, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid und N-Methyloxazolidinon besteht.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0010] Um das tetrafunktionelle, terminale, acryloylmodifizierte Alkylenoxidpolymere zur erfindungsgemäßen Verwendung zu erhalten, wird beispielsweise eine Verbindung mit aktivem Wasserstoff, wie Diglycerin oder Pentaerythrit, als Ausgangssubstanz verwendet und mit einem Alkylenoxid, das nachstehend erwähnt wird, versetzt und anschließend mit einer ungesättigten organischen Säure, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, verestert oder anschließend mit einem Säurechlorid, wie Acrylsäurechlorid oder Methacrylsäurechlorid, durch Dehydrochlorierung umgesetzt.

[0011] Spezielle Beispiele für das Polymere sind nachstehend unter Bezugnahme auf R^1, R^2, R^3, m und n in der Formel (II) aufgeführt.





[0012] Die Verbindung mit aktivem Wasserstoff, die als Ausgangssubstanz zu verwenden ist, kann vier funktionelle Gruppen aufweisen, deren Typ nicht speziell definiert ist. Jedoch werden Diglycerin und Pentaerythrit aufgrund ihrer hohen Reaktivität mit Alkylenoxiden bevorzugt. Daneben können auch Methylglucosid, Ethylendiamin und aromatische Diamine verwendet werden.

[0013] Zu Alkylenoxiden, die bei der Herstellung dieser tetrafunktionellen Alkylenoxidpolymeren zu verwenden sind, gehören beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Epoxyhexan, 1,2-Epoxyoctan und dergl. Bevorzugt werden Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid. Die Anzahl der Monomeren, die jeweils eine funktionelle Polymerkette, d. h. jede Polyalkylenoxidkette im tetrafunktionellen Alkylenoxidpolymeren bilden, darf nicht kleiner als 35 sein und beträgt vorzugsweise 35 bis 150 und insbesondere 40 bis 120.

[0014] Wenn die Anzahl der Monomeren in jeder Ketteneinheit kleiner als 35 ist, treten Schwierigkeiten insofern auf, als das Polymere in einem Lösungsmittel in einer Menge, die nicht kleiner als 220 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, ist, schwer zu vernetzen ist und das verwendete Lösungsmittel in starkem Maße auf der Oberfläche des vernetzten Produkts ausblutet. Sofern zwei verschiedene Monomere zur Herstellung des Polymeren verwendet werden, ist die Sequenz der Monomereinheiten im Polymeren nicht speziell definiert und beim Polymeren kann es sich um beliebige Blockcopolymere oder statistische Copolymere handeln.

[0015] Beliebige Lösungsmittel, die mit dem Polymeren gut mischbar sind, können zur Bildung des erfindungsgemäßen Festelektrolyten verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch ein oder mehr Lösungsmittel verwendet, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus cyclischen Estern, cyclischen Carbonaten, cyclischen Ethern, Nitrilen, linearen Ethern, linearen Carboxylaten, linearen Carbonaten, Sulfolan, Sulfolanderivaten, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid und N-Methyloxazolidinon besteht, da diese ionische Verbindungen lösen können und eine gute Leitfähigkeit aufweisen. Darunter werden cyclische Ester und cyclische Carbonate besonders bevorzugt.

[0016] Das Verhältnis des Lösungsmittels zum Polymeren beträgt 220 bis 1 900 Gew.-%, vorzugsweise 220 bis 1 200 Gew.-% und insbesondere 230 bis 1 000 Gew.-%. Wenn die Menge des Lösungsmittels unter 220 Gew.-% liegt, so ergibt sich eine geringe Leitfähigkeit des erhaltenen Festelektrolyten. wenn andererseits die Menge größer als 1 900 Gew.-% ist, so wird die mechanische Festigkeit des Festelektrolyten erheblich gesenkt.

[0017] Beim festen Elektrolytsalz der erfindungsgemäßen Verwendung handelt es sich um mindestens ein Produkt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus Lithiumfluorid, Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Lithiumiodid, Lithiumnitrat, Lithiumthiocyanat, Lithiumperchlorat, Lithiumtrifluormethansulfonat, Lithiumtetraborfluorid, Bistrifluormethylsulfonylimid-lithium, Tristrifluormethylsulfonylmethid-lithium, Natriumthiocyanat, Natriumperchlorat, Natriumtrifluormethansulfonat, Natriumtetraborfluorid, Kaliumthiocyanat, Kaliumperchlorat, Kaliumtrifluormethansulfonat, Kaliumtetraborfluorid, Magnesiumthiocyanat, Magnesiumperchlorat und Magnesiumtrifluormethansulfonat. Das Verhältnis des Elektrolytsalzes zum Lösungsmittel beträgt im allgemeinen 0,2 bis 3,0 mol/Liter und vorzugsweise 0,5 bis 2,0 mol/Liter.

[0018] Als Mittel zur Vernetzung der polymerhaltigen Zusammensetzung zur Bildung des erfindungsgemäßen Festelektrolyten können aktive Strahlen, wie UV-Strahlen, sichtbare Strahlen und Elektronenstrahlen, verwendet werden. Daneben ist auch eine Erwärmung wirksam.

[0019] Gegebenenfalls kann der zu vernetzenden Zusammensetzung ein Photopolymerisationsinitiator zugesetzt werden, wie Trimethylsilylbenzophenon, Benzoin, 2-Methylbenzoin, 4-Methoxybenzophenon, Benzoinmethylether-anthrachinon oder Benzyldimethylketal, oder ein Polymerisationsinitiator, wie Benzoylperoxid, Methylethylketonperoxid oder α,α'-Azobisisobutyronitril.

[0020] Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Festelektrolyten ist nicht speziell begrenzt. Beispielsweise wird das Polymere mit einem Lösungsmittel vermischt, das ein darin gelöstes Elektrolytsalz enthält, wodurch man ein gleichmäßiges Gemisch erhält; oder das Polymere wird gleichmäßig mit einem Lösungsmittel und einem Elektrolytsalz vermischt. Die erhaltene Lösung wird auf ein Substrat aufgebracht, beispielsweise durch Stabbeschichtung, Schleuderbeschichtung oder Siebbeschichtung, wobei eine gleichmäßige Schicht gebildet wird, die sodann entsprechend den vorerwähnten Maßnahmen vernetzt wird. Auf diese Weise lässt sich der erfindungsgemäße Festelektrolyt leicht erhalten.

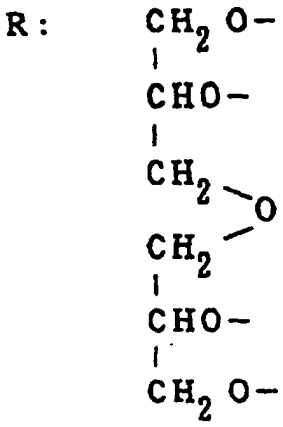
[0021] Nachstehend wird die Erfindung ausführlich unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele beschrieben, die jedoch nicht als eine Beschränkung des Schutzumfangs der Erfindung anzusehen sind.

(1) Herstellung von tetrafunktionellen, terminalen, acryloylmodifizierten Alkylenoxidpolymeren

Herstellungsbeispiel 1 (Verbindung Nr. A-1)

[0022] 166 g einer Ausgangssubstanz, Diglycerin, 12,2 g Katalysator, Kaliumhydroxid, und 6 280 g Ethylenoxid wurden in einen 10 Liter fassenden Autoklaven gegeben, 5 Stunden bei 130 °C umgesetzt und sodann neutralisiert und entsalzt, wodurch man 6 180 g eines tetrafunktionellen Ethylenoxid-Homopolymeren erhielt. Dieses Polymere wies ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts (nachstehend als Molekulargewicht bezeichnet) von 6 350 auf, berechnet auf der Basis seiner Hydroxylzahl.

[0023] 1 270 g (0,2 mol) des Polymeren, 86,5 g (1,2 mol) Acrylsäure, 700 g Toluol und 3 g Katalysator, konzentrierte Schwefelsäure, wurden in einen 3 Liter fassenden Vierhalskolben gegeben und 10 Stunden unter Rühren unter Rückfluss umgesetzt, wobei Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wurde. Anschließend wurde das Produkt neutralisiert, entsalzt, gereinigt und von Toluol befreit. Man erhielt auf diese Weise das angestrebte tetrafunktionelle, terminale acryloylmodifizierte Ethylenoxid-Homopolymere der Formel (II) worin R, R^1, R^3, m und n die folgenden Bedeutungen aufweisen:



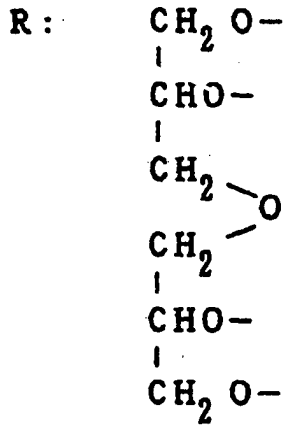
R^1 : −H、R^3 : −H、m : 35、n : 0

[0024] Das Molekulargewicht des Polymeren betrug bei Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie (nachstehend als GPC bezeichnet) 6 570.

Herstellungsbeispiel 2 (Verbindung Nr. A-2)

[0025] 166 g einer Ausgangssubstanz, Diglycerin, 20 g Katalysator, Kaliumhydroxid, 4 950 g Ethylenoxid und 1 650 g Propylenoxid wurden in einen 10 Liter fassenden Autoklaven gegeben, 7 Stunden bei 115 °C umgesetzt und sodann neutralisiert und entsalzt. Man erhielt 6 540 g eines tetrafunktionellen statistischen Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Dieses Polymere wies ein Molekulargewicht von 6 820 auf (berechnet aus seiner Hydroxylzahl).

[0026] 1 340 g (0,2 mol) des Copolymeren, 86,5 g (1,2 mol) Acrylsäure, 700 g Toluol und 4 g Katalysator, konzentrierte Schwefelsäure, wurden in einen 3 Liter fassenden Vierhalskolben gegeben und 10 Stunden unter Rühren unter Rückfluss umgesetzt, wobei gebildetes Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wurde. Anschließend wurde das Produkt neutralisiert, entsalzt, gereinigt und von Toluol befreit. Man erhielt das angestrebte tetrafunktionelle, terminale, acryloylmodifizierte statistische Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid der Formel (II), wobei R, R^1, R^2, R^3, m und n die folgenden Bedeutungen aufweisen:

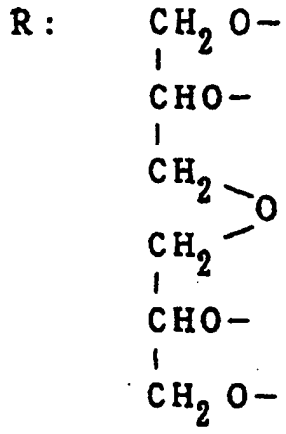


R^1 : −H、R^2 : $-CH_3$、R^3 : −H、m : 28、n : 7

[0027] Das Molekulargewicht des Polymeren betrug 7 040 (gemessen durch GPC).

Herstellungsbeispiel 3 (Verbindung Nr. A-3)

[0028] Das Herstellungsbeispiel 2 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass die Mengen an Ethylenoxid und Propylenoxid 7 040 g bzw. 2 320 g betrugen. Man erhielt das angestrebte tetrafunktionelle, terminale, acryloylmodifizierte statistische Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid der Formel (II), wobei R, R^1, R^2, R^3, m und n die folgenden Bedeutungen aufweisen:



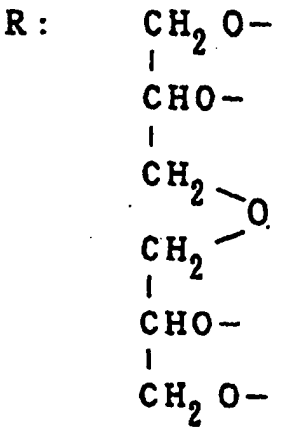
R^1: -H, R^2: $-CH_3$, R^3: -H, m: 40, n: 10

[0029] Das Molekulargewicht des Polymeren betrug 9 750 (gemessen durch GPC).

Herstellungsbeispiel 4 (Verbindung Nr. A-4)

[0030] 166 g Ausgangssubstanz, Diglycerin, 53 g Katalysator, Kaliumhydroxid, 10 600 g Ethylenoxid und 6 970 g Propylenoxid wurden in einen 20 Liter fassenden Autoklaven gegeben, 10 Stunden bei 115 °C umgesetzt und anschließend neutralisiert und entsalzt. Man erhielt 17 100 g eines tetrafunktionellen statistischen Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Dieses Polymere wies ein Molekulargewicht von 17 700 auf (berechnet aus seiner Hydroxylzahl).

[0031] 1 770 g (0,1 mol) des Copolymeren, 43 g (0,6 mol) Acrylsäure, 1 500 g Toluol und 10 g Katalysator, p-Toluolsulfonsäure, wurden in einen 5 Liter fassenden Vierhalskolben gegeben und 12 Stunden unter Rühren unter Rückfluss umgesetzt, wobei gebildetes Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wurde. Anschließend wurde das Produkt neutralisiert, entsalzt, gereinigt und von Toluol befreit. Man erhielt das angestrebte tetrafunktionelle, terminale, acryloylmodifizierte statistische Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid der Formel (II), wobei R, R^1, R^2, R^3, m und n die folgenden Bedeutungen haben:



R^1: -H, R^2: $-CH_3$, R^3: -H, m: 60, n: 30

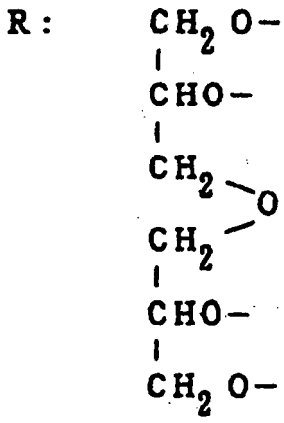
[0032] Das Molekulargewicht des Polymeren betrug 17 900 (gemessen durch GPC).

Herstellungsbeispiel 5 (Verbindung Nr. A-5)

[0033] 166 g Ausgangssubstanz, Diglycerin, 58 g Katalysator, Kaliumhydroxid, 5 320 g Ethylenoxid und 13

990 g Propylenoxid wurden in einen 25 Liter fassenden Autoklaven gegeben, 12 Stunden bei 115 °C umgesetzt und anschließend neutralisiert und entsalzt. Man erhielt 19 300 g eines tetrafunktionellen statistischen Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Dieses Polymere wies ein Molekulargewicht von 19 370 auf (berechnet aus seiner Hydroxylzahl).

[0034] 1 937 g (0,1 mol) des Copolymeren, 43 g (0,6 mol) Acrylsäure, 1 200 g Toluol und 10 g Katalysator, p-Toluolsulfonsäure, wurden in einen 5 Liter fassenden Vierhalskolben gegeben und 12 Stunden unter Rühren unter Rückfluss umgesetzt, wobei gebildetes Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wurde. Anschließend wurde das Produkt neutralisiert, entsalzt, gereinigt und von Toluol befreit. Man erhielt das angestrebte tetrafunktionelle, terminale, acryloylmodifizierte statistische Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid der Formel (II), wobei R, R^1, R^2, R^3, m und n die folgenden Bedeutungen haben:



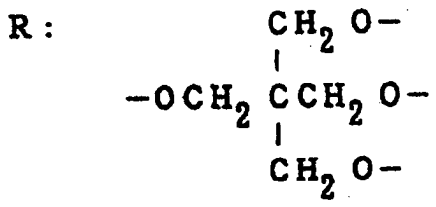
R^1: −H、R^2: −CH_3、R^3: −H、m: 30、n: 60

[0035] Das Molekulargewicht des Copolymeren betrug 19 590 (gemessen durch GPC).

Herstellungsbeispiel 6 (Verbindung Nr. A-6)

[0036] 136 g Ausgangssubstanz, Pentaerythrit, 78 g Katalysator, Kaliumhydroxid, und 14 130 g Ethylenoxid wurden in einen 30 Liter fassenden Autoklaven gegeben und 11 Stunden bei 140 °C umgesetzt. Anschließend wurden 11 700 g Propylenoxid zugegeben und eine weitere 16-stündige Umsetzung bei 110 °C wurde durchgeführt. Nach Neutralisation und Entsalzung erhielt man 25 900 g eines tetrafunktionellen Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymeren. Dieses Polymere wies ein Molekulargewicht von 26 000 auf (berechnet aus seiner Hydroxylzahl).

[0037] 2 600 g (0,1 mol) des Copolymeren, 52 g (0,6 mol) Methacrylsäure, 1 500 g Toluol und 30 g Katalysator, p-Toluolsulfonsäure, wurden in einen 5 Liter fassenden Vierhalskolben gegeben und 12 Stunden unter Rühren unter Rückfluss umgesetzt, wobei gebildetes Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wurde. Anschließend wurde das Produkt neutralisiert, entsalzt, gereinigt und von Toluol befreit. Auf diese Weise erhielt man das angestrebte tetrafunktionelle, terminale, acryloylmodifizierte Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere der Formel (II), wobei R, R^1, R^2, R^3, m und n die folgenden Bedeutungen haben:



R^1: −H、R^2: −CH_3、R^3: −CH_3、m: 80、n: 50

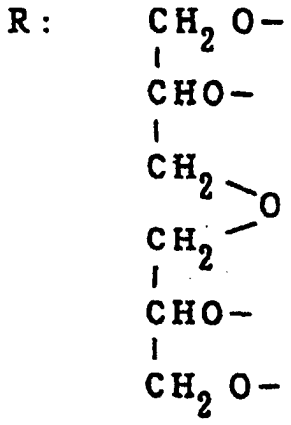
[0038] Das Molekulargewicht des Polymeren betrug 26 230 (gemessen durch GPC).

Herstellungsbeispiel 7 (Verbindung Nr. A-7)

[0039] 166 g Ausgangssubstanz, Diglycerin, 40 g Katalysator, Kaliumhydroxid und 11 600 g Propylenoxid wurden in einen 30 Liter fassenden Autoklaven gegeben, 15 Stunden bei 120 °C umgesetzt und sodann neu-

tralisiert und entsalzt. Man erhielt 11 650 g eines tetrafunktionellen Propylenoxid-Homopolymeren. Dieses Polymere wies ein Molekulargewicht von 11 760 auf (berechnet auf der Basis seiner Hydroxylzahl).

[0040] 1 176 g (0,1 mol) des Polymeren, 43 g (0,6 mol) Acrylsäure, 1 500 g Toluol und 12 g Katalysator, p-Toluolsulfonsäure, wurden in einen 5 Liter fassenden Vierhalskolben gegeben und 15 Stunden unter Rühren unter Rückfluss umgesetzt, wobei gebildetes Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wurde. Anschließend wurde das Produkt neutralisiert, entsalzt, gereinigt und von Toluol befreit. Auf diese Weise erhielt man das angestrebte tetrafunktionelle, terminale, acryloylmodifizierte Propylenoxid-Homopolymere der Formel (II), wobei R, R^1, R^3, m und n die folgenden Bedeutungen haben:



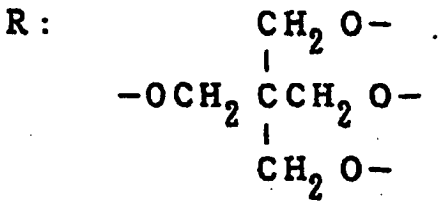
R^1: $-CH_3$, R^3: $-H$, m: 50, n: 0

[0041] Das Molekulargewicht des Polymeren betrug 11 980 (gemessen durch GPC).

Herstellungsbeispiel 8 (Verbindung Nr. A-8)

[0042] 136 g Ausgangssubstanz, Pentaerythrit, 48 g Katalysator, Kaliumhydroxid und 15 860 g Butylenoxid wurden in einen 20 Liter fassenden Autoklaven gegeben, 18 Stunden bei 120 °C umgesetzt und sodann neutralisiert, entsalzt und gereinigt. Man erhielt 15 930 g eines tetrafunktionellen Butylenoxid-Homopolymeren. Dieses Polymere wies ein Molekulargewicht von 15 990 auf (berechnet auf der Basis seiner Hydroxylzahl).

[0043] 1 599 g (0,1 mol) des Polymeren, 43 g (0,6 mol) Acrylsäure, 1 600 g Toluol und 40 g Katalysator, p-Toluolsulfonsäure, wurden in einen 5 Liter fassenden Vierhalskolben gegeben und 12 Stunden unter Rühren unter Rückfluss umgesetzt, wobei Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wurde. Anschließend wurde das Produkt neutralisiert, entsalzt, gereinigt und von Toluol befreit. Auf diese weise erhielt man das angestrebte tetrafunktionelle, terminale, acryloylmodifizierte Butylenoxid-Homopolymere der Formel (II), wobei R, R^1, R^3, m und n die folgenden Bedeutungen haben:



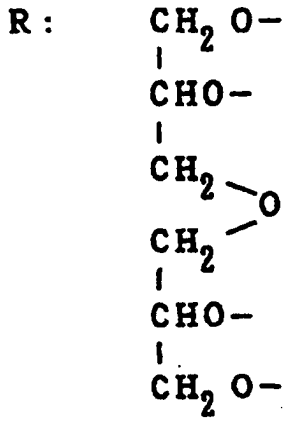
R^1: $-C_2H_5$, R^3: $-H$, m: 55, n: 0

[0044] Das Molekulargewicht: des Polymeren betrug 16 270 (gemessen durch GPC).

Herstellungsbeispiel 9 (Verbindung Nr. A-9)

[0045] 166 g Ausgangssubstanz, Diglycerin, 30 g Katalysator, Kaliumhydroxid, 7 040 g Ethylenoxid und 2 880 g Butylenoxid wurden in einen 20 Liter fassenden Autoklaven gegeben, 14 Stunden bei 110 °C umgesetzt und sodann neutralisiert, entsalzt und gereinigt. Man erhielt 9 800 g eines tetrafunktionellen Ethylenoxid-Butylenoxid-Copolymeren. Dieses Polymere wies ein Molekulargewicht von 10 090 auf (berechnet aus seiner Hydroxylzahl).

[0046] 1 009 g (0,1 mol) des Polymeren, 43 g (0,6 mol) Acrylsäure, 2 000 g Toluol und 40 g Katalysator, p-Toluolsulfonsäure, wurden in einen 5 Liter fassenden Vierhalskolben gegeben und 10 Stunden unter Rühren unter Rückfluss umgesetzt, wobei gebildetes Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wurde. Anschließend wurde das Produkt neutralisiert, entsalzt, gereinigt und von Toluol befreit. Auf diese Weise erhielt man das angestrebte tetrafunktionelle, terminale, acryloylmodifizierte Ethylenoxid-Butylenoxid-Copolymere der Formel (II), wobei R, R^1, R^2, R^3, m und n die folgenden Bedeutungen haben:



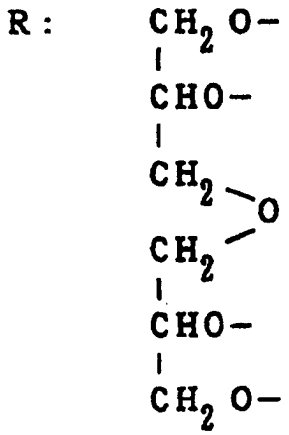
R^1: −H, R^2: $-C_2H_5$, R^3: −H, m: 40, n: 10

[0047] Das Molekulargewicht des Polymeren betrug 10 300 (gemessen durch GPC).

Herstellungsbeispiel 10 (Verbindung Nr. A-10)

[0048] 166 g Ausgangssubstanz, Diglycerin, 32 g Katalysator, Kaliumhydroxid, 9 290 g Propylenoxid und 1 460 g Butylenoxid wurden in einen 15 Liter fassenden Autoklaven gegeben, 16 Stunden bei 110 °C umgesetzt und sodann neutralisiert, entsalzt und gereinigt. Man erhielt 9 900 g eines tetrafunktionellen Propylenoxid-Butylenoxid-Copolymeren. Dieses Polymere wies ein Molekulargewicht von 10 900 auf (berechnet aus seiner Hydroxylzahl).

[0049] 1 090 g (0,1 mol) des Polymeren, 52 g (0,6 mol) Methacrylsäure, 1 300 g Toluol und 7,5 g Katalysator, Schwefelsäure, wurden in einen 3 Liter fassenden Vierhalskolben gegeben und 12 Stunden unter Rühren unter Rückfluss umgesetzt, wobei gebildetes Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wurde. Anschließend wurde das Produkt neutralisiert, entsalzt, gereinigt und von Toluol befreit. Auf diese Weise erhielt man das angestrebte tetrafunktionelle, terminale, methacryloylmodifizierte statistische Copolymere aus Propylenoxid und Butylenoxid der Formel (II), wobei R, R^1, R^2, R^3, m und n die folgenden Bedeutungen haben:



R^1: $-CH_3$, R^2: $-C_2H_5$, R^3: $-CH_3$, m: 40, n: 5

[0050] Das Molekulargewicht des Polymeren betrug 11 170 (gemessen durch GPC).

[0051] Die Struktur und das Molekulargewicht der in den Herstellungsbeispielen 1 bis 10 erhaltenen tetrafunk-

tionellen, terminalen, acryloylmodifizierten Alkylenoxidpolymeren sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Verbindung Nr.	Ausgangs-substanz (*1)	Monomere (*2)			Monomer-sequenz (*3)	Molekulargewicht des unmodifizierten Polymeren	Terminale Gruppe (*4)	Molekulargewicht des terminal modifizierten Polymeren
		EO	PO	BO				
A-1	DG	35	-	-	H	6 350	A	6 570
A-2	DG	28	7	-	R	6 820	A	7 040
A-3	DG	40	10	-	R	9 530	A	9 750
A-4	DG	60	30	-	R	17 700	A	17 900
A-5	DG	30	60	-	R	19 370	A	19 590
A-6	PE	80	50	-	B	26 000	M	26 230
A-7	DG	-	50	-	H	11 760	A	11 980
A-8	PE	-	-	55	H	15 990	A	16 270
A-9	DG	40	-	10	R	10 090	A	10 300
A-10	DG	-	40	5	R	10 900	M	11 170

*1: DG: Diglycerin, PE: Pentaerythrit,
*2: EO: Ethylenoxid, PO: Propylenoxid,
BO: Butylenoxid
Der Zahlenwert gibt die Anzahl der Monomereinheiten in einer Polyalkylenoxidkette an.
*3: H: Homopolymeres, R: statistisches Copolymeres, B: Blockcopolymeres
*4: A: Acrylat, M: Methacrylat.

Vergleichsherstellungsbeispiel 1 (Verbindung Nr. B-1)

[0052] 92 g Ausgangssubstanz, Glycerin, 11 g Katalysator, Kaliumhydroxid, 2 640 g Ethylenoxid und 870 g Propylenoxid wurden in einen 5 Liter fassenden Autoklaven gegeben, 8 Stunden bei 115 °C umgesetzt und sodann neutralisiert, entsalzt und gereinigt. Man erhielt 3 580 g eines trifunktionellen statistischen Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Dieses Polymere wies ein Molekulargewicht von 3 600 auf (berechnet aus seiner Hydroxylzahl).

[0053] 720 g (0,2 mol) des Copolymeren, 65 g (0,9 mol) Acrylsäure, 1 000 g Toluol und 5 g Katalysator, p-Toluolsulfonsäure, wurden in einen 2 Liter fassenden Vierhalskolben gegeben und 10 Stunden unter Rühren unter Rückfluss umgesetzt, wobei gebildetes Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wurde. Anschließend wurde das Produkt neutralisiert, entsalzt, gereinigt und von Toluol befreit. Auf diese Weise erhielt man ein trifunktionelles, terminales, acryloyliertes statistisches Copolymeres aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Dieses Polymere wies ein Molekulargewicht von 3 760 auf (gemessen durch GPC).

Vergleichsherstellungsbeispiel 2 (Verbindung Nr. B-2)

[0054] 106 g Ausgangssubstanz, Diethylenglykol, 21 g Katalysator, Kaliumhydroxid, 3 530 g Ethylenoxid und 3 500 g Propylenoxid wurden in einen 10 Liter fassenden Autoklaven gegeben, 8 Stunden bei 120 °C umgesetzt und sodann neutralisiert, entsalzt und gereinigt. Man erhielt 6 900 g eines bifunktionellen statistischen Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Dieses Polymere wies ein Molekulargewicht von 7 100 auf (berechnet aus seiner Hydroxylzahl).

[0055] 1 420 g (0,2 mol) des Copolymeren, 43 g (0,6 mol) Acrylsäure, 1 420 g Toluol und 2 g Katalysator, konzentrierte Schwefelsäure, wurden in einen 3 Liter fassenden Vierhalskolben gegeben und 10 Stunden unter Rühren unter Rückfluss umgesetzt, wobei gebildetes Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wurde. Dieses Produkt wurde entsalzt, gereinigt, neutralisiert und von Toluol befreit. Auf diese Weise erhielt man ein bifunktionelles, terminales, acryloylmodifiziertes statistisches Copolymeres aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Das Polymere wies ein Molekulargewicht von 7 210 auf (gemessen durch GPC).

Vergleichsherstellungsbeispiel 3 (Verbindung Nr. B-3)

[0056] 134 g Ausgangssubstanz, Trimethylolpropan, 5,9 g Katalysator, Kaliumhydroxid, 1 320 g Ethylenoxid und 522 g Propylenoxid wurden in einen 5 Liter fassenden Autoklaven gegeben, 5 Stunden bei 115 °C umgesetzt und sodann neutralisiert, entsalzt und gereinigt. Man erhielt 1 920 g eines trifunktionellen statistischen Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Dieses Polymere wies ein Molekulargewicht von 1 970 auf (berechnet aus seiner Hydroxylzahl).

[0057] 985 g (0,5 mol) des Copolymeren, 162 g (2,25 mol) Acrylsäure, 1 000 g Toluol und 5 g Katalysator, p-Toluolsulfonsäure, wurden in einen 3 Liter fassenden Vierhalskolben gegeben und 10 Stunden unter Rühren unter Rückfluss umgesetzt, wobei gebildetes Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wurde. Anschließend wurde das Produkt neutralisiert, entsalzt, gereinigt und von Toluol befreit. Auf diese Weise erhielt man ein trifunktionelles, terminales, acryloylmodifiziertes statistisches Copolymeres aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Das Polymere wies ein Molekulargewicht von 2 130 auf (gemessen durch GPC).

Vergleichsherstellungsbeispiel 4 (Verbindung Nr. B-4)

[0058] 166 g Ausgangssubstanz, Diglycerin, 20 g Katalysator, Kaliumhydroxid, 1 760 g Ethylenoxid und 2 880 g Butylenoxid wurden in einen 10 Liter fassenden Autoklaven gegeben, 12 Stunden bei 115 °C umgesetzt und sodann neutralisiert, entsalzt und gereinigt. Man erhielt 4 790 g eines tetrafunktionellen statistischen Copolymeren aus Ethylenoxid und Butylenoxid. Dieses Polymere wies ein Molekulargewicht von 4 800 auf (berechnet aus seiner Hydroxylzahl).

[0059] 480 g (0,1 mol) des Copolymeren, 52 g (0,6 mol) Methacrylsäure, 1 000 g Toluol und 5 g Katalysator, Schwefelsäure, wurden in einen 3 Liter fassenden Vierhalskolben gegeben und 10 Stunden unter Rühren unter Rückfluss umgesetzt, wobei gebildetes Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wurde. Anschließend wurde das Produkt neutralisiert, entsalzt, gereinigt und von Toluol befreit. Auf diese Weise erhielt man ein tetrafunktionelles, terminales, acryloyliertes statistisches Copolymeres aus Ethylenoxid und Butylenoxid. Das Polymere wies ein Molekulargewicht von 5 010 auf (gemessen durch GPC).

Vergleichsherstellungsbeispiel 5 (Verbindung Nr. B-5)

[0060] 136 g Ausgangssubstanz, Pentaerythrit, 18 g Katalysator, Kaliumhydroxid und 3 520 g Ethylenoxid wurden in einen 10 Liter fassenden Autoklaven gegeben und 10 Stunden bei 100 °C umgesetzt. Anschließend wurden 2 320 g Propylenoxid zugegeben, 12 Stunden bei 115 °C umgesetzt und sodann neutralisiert, entsalzt und gereinigt. Man erhielt 5 800 g eines tetrafunktionellen Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymeren. Dieses Polymere wies ein Molekulargewicht von 5 970 auf (berechnet aus seiner Hydroxylzahl).

[0061] 1 194 g (0,2 mol) des Copolymeren, 86,5 g (1,2 mol) Acrylsäure, 2 000 g Toluol und 20 g Katalysator, p-Toluolsulfonsäure, wurden in einen 5 Liter fassenden Vierhalskolben gegeben und 10 Stunden unter Rühren unter Rückfluss umgesetzt, wobei gebildetes Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wurde. Anschließend wurde das Produkt neutralisiert, entsalzt, gereinigt und von Toluol befreit. Auf diese Weise erhielt man ein tetrafunktionelles, terminales, acryloyliertes Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymeres. Das Polymere wies ein Molekulargewicht von 6 180 auf (gemessen durch GPC).

[0062] Die Struktur und das Molekulargewicht dieser Vergleichspolymeren sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Verbindung Nr.	Ausgangs-substanz (*1)	Monomere (*2)			Monomer-sequenz (*3)	Molekulargewicht des unmodifizierten Polymeren	Terminale Gruppe (*4)	Molekulargewicht des terminal modifizierten Polymeren
		EO	PO	BO				
B-1	G	20	5	-	R	3 600	A	3 760
B-2	DEG	80	60	-	R	7 100	A	7 210
B-3	T	10	3	-	R	1 970	A	2 130
B-4	DG	10	-	10	R	4 800	M	5 010
B-5	PE	20	10	-	B	5 970	A	6 180

*1: G: Glycerin, DEG: Diethylenglykol

T: Trimethylolpropan, DG: Diglycerin
PE: Pentaerythrit
*2: EO: Ethylenoxid, PO: Propylenoxid,
BO: Butylenoxid
Die Zahlenwerte geben die Anzahl der Monomereinheiten in einer Polyalkylenoxidkette an.
*3: R: Statistisches Copolymeres, B: Blockcopolymeres
*4: A: Acrylat, M: Methacrylat

(2) Herstellung von festen Elektrolyten:

[0063] Unter Verwendung der Verbindungen Nr. A-1 bis A-10 und Nr. B-1 bis B-5, die in den Herstellungsbeispielen und Vergleichsherstellungsbeispielen hergestellt worden waren, wurden feste Elektrolyten auf die nachstehend angegebene Weise hergestellt und auf ihre Eigenschaften getestet.

Beispiel 1

[0064] 1 g der Verbindung Nr. A-1 wurde mit 4 g Propylencarbonat mit einem Gehalt an 1 mol/Liter Lithiumperchlorat, das darin gelöst war, vermischt und sodann mit 0,2 Gew.-%, bezogen auf die erhaltene Lösung, Benzyldimethylketal unter Bildung einer gleichmäßigen Lösung versetzt. Diese Lösung wurde auf eine Glasplatte gegossen und 3 Minuten unter einer Stickstoffatmosphäre mit UV-Strahlen mit einer Intensität von 30 mW/cm^2 belichtet. Dadurch entstand ein Film aus einem Festelektrolyten mit einer Dicke von 500 μm.

[0065] Die elektrische Leitfähigkeit des auf diese Weise gebildeten Festelektrolyten wurde durch Wechselstrom-Kompleximpedometrie bei 20 °C und –10 °C gemessen. Für die Messung, wurde ein Hewlett-Packard-Impedanz-Analysengerät Modell 4192A verwendet.

[0066] Ferner wurden 5 g der Verbindung Nr. A-1 in 3 g MEK gelöst, auf eine Glasplatte gegossen und 3 Minuten unter einer Stickstoffatmosphäre mit Licht einer Intensität von 30 mW/cm^2 belichtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel 48 Stunden unter vermindertem Druck bei 60 °C entfernt. Man erhielt ein homovernetztes Produkt der Verbindung Nr. A-1. Das vernetzte Produkt wurde einer Soxhlet-Extraktion unter Verwendung von Methylenchlorid als Extraktionsmittel unterzogen, um das verbleibende Monomere daraus zu extrahieren. Die Gelfraktion wurde gemäß der folgenden Gleichung erhalten.

Gelfraktion (%) = [(Gewicht der extrahierten Substanz (g))/(Gewicht des der Extraktion unterzogenen vernetzten Produkts (g))] × 100

[0067] Die Härtungsgeschwindigkeit der Verbindung Nr. A-1 wurde unter Verwendung eines UV-Belichtungssystems, das mit einem Differentialscanningkalorimeter ausgerüstet war, gemessen. Zu diesem Zweck wurde genau 1 g der Verbindung Nr. A-1 mit 3 g Propylencarbonat mit einem Gehalt an 0,5 mol/Liter Lithiumperchlorat, das darin gelöst war, unter Bildung einer gleichmäßigen Lösung vermischt und sodann mit 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, Benzyldimethylketal versetzt. Anschließend wurde die erhaltene Lösung unter einer Stickstoffatmosphäre mit Licht einer Intensität von 7 mW/cm^2 belichtet. Der Zeitpunkt, an dem die exotherme Reaktion aufhörte, wurde bestimmt. Der auf diese Weise gemessene Zeitpunkt gibt das Ende der Härtung des Polymeren an.

Beispiel 2

[0068] 1 g der Verbindung Nr. A-2 wurde mit 6 g Propylencarbonat mit einem Gehalt an 0,5 mol/Liter Lithiumperchlorat, das darin gelöst war, vermischt und sodann mit 0,2 Gew.-%, bezogen auf die erhaltene Lösung, Benzyldimethylketal unter Bildung einer gleichmäßigen Lösung versetzt. Diese Lösung wurde auf eine Glasplatte gegossen und 3 Minuten unter einer Stickstoffatmosphäre mit UV-Strahlen mit einer Intensität von 30 mW/cm^2 belichtet. Dadurch entstand ein Film aus einem Festelektrolyten mit einer Dicke von 500 μm.

[0069] Mit Ausnahme der vorstehend angegebenen Stufe wurde die Verbindung Nr. A-2 auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bearbeitet, um die elektrische Leitfähigkeit, die Gelfraktion und die Härtungszeit der hergestellten Proben zu messen.

Beispiel 3

[0070] 1 g der Verbindung Nr. A-3 wurde mit 6 g γ-Butyrolacton mit einem Gehalt an 1,2 mol/Liter Lithiumper-

chlorat, das darin gelöst war, vermischt und sodann mit 0,2 Gew.-%, bezogen auf die erhaltene Lösung, Benzyldimethylketal unter Bildung einer gleichmäßigen Lösung versetzt. Diese Lösung wurde auf eine Glasplatte gegossen und 3 Minuten unter einer Stickstoffatmosphäre mit UV-Strahlen mit einer Intensität von 30 mW/cm^2 belichtet. Dadurch entstand ein Film aus einem Festelektrolyten mit einer Dicke von 500 μm.

[0071] Mit Ausnahme der vorstehenden Stufe wurde die Verbindung Nr. A-3 auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bearbeitet, um die elektrische Leitfähigkeit, die Gelfraktion und die Härtungszeit der hergestellten Proben zu messen.

Beispiel 4

[0072] 1 g der Verbindung Nr. A-4 wurde mit 2 g Propylencarbonat mit einem Gehalt an 1 mol/Liter Lithiumtetraborfluorid, das darin gelöst war, und mit 4 g 1,2-Dimethoxyethan mit einem Gehalt an 1 mol/Liter Lithiumtetraborfluorid, das darin gelöst war, vermischt und sodann mit 0,2 Gew.-%, bezogen, auf die erhaltene Lösung, Benzyldimethylketal unter Bildung einer gleichmäßigen Lösung versetzt. Diese Lösung wurde auf eine Glasplatte gegossen und 3 Minuten unter einer Stickstoffatmosphäre mit UV-Strahlen mit einer Intensität von 30 mW/cm^2 belichtet. Dadurch entstand ein Film aus einem Festelektrolyten mit einer Dicke von 500 μm.

[0073] Mit Ausnahme der vorstehenden Stufe wurde die Verbindung Nr. A-4 auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bearbeitet, um die elektrische Leitfähigkeit, die Gelfraktion und die Härtungszeit der hergestellten Proben zu messen.

Beispiel 5

[0074] 1 g der Verbindung Nr. A-5 wurde mit 1 g Ethylencarbonat mit einem Gehalt an 1,5 mol/Liter Lithiumthiocyanat, das darin gelöst war, und mit 1 g γ-Butyrolacton mit einem Gehalt an 1,5 mol/Liter Lithiumthiocyanat, das darin gelöst war, unter Bildung einer gleichmäßigen Lösung vermischt und sodann mit 0,2 Gew.-%, bezogen auf die erhaltene Lösung, Benzyldimethylketal versetzt. Diese Lösung wurde auf eine Glasplatte gegossen und 3 Minuten unter einer Stickstoffatmosphäre mit UV-Strahlen mit einer Intensität von 30 mW/cm^2 belichtet. Dadurch entstand ein Film aus einem Festelektrolyten mit einer Dicke von 500 μm.

[0075] Mit Ausnahme der vorstehenden Stufe wurde die Verbindung Nr. A-5 auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bearbeitet, um die elektrische Leitfähigkeit, die Gelfraktion und die Härtungszeit der hergestellten Proben zu messen.

Beispiel 6

[0076] 1 g der Verbindung Nr. A-6 wurde mit 15 g Propylencarbonat mit einem Gehalt an 2 mol/Liter Lithiumtrifluormethansulfonat, das darin gelöst war, vermischt und sodann mit 0,2 Gew.-%, bezogen auf die erhaltene Lösung, Benzyldimethylketal unter Bildung einer gleichmäßigen Lösung versetzt. Diese Lösung wurde auf eine Glasplatte gegossen und 3 Minuten unter einer Stickstoffatmosphäre mit UV-Strahlen mit einer Intensität von 30 mW/cm^2 belichtet. Dadurch entstand ein Film aus einem Festelektrolyten mit einer Dicke von 500 μm.

[0077] Mit Ausnahme der vorstehenden Stufe wurde die Verbindung Nr. A-6 auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bearbeitet, um die elektrische Leitfähigkeit, die Gelfraktion und die Härtungszeit der hergestellten Proben zu messen.

Beispiel 7

[0078] 1 g der Verbindung Nr. A-7 wurde mit 2,5 g Ethylencarbonat mit einem Gehalt an 1 mol/Liter Lithiumtetraborfluorid, das darin gelöst war, und mit 4 g Diethylcarbonat mit einem Gehalt an 1 mol/Liter Lithiumtetraborfluorid, das darin gelöst war, vermischt und sodann mit 0,2 Gew.-%, bezogen auf die erhaltene Lösung, Benzyldimethylketal unter Bildung einer gleichmäßigen Lösung versetzt. Diese Lösung wurde auf eine Glasplatte gegossen und 3 Minuten unter einer Stickstoffatmosphäre mit UV-Strahlen mit einer Intensität von 30 mW/cm^2 belichtet. Dadurch entstand ein Film aus einem Festelektrolyten mit einer Dicke von 500 μm.

[0079] Mit Ausnahme der vorstehenden Stufe wurde die Verbindung Nr. A-7 auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bearbeitet, um die elektrische Leitfähigkeit, die Gelfraktion und die Härtungszeit der hergestellten Proben zu messen.

Beispiel 8

[0080] 1 g der Verbindung Nr. A-8 wurde mit 2,5 g Sulfolan mit einem Gehalt an 0,8 mol/Liter Lithiumperchlorat, das darin gelöst war, vermischt und sodann mit 0,2 Gew.-%, bezogen auf die erhaltene Lösung, Benzyldimethylketal unter Bildung einer gleichmäßigen Lösung versetzt. Diese Lösung wurde auf eine Glasplatte gegossen und 3 Minuten unter einer Stickstoffatmosphäre mit UV-Strahlen mit einer Intensität von 30 mW/cm^2 belichtet. Dadurch entstand ein Film aus einem Festelektrolyten mit einer Dicke von 500 μm.

[0081] Mit Ausnahme der vorstehenden Stufe wurde die Verbindung Nr. A-8 auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bearbeitet, um die elektrische Leitfähigkeit, die Gelfraktion und die Härtungszeit der hergestellten Proben zu messen.

Beispiel 9

[0082] 1 g der Verbindung Nr. A-9 wurde mit 4 g Propylencarbonat mit einem Gehalt an 1,2 mol/Liter Lithiumperchlorat, das darin gelöst war, vermischt und sodann mit 0,2 Gew.-%, bezogen auf die erhaltene Lösung, Benzyldimethylketal unter Bildung einer gleichmäßigen Lösung versetzt. Diese Lösung wurde auf eine Glasplatte gegossen und 3 Minuten unter einer Stickstoffatmosphäre mit UV-Strahlen mit einer Intensität von 30 mW/cm^2 belichtet. Dadurch entstand ein Film aus einem Festelektrolyten mit einer Dicke von 500 μm.

[0083] Mit Ausnahme der vorstehenden Stufe wurde die Verbindung Nr. A-9 auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bearbeitet, um die elektrische Leitfähigkeit, die Gelfraktion und die Härtungszeit der hergestellten Proben zu messen.

Beispiel 10

[0084] 1 g der Verbindung Nr. A-10 wurde mit 8 g Propylencarbonat mit einem Gehalt an 1,5 mol/Liter Bistrifluormethylsulfonylimid-lithium, das darin gelöst war, unter Bildung einer gleichmäßigen Lösung vermischt. Diese Lösung wurde auf eine Glasplatte gegossen und 3 Minuten unter einer Stickstoffatmosphäre mit UV-Strahlen mit einer Intensität von 30 mW/cm^2 belichtet. Dadurch entstand ein Film aus einem Festelektrolyten mit einer Dicke von 500 μm.

[0085] Mit Ausnahme der vorstehenden Stufe wurde die Verbindung Nr. A-10 auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bearbeitet, um die elektrische Leitfähigkeit, die Gelfraktion und die Härtungszeit der hergestellten Proben zu messen.

Vergleichsbeispiel 1

[0086] Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass 1 g Propylencarbonat mit einem Gehalt an 1,0 mol/Liter Lithiumperchlorat, das darin gelöst war, zu 1 g der Verbindung Nr. A-1 gegeben wurde. Die elektrische Leitfähigkeit, die Gelfraktion und die Härtungszeit der hergestellten Proben wurden gemessen.

Vergleichsbeispiel 2

[0087] 1 g der Verbindung Nr. B-1 wurde mit 4 g Propylencarbonat mit einem Gehalt an 1,0 mol/Liter Lithiumperchlorat, das darin gelöst war, vermischt. Beim Versuch, das Polymere auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zu vernetzen, erhielt man einen spröden Festelektrolyten. Die elektrische Leitfähigkeit des gebildeten Festelektrolyten konnte nicht gemessen werden.

Vergleichsbeispiel 3

[0088] Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass 3 g Propylencarbonat mit einem Gehalt an 1,2 mol/Liter Lithiumperchlorat, das darin gelöst war, zu 1 g der Verbindung Nr. B-2 gegeben wurden. Die elektrische Leitfähigkeit, die Gelfraktion und die Härtungszeit der hergestellten Proben wurden gemessen.

Vergleichsbeispiel 4

[0089] 1 g der Verbindung Nr. B-3 wurde mit 4 g Propylencarbonat mit einem Gehalt an 2,0 mol/Liter Lithiumperchlorat, das darin gelöst war, vermischt. Beim Versuch, das Polymere auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zu vernetzen, erhielt man einen spröden Festelektrolyten. Die elektrische Leitfähigkeit des gebildeten Fest-

elektrolyten konnte nicht gemessen werden.

Vergleichsbeispiel 5

[0090] 1 g der Verbindung Nr. B-4 wurde mit 4 g Propylencarbonat mit einem Gehalt an 1,0 mol/Liter Lithiumperchlorat, das darin gelöst war, vermischt. Beim Versuch, das Polymere auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zu vernetzen, erhielt man einen spröden Festelektrolyten. Die elektrische Leitfähigkeit des gebildeten Festelektrolyten konnte nicht gemessen werden.

Vergleichsbeispiel 6

[0091] Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass 2,5 g Propylencarbonat mit einem Gehalt an 1,0 mol/Liter Lithiumperchlorat, das darin gelöst war, zu 1 g der Verbindung Nr. B-5 gegeben wurden. Die elektrische Leitfähigkeit, die Gelfraktion und die Härtungszeit der hergestellten Proben wurden gemessen.

[0092] Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Daten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Beispiel	Verbindung Nr.	Eigenschaften			
		Elektrische Leitfähigkeit (S/cm)		Gelfraktion (%)	Härtungszeit (min)
		20 °C	-10 °C		
Beispiel 1	A-1	$1,0x10^{-3}$	$4,0x10^{-4}$	0,05	4
Beispiel 2	A-2	$2,0x10^{-3}$	$6,9x10^{-4}$	0,05	4,1
Beispiel 3	A-3	$2,1x10^{-3}$	$9,0x10^{-4}$	0,08	4,5
Beispiel 4	A-4	$1,8x10^{-3}$	$5,2x10^{-3}$	0,06	5,5
Beispiel 5	A-5	$1,4x10^{-3}$	$8,0x10^{-3}$	0,06	6
Beispiel 6	A-6	$3,1x10^{-3}$	$1,0x10^{-3}$	0,10	8
Beispiel 7	A-7	$3,0x10^{-3}$	$2,2x10^{-4}$	0,06	6
Beispiel 8	A-8	$1,0x10^{-3}$	$5,1x10^{-4}$	0,08	6
Beispiel 9	A-9	$2,0x10^{-3}$	$6,0x10^{-4}$	0,09	5
Beispiel 10	A-10	$1,9x10^{-3}$	$4,0x10^{-4}$	0,3	10
Vgl.-bsp.1	A-1	$1,1x10^{-4}$	$8,0x10^{-5}$	0,05	4
Vgl.-bsp.2	B-1	-	-	0,2	20
Vgl.-bsp.3	B-2	$9,4x10^{-4}$	$4,0x10^{-4}$	3,0	15
Vgl.-bsp.4	B-3	-	-	5,0	25
Vgl.-bsp.5	B-4	-	-	0,05	17
Vgl.-bsp.6	B-5	$8,9x10^{-4}$	$3,8x10^{-4}$	0,05	8

[0093] Der erfindungsgemäße Festelektrolyt weist eine hohe Leitfähigkeit auf und härtet rasch. Ferner ist die Menge der darin verbleibenden Monomeren gering und der Festelektrolyt weist eine gute Bearbeitbarkeit auf. Unter Verwendung des Festelektrolyten lassen sich daher elektrochemische Vorrichtungen von hoher Zuverlässigkeit erhalten.

[0094] Da ferner die im Festelektrolyten enthaltene Polymerverbindung in hohem Maße mit verschiedenen Lösungsmitteln, die unter einen breiten Bereich von Lösungsmitteln fallen, mischbar ist, kann das Lösungsmittel für die Polymerverbindung aus einem derartigen breiten Bereich ausgewählt werden, und zwar in Abhängigkeit von der Verwendung des Festelektrolyten. Der erfindungsgemäße Festelektrolyt, der die Polymerverbindung in Kombination mit einem beliebigen gewünschten Lösungsmittel enthält, weist eine hohe Leitfähigkeit

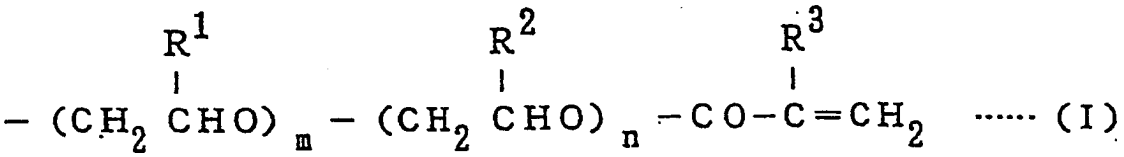
auf und besitzt daher zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten.

[0095] Wenn die Menge des Lösungsmittels, das zur Herstellung des Festelektrolyten verwendet wird, innerhalb eines bestimmten Bereiches liegt, sind die Leitfähigkeit und die mechanische Festigkeit des Festelektrolyten wohl ausgewogen, was bedeutet, dass der Festelektrolyt eine hohe mechanische Festigkeit und eine hohe Leitfähigkeit aufweisen kann.

[0096] Die Erfindung wurde vorstehend ausführlich und unter Bezugnahme auf spezielle Ausführungsformen beschrieben. Für den Fachmann ist es jedoch ersichtlich, dass verschiedene Abänderungen und Modifikationen daran vorgenommen werden können, ohne den Schutzumfang der Erfindung zu verlassen.

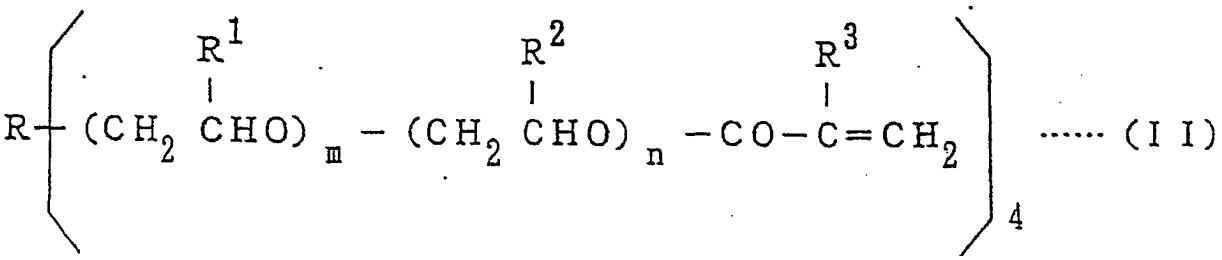
Patentansprüche

1. Festelektrolyt, hergestellt durch Vernetzen einer Zusammensetzung, die im wesentlichen aus einer Polymerverbindung, einem Lösungsmittel und einem Elektrolytsalz besteht, indem sie aktiven Strahlen und/oder Hitze ausgesetzt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymerverbindung vier funktionelle Polymerketten der allgemeinen Formel (I) hat:



worin R^1 und R^2 jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Niederalkylgruppe darstellen;
R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt;
m und n jeweils 0 oder eine ganze Zahl von 1 oder höher darstellen, und m + n ≥ 35 in einer Polymerkette; und
worin R^1, R^2, R^3, m und n jeweils gleich oder verschieden in den vier Polymerketten sind, wobei die Menge des Lösungsmittels 220 bis 1900 Gew.-%, bezogen auf die Polymerverbindung, ist.

2. Festelektrolyt nach Anspruch 1, wobei die Polymerverbindung eine Struktur der allgemeinen Formel (II) hat:



worin R einen Rest einer Ausgangssubstanz darstellt;
R^1 und R^2 jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Niederalkylgruppe darstellen;
R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt;
m und n jeweils 0 oder eine ganze Zahl von 1 oder höher darstellen, und m + n ≥ 35; und
die vier Substituenten R^1, R^2 und R^3 und die vier Werte für m und n jeweils gleich oder verschieden sein können.

3. Festelektrolyt nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Lösungsmittel mindestens eines ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus cyclischen Estern, cyclischen Carbonaten, cyclischen Ethern, Nitrilen, linearen Ethern, linearen Carboxylaten, linearen Carbonaten, Sulfolan, Sulfolanderivaten, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid und N-Methyloxazolidinon besteht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen