

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年6月17日 (17.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/050747 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 3/21, C08L 71/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015250
- (22) 国際出願日: 2003年11月28日 (28.11.2003)
- (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 2002-348255 2002年11月29日 (29.11.2002) JP
特願 2002-348330 2002年11月29日 (29.11.2002) 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
- (54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYETHER POLYMER COMPOSITION, POLYETHER POLYMER COMPOSITION, AND SOLID ELECTROLYTE FILM
- (54) 発明の名称: ポリエーテル重合体組成物の製造方法、ポリマー重合体組成物および固体電解質フィルム
- (57) Abstract: A process for producing a polyether polymer composition, which comprises preparing a slurry comprising an organic solvent and a polyether polymer dispersed therein, adding to the slurry an antioxidant which is insoluble in the organic solvent and/or a stabilizer which is soluble in the solvent to disperse or dissolve the antioxidant and/or stabilizer, and then removing the organic solvent. Also provided is a polyether polymer composition which comprises polyether polymer particles and an antioxidant insoluble in an organic solvent in which the polymer particles are insoluble and/or a stabilizer soluble in the organic solvent, the composition satisfying at least one of the following (1), (2), and (3): (1) most of the antioxidant is adherent to the surface of the polymer particles, (2) the polyether polymer has a gel content of 5 wt.% or lower, and (3) most of the stabilizer is present in the polymer particles. The polyether polymer composition obtained by the production process and the polyether polymer composition satisfying at least one of the requirements (1), (2), and (3) give a solid electrolyte film having excellent mechanical properties.
- (57) 要約: ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散してなるスラリーに、該有機溶媒に不溶の酸化防止剤および/または可溶の安定剤を加えて分散または溶解し、次いで、該有機溶媒を除去することによりポリマー重合体組成物を製造する方法。ポリマー重合体粒子ならびに、該重合体粒子が不溶な有機溶媒に不溶の酸化防止剤および/または可溶の安定剤を含有してなり、次の(1)、(2)および(3)の少なくとも1つを満足するポリマー重合体組成物; (1) 該酸化防止剤の大部分が重合体粒子の表面に付着している、(2) ポリエーテル重合体のゲル分率が5重量%以下である、(3) 該安定剤の大部分が重合体粒子中に存在している。上記の製造方法により得られるポリマー重合体組成物、および上記(1)、(2)および(3)の少なくとも1つを満足するポリマー重合体組成物は、機械的特性に優れた固体電解質フィルムを与える。
- (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

WO 2004/050747 A1

明細書

ポリエーテル重合体組成物の製造方法、ポリエーテル重合体組成物および固体電解質フィルム

技術分野

本発明は、ポリエーテル重合体と酸化防止剤とからなる組成物およびその製造方法、ならびに該組成物を成形してなる固体電解質フィルムに関する。

背景技術

ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドなどのポリエーテル重合体は、電解質塩化合物を配合すると高いイオン伝導性を示すため、高分子固体電解質として好適であることが知られている。特にリチウムイオン電池などにはポリエーテル重合体を材料とする高分子固体電解質フィルムが用いられている。

例えば、特開昭63-136407号公報には、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体にアルカリ金属塩を配合し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。そして実際に、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体と、 $LiCF_3SO_3$ とをアセトニトリルに溶解してキャストし、不活性ガス気流中および減圧下でアセトニトリルを除去して得られたフィルムが、高いイオン伝導度を示すことが報告されている。

ところで、近年のポリマー電池の普及に伴い、高分子固体電解質フィルムも工業的に効率よく生産する必要がある。しかし、ポリエーテル重合体は、一般的に分子鎖切断による分子量低下が起き易い材料であるため、例えば押出成形法によりフィルムを成形する際、成形材料としてのポリエーテル重合体を保存する際、さらには該重合体を成型する際に、分子量が低下し、機械的強度が十分なフィルムを得るのが困難であった。そこで、この問題を解決すべく、本発明者らは、成形の際にポリエーテル重合体に酸化防止剤を添加して押出成形法によるフィルムの成形を試みたが、分子量低下を十分に抑制することができなかった。

また、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体に、アリルグリシジルエーテルを共重合させて、パーオキサイドで架橋させることにより、イオン伝導性に加えて柔軟性などの機械的強度も改良されたフィルムが得られることが、例えば特開2000-123

632号公報に報告されている。しかし、本発明者らの検討によると、このポリエーテル重合体は、押出成形法などによりフィルムに成形しようとした場合、成形前の保存段階などで既に一部架橋してゲル化を起こして成形困難になったり、仮に成形できても機械的特性が低下したりするなどの問題があった。

発明の開示

本発明の目的は、固体電解質フィルム用の成形材料として、長期間保存する場合や、押出成形法などでフィルムに成形加工する場合のいずれにおいても、分子鎖切断により分子量が低下せず、または、容易にゲル化しないポリエーテル重合体組成物、それを得るのに好適な製造方法、および、該組成物を成形して得られる、機械的特性およびイオン伝導性に優れた固体電解質フィルム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、ポリエーテル重合体への酸化防止剤の配合方法について鋭意検討を重ねてきた。その結果、ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散してなるスラリーに、前記有機溶媒に不溶の酸化防止剤を分散させ、次いで前記有機溶媒を除去することにより得られるポリエーテル重合体組成物は、長期間保存しても、さらには押出成形法などでフィルムに成形しても分子量低下が起きないことを見出した。また、ポリエーテル重合体への安定剤の配合方法についても検討を重ねてきた。その結果、ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散してなるスラリーに、該有機溶媒に可溶の安定剤を溶解し、次いで前記有機溶媒を除去することにより得られるポリエーテル重合体組成物は、長期間保存時および押出成形法などによるフィルムへの成形時に、ゲル化が起きないことを見出した。さらに、上記のように酸化防止剤および/または安定剤を配合して得られる重合体組成物を用いて製造した固体電解質フィルムは、優れた機械的特性およびイオン伝導性を示すことを見出し、これらの知見に基づいて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、ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散してなるスラリーに、該有機溶媒に不溶の酸化防止剤および該有機溶媒に可溶の安定剤の中から選ばれた少なくとも一種を加えて分散または溶解し、次いで、前記有機溶媒を除去することを特徴とするポリエーテル重合体組成物の製造方法が提供される。

第2に、ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散してなるスラリーに、該有機溶媒に不溶の酸化防止剤および該有機溶媒に可溶の安定剤の中から選ばれた少なくとも一種を加えて分散または溶解し、次いで、前記有機溶媒を除去して得られることを特徴とするポリエーテル重合体組成物が提供される。

第3に、ポリエーテル重合体粒子および、該重合体粒子が不溶な有機溶媒に不溶の酸化

防止剤および該有機溶媒に可溶の安定剤の中から選ばれた少なくとも一種を含有してなるポリエーテル重合体組成物であって、次の（１）、（２）および（３）の少なくとも１つを満足することを特徴とするポリエーテル重合体組成物；

（１）該酸化防止剤の全量の５０重量％以上がポリエーテル重合体粒子の表面に付着している、

（２）ポリエーテル重合体のゲル分率が５重量％以下である、

（３）該安定剤の全量の５０重量％以上がポリエーテル重合体粒子中に存在している。

さらに、第４に、上記第２または第３のポリエーテル重合体組成物、および該重合体組成物に可溶の電解質塩化合物からなる固体電解質フィルムが提供される。

発明を実施するための最良の形態

（ポリエーテル重合体組成物の製造方法）

本発明の、ポリエーテル重合体組成物の製造方法は、ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散してなるスラリーに、該有機溶媒に不溶の酸化防止剤および該有機溶媒に可溶の安定剤の中から選ばれた少なくとも一種を加えて分散または溶解し、次いで、前記有機溶媒を除去することを特徴とする。

上記ポリエーテル重合体は、オキシアルキレン繰り返し単位を主構造単位とする重合体であれば格別限定されない。このポリエーテル重合体は、該重合体が不溶な有機溶媒中でオキシラン単量体をスラリー重合することにより効率よく調製することができ、そして、スラリー重合により生成する重合体スラリーは、そのまま、「ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散してなるスラリー」として、本発明の、ポリエーテル重合体組成物の製造方法に用いることができる。

スラリー重合に用いるオキシラン単量体の種類は特に限定されないが、重合に用いるオキシラン単量体の少なくともその一成分として、エチレンオキシド単量体（a）を用いることが好ましい。より具体的には、オキシラン単量体は、エチレンオキシド単量体（a）７０～９９モル％と、エチレンオキシドと共重合可能なオキシラン単量体（b）３０～１モル％とからなる単量体混合物であることが好ましい。

オキシラン単量体中のエチレンオキシド単量体（a）の量が少なすぎると、該オキシラン単量体混合物を重合して得られるポリエーテル重合体を用いて製造した固体電解質フィルムの機械的強度が不足し、逆に、多すぎると該固体電解質フィルムのイオン伝導度が低下して電池特性が低下する恐れがある。

エチレンオキシドと共重合可能なオキシラン単量体（b）としては、炭素数３～２０の

アルキレンオキシド、炭素数4～10のグリシジルエーテル、芳香族ビニル化合物のオキシド、および、これらのオキシラン単量体に架橋性基を導入した架橋性オキシラン単量体などが挙げられる。

エチレンオキシドと共重合可能なこれらのオキシラン単量体（b）は、1種のみを用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明においては、オキシラン単量体（b）として、炭素数3～20のアルキレンオキシドまたは／および炭素数4～10のグリシジルエーテルを、少なくともその一成分に用いるのが好ましく、中でも、炭素数3～20のアルキレンオキシドを用いるのが最も好ましい。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-エポキシブタンなどが挙げられる。

本発明方法においては、必要に応じて、上記のオキシラン単量体（b）の少なくとも一成分に、架橋性オキシラン単量体を用いてもよい。得られるポリエーテル重合体組成物を電池用のイオン電導性電解質膜として用いる場合は、架橋性オキシラン単量体を用いることが好ましい。架橋性オキシラン単量体としては、上記の、炭素数3～20のアルキレンオキシド、炭素数4～10のグリシジルエーテルなどのオキシラン単量体に架橋性基を導入した単量体を用いられる。特に、ビニル基、水酸基および酸無水物基などの、光またはパーオキサイドで架橋し得る架橋性基を有する架橋性オキシラン単量体が好ましく、その中でも、ビニル基を有するオキシラン単量体が最も好ましい。

ビニル基を有する架橋性のオキシラン単量体としては、例えば、エチレン性不飽和グリシジルエーテル、ジエンまたはポリエンのモノエポキシド、アルケニルエポキシドおよび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。中でも、エチレン性不飽和グリシジルエーテルが最も好ましい。エチレン性不飽和グリシジルエーテルの具体例としては、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

さらに、本発明においては、上記の光またはパーオキサイドで架橋し得る架橋性オキシラン単量体に加えて、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリンなどのハロゲン原子を有するオキシラン単量体（エピハロヒドリン）を併用してもよい。

本発明に用いるオキシラン単量体（b）が、架橋性オキシラン単量体、特に上記の光またはパーオキサイドで架橋し得る架橋性オキシラン単量体を含有すると、得られるポリエーテル重合体の、紫外線や熱による架橋が容易になる。オキシラン単量体（b）が架橋性オキシラン単量体を含有する場合、その量は、通常9モル%以下、好ましくは7モル%以下、より好ましくは5モル%以下とする。

スラリー重合に用いる重合触媒としては、公知の開環重合触媒を用いることができる。

そのような開環重合触媒の具体例としては、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）などが挙げられるが、中でも、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て得られる触媒を用いると、ゲル分の生成が少なくなるので好ましい。

ポリエーテル重合体を分散させる有機溶媒は、該ポリエーテル重合体が不溶な有機溶媒であれば限定はないが、スラリー重合によりポリエーテル重合体を得る場合には、さらに、前述のオキシラン単量体が溶解し、且つ、重合触媒を失活させず、生成するポリエーテル重合体が析出する有機溶媒が好ましい。このような有機溶媒としては、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサンなどの鎖状飽和炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；などが挙げられ、これらの中でも、鎖状飽和炭化水素が好ましい。

これらの有機溶媒中で、前述のオキシラン単量体を公知の方法でスラリー重合すると、ポリエーテル重合体が上記有機溶媒に分散してなる、ポリエーテル重合体のスラリーが得られる。

上記方法で得られるポリエーテル重合体は、ゲル分率が5重量%以下、好ましくは3%以下、最も好ましくは1%以下である。ポリエーテル重合体中のゲル分が多すぎると、該重合体を用いて固体電解質フィルムを成形するのが困難になったり、得られる固体電解質フィルムの機械的特性が低下したりする。なお、ポリエーテル重合体中のゲル分とは、ポリエーテル重合体中に生成する架橋物であり、トルエン不溶分としてその含有量を測定することができる。

また、上記方法で得られるポリエーテル重合体は、その重量平均分子量（ M_w ）が好ましくは10万～150万、より好ましくは15万～100万、特に好ましくは20万～60万である。ポリエーテル重合体の重量平均分子量が小さすぎると、これを用いた固体電解質フィルムの柔軟性および機械的強度が低下し、逆に、重量平均分子量が大きすぎると、該固体電解質フィルムのイオン伝導性が低下するおそれがある。

さらに、ポリエーテル重合体の分子量分布（ M_w/M_n 、ここで M_n は数平均分子量）は、好ましくは1.5～1.3、より好ましくは1.6～1.2、特に好ましくは1.7～1.1である。

本発明方法においては、ポリエーテル重合体が上記有機溶媒に分散してなるスラリーに不溶性酸化防止剤および／または可溶性安定剤を分散させる。

本発明方法に用いる不溶性酸化防止剤は、ゴムの酸化防止剤として一般的に用いられているものであり、上記ポリエーテル重合体組成物の製造、保存および加工それぞれの段階における分子鎖切断による分子量の低下を抑制し得るものであって、かつ、スラリーを構成する有機溶媒に不溶のものであれば特に限定されない。

上記要件を満たす酸化防止剤としては、例えば、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)などのヒンダードフェノール系酸化防止剤；2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体、6-エトキシ-1, 2-ジヒドロ-2, 2, 4-トリメチルキノリンなどのアミン-ケトン系酸化防止剤；N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンなどの芳香族第二級アミン系酸化防止剤；2-メルカプトメチルベンズイミダゾールなどのベンズイミダゾール系酸化防止剤；などが挙げられる。これらの中でも、ポリエーテル重合体の分子鎖切断の抑制効果という観点より、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)が特に好ましい。

上記不溶性酸化防止剤は、1種のみを単独で用いても、または、2種以上を組み合わせ用いてもよい。スラリーに分散させる酸化防止剤の量は、スラリー中のポリエーテル重合体全量に対して、好ましくは0.05~2重量%、より好ましくは0.07~1.5重量%、最も好ましくは0.1~1.2重量%である。スラリーに分散させる酸化防止剤の量が少なすぎると、ポリエーテル重合体が保存段階および成形段階で分子量低下を生じ易くなるおそれがある。

本発明方法に用いる可溶性安定剤は、上記ポリエーテル重合体組成物の製造、保存および加工それぞれの段階におけるゲル化を抑制する作用を示す。特に、電池用のイオン電導性固体電解質膜として好適な、架橋性のオキシラン単量体を共重合せしめたポリエーテル重合体においては、上記可溶性安定剤は、顕著なゲル化抑制作用を示す。本発明方法に用いる可溶性安定剤は、ゴムの安定剤として一般的に用いられているものであり、ゲル化を抑制する作用を示し、かつ、スラリーを構成する有機溶媒に可溶のものであれば特に限定されない。

上記要件を満たす安定剤の好ましい例としては、環状アミジンの塩、ヒンダードフェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物および炭素数5以上の脂肪酸が挙げられる。

環状アミジンの具体例としては、1, 4-ジアザピシクロ(2, 2, 2)オクタン、1, 6-ジアザピシクロ(3, 4, 0)ノネン-5, 1, 8-ジアザピシクロ(5, 4, 0)

ウンデセン-7などが挙げられる。本発明においては、これらの環状アミジンの、オレイン酸、オクチル酸および2-エチルヘキサン酸などの有機酸塩を用いる。中でも、1, 8-ジアザビシクロ-(5, 4, 0)ウンデセン-7のオレイン酸塩を用いるのが好ましい。

ヒンダードフェノール系化合物の具体例としては、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)などが挙げられ、中でも、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートおよび4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾールが好ましい。

亜リン酸エステル系化合物の具体例としては、トリデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイトなどが挙げられ、中でもトリデシルホスファイトが好ましい。

炭素数5以上の脂肪酸としては、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、リノール酸、オレイン酸などが挙げられ、中でもミリスチン酸が好ましい。

上記可溶性安定剤は、1種のみを単独で用いても、または、2種以上を組み合わせ用いてもよい。スラリーに溶解させる安定剤の量は、スラリー中のポリエーテル重合体全量に対して、好ましくは0.05~2重量%、より好ましくは0.07~1.5重量%、最も好ましくは0.1~1.2重量%である。スラリーに溶解させる安定剤の量が少なすぎると、ポリエーテル重合体が保存段階および成形段階でゲル化を生じ易くなるおそれがあり、逆に、多すぎると、ポリエーテル重合体組成物を成形して得られる固体電解質フィルムを用いた電池の性能に悪影響を及ぼすおそれがある。

ポリエーテル重合体のスラリーに前記不溶性酸化防止剤および/または可溶性安定剤を分散および/または溶解させる方法としては、該スラリーに不溶性酸化防止剤および/または可溶性安定剤をそのまま添加して、分散および/または溶解させてもよい。しかしながら、不溶性酸化防止剤は、該酸化防止剤が可溶性溶媒に予め溶解させた溶液と、前記スラリーとを混合することにより、スラリー中で酸化防止剤を析出させて分散させる方法が好ましい。この方法を用いると、酸化防止剤がより細かい粒子となってスラリー中に分散する。なお、この方法において、酸化防止剤が可溶性溶媒としては、例えば、トルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素を用いる。可溶性安定剤も、予め有機溶媒に溶解させた溶液と、前記スラリーとを混合させてもよい。また、不溶性酸化防止剤と可溶性安定剤の両者を共に用いる場合は、予め、これら両者が可溶性溶媒に両者を溶解させた溶液と、前記

スラリーとを混合させてもよい。

酸化防止剤を分散させ、および／または、安定剤を溶解させた後、該スラリーを好ましくは攪拌する。攪拌は、0～80℃、好ましくは10～50℃にて、1～120分、好ましくは5～60分行う。

このようにして酸化防止剤が分散し、および／または、安定剤が溶解した重合体スラリーから有機溶媒を除去することにより、ポリエーテル重合体と酸化防止剤および／または安定剤とからなるポリエーテル重合体組成物を得ることができる。有機溶媒の除去は、重合体スラリーを金網などで濾過して、該スラリー中に分散しているポリエーテル重合体粒子を回収し、次いで、加熱および／または減圧状態に保持する方法によって行うのが好ましい。重合体を粒子状のまま回収する場合には、30～45℃で減圧乾燥するのが好ましい。温度が低すぎると溶媒が蒸発し難く、温度が高すぎるとポリマー粒子同士が固着して塊になるおそれがある。

(ポリエーテル重合体組成物)

本発明のポリエーテル重合体組成物には、次の2つのポリエーテル重合体組成物(i)、(ii)が含まれる。

(i) ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散してなるスラリーに、該有機溶媒に不溶の酸化防止剤および該有機溶媒に可溶の安定剤の中から選ばれた少なくとも一種を加えて分散または溶解し、次いで、前記有機溶媒を除去して得られることを特徴とするポリエーテル重合体組成物(以下、「ポリエーテル重合体組成物(i)」ということがある)。

(ii) ポリエーテル重合体粒子および、該重合体粒子が不溶な有機溶媒に不溶の酸化防止剤および該有機溶媒に可溶の安定剤の中から選ばれた少なくとも一種を含有してなるポリエーテル重合体組成物であって、次の(1)、(2)および(3)の少なくとも1つを満足することを特徴とするポリエーテル重合体組成物(以下、「ポリエーテル重合体組成物(ii)」ということがある)；

(1) 該酸化防止剤の全量の50重量%以上がポリエーテル重合体粒子の表面に付着している、

(2) ポリエーテル重合体のゲル分率が5重量%以下である、

(3) 該安定剤の全量の50重量%以上がポリエーテル重合体粒子中に存在している。

本発明のポリエーテル重合体組成物は、ポリエーテル重合体組成物(i)およびポリエーテル重合体組成物(ii)の両者の特性を兼備するものであってもよい。

ポリエーテル重合体組成物(1)における、ポリエーテル重合体の種類、その製造方法、スラリーの有機溶媒、酸化防止剤および安定剤の種類、それらの分散方法および有機溶媒

の除去方法などは、前述の本発明のポリエーテル重合体組成物の製造方法におけるものと同一である。

ポリエーテル重合体組成物 (i) は、不溶性酸化防止剤を含むものにおいては、ポリエーテル重合体が重合体の粒子からなり、該組成物中の酸化防止剤全量の 50 重量%以上が、前記ポリエーテル重合体粒子の表面に付着しているものが好ましい。また、ポリエーテル重合体組成物 (i) は、可溶性安定剤を含むものにおいては、ポリエーテル重合体のゲル分率が 5 重量%以下であるものが好ましく、また、ポリエーテル重合体が重合体の粒子からなり、該組成物中の安定剤全量の 50 重量%以上が、前記ポリエーテル重合体粒子中に存在しているものが好ましい。

ポリエーテル重合体組成物 (i) およびポリエーテル重合体組成物 (ii) におけるポリエーテル重合体粒子の粒子径は、通常、0.02~2 mm、好ましくは 0.05~1 mm、より好ましくは 0.1~0.5 mm である。

ポリエーテル重合体粒子表面への酸化防止剤の付着量は、組成物中の酸化防止剤全量の、好ましくは 70 重量%以上、より好ましくは 80 重量%以上である。ポリエーテル重合体粒子表面への酸化防止剤の付着割合が大きくなるに伴い、ポリエーテル重合体組成物は、保存段階および成形段階において分子量低下を起し難くなる。なお、ポリエーテル重合体粒子表面への酸化防止剤の付着量は、ポリエーテル重合体粒子をジエチルエーテルで洗浄して表面に付着した酸化防止剤を溶出し、そのジエチルエーテル溶液を紫外線スペクトル分析にかけて酸化防止剤濃度を定量して求めることができる。

ポリエーテル重合体組成物 (i) およびポリエーテル重合体組成物 (ii) 中の酸化防止剤の含有量は、好ましくは 0.05~2.0 重量%、より好ましくは 0.07~1.5 重量%、最も好ましくは 0.1~1.2 重量% である。酸化防止剤の含有量が少なすぎると、ポリエーテル重合体が、保存段階や成形段階でその分子量が低下し易くなるおそれがあり、逆に、多すぎると該組成物を成形して得られる固体電解質フィルムを用いた電池の性能に悪影響を及ぼすおそれがある。

ポリエーテル重合体粒子中に存在する安定剤の量は、組成物中の安定剤全量の、好ましくは 70 重量%以上、より好ましくは 80 重量%以上である。ポリエーテル重合体組成物中のポリエーテル重合体粒子中に存在する安定剤の割合が大きくなるに伴い、ポリエーテル重合体組成物は、保存段階および成形段階においてゲル化を起し難くなる。なお、ポリエーテル重合体粒子中に存在している安定剤の含有量は、ポリエーテル重合体組成物を n-ヘキサンで洗浄して、ポリエーテル重合体粒子表面に付着する安定剤や、該粒子の外部に独立して存在する安定剤を洗い流して該重合体粒子の重量を測定し、次いで、前記重

合体粒子を水に溶解し、得られた溶液を濾過し、濾紙上に捕捉された安定剤の重量を測定して、これらの測定値から算出することができる。

ポリエーテル重合体組成物 (i) およびポリエーテル重合体組成物 (i i) 中の安定剤の含有量は、好ましくは0.05~2.0重量%、より好ましくは0.07~1.5重量%、最も好ましくは0.1~1.2重量%である。安定剤の含有量が少なすぎると、ポリエーテル重合体が、保存段階や成形段階でゲル化を起こし易くなるおそれがあり、逆に、多すぎると該組成物を成形して得られる固体電解質フィルムを用いた電池の性能に悪影響を及ぼすおそれがある。

これらのポリエーテル重合体組成物 (i) およびポリエーテル重合体組成物 (i i) は、保存段階、成形加工段階などにおいて、ポリエーテル重合体の分子量低下および/またはゲル化が抑制されるため、特に、押出成形法などの加熱熔融成形法によりフィルム状に成形しても、機械的特性に優れたフィルムが得られる。よって、特に固体電解質フィルムの材料として好適である。

(固体電解質フィルム)

本発明の固体電解質フィルムは、上記ポリエーテル重合体組成物 (i) およびポリエーテル重合体組成物 (i i) の中から選ばれたポリエーテル重合体組成物、および該重合体組成物に可溶の電解質塩化合物からなる。

本発明で用いる電解質塩化合物は、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組成物に可溶のものであれば特に限定されない。このような電解質塩化合物の具体例としては、ハロゲンイオン、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 (CF_3SO_3^-)、ビス(トリフルオロメタンスルホンニル)イミドイオン ($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$)、ビス(ヘプタフルオロプロピルスルホンニル)イミドイオン ($\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$)、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 (BF_4^-)、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などの陰イオンと、Li、Na、K、Rb、Csなどの金属の陽イオンとからなる塩が挙げられる。中でも、特に、リチウムポリマー電池の固体電解質に用いる場合には、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ がより好ましい。

これら電解質塩化合物は単独で用いても、または、2種以上を併用してもよい。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、(電解質塩化合物中のアルカリ金属のモル数) / (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、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。逆に、電解質塩化合物の量が少なすぎると、固体電解質フィルムのイオン伝導性が低くなり電池性能が低下することがある。

上記ポリエーテル重合体組成物をフィルム状にする方法としては、(1)上記のポリエーテル重合体組成物および電解質塩化合物を、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する方法、(2)上記各成分の全部または一部を、成形の際に、例えば押出機中で混合しながら成形する方法、のいずれを採ることもできる。

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、本発明においては、固体電解質フィルムの表面平滑性、生産性などの観点より、押出成形法を用いるのが好ましい。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。

上記方法で得られたフィルムは、必要に応じて架橋させることにより、柔軟性や機械的強度などの機械的特性をより向上させることができる。架橋の方法としては、ポリエーテル重合体組成物に架橋剤を配合し、加熱などの方法で架橋する方法、紫外線や電子線などの活性エネルギー線で架橋する方法など、いずれの方法を採ることもできる。本発明の固体電解質フィルムは、紫外線により架橋したものであることが好ましい。

本発明の固体電解質フィルムは、その厚みが、通常1～200 μm 、好ましくは2～100 μm 、より好ましくは5～30 μm 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、それを用いた電池の出力を上げられない可能性がある。

本発明の固体電解質フィルムは、電池の固体電解質として好適に用いることができる。より具体的には、電池用の、イオン伝導性電解質膜およびカソードフィルムなどに用いることができる。

本発明の固体電解質フィルムを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、高電圧かつ高エネルギーの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。

(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。なお、実施例および比較例中の部および%は、断りのない

限り重量基準である。

(1) 重合体組成

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

(2) 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：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

(3) ポリエーテル重合体粒子中の安定剤の含有量

ポリエーテル重合体組成物をn-ヘキサンで洗浄して、ポリエーテル重合体粒子表面に付着する安定剤や、該粒子の外部に独立して存在する安定剤を洗い流して該重合体粒子の重量を測定し、次いで、前記重合体粒子を水に溶解し、得られた溶液を濾過し、濾紙上に捕捉された安定剤の重量を測定して、これらの測定値から算出する。

(4) ゲル分率

ポリエーテル重合体組成物0.2gと100mlのトルエンとを100ml三角フラスコに入れ、40℃で3時間振とうして溶解分を完全に溶解し、150メッシュの金網で濾過してトルエン可溶分を除去した後、金網上の残渣を乾燥して重量を算出した。この乾燥した残渣の元の重合体の重量に対する割合をゲル分率として算出した。

(5) 酸化防止剤の重合体粒子表面付着率

ポリエーテル重合体組成物中の、酸化防止剤全量に対するポリエーテル重合体粒子表面付着量の比率は次の方法により求める。酸化防止剤が表面に付着したポリエーテル重合体粒子を特定量採取し、特定量のジエチルエーテルで洗浄して該酸化防止剤を洗い出し、該ジエチルエーテル溶液を紫外線スペクトルにかけて溶存する酸化防止剤濃度を定量して特定量のジエチルエーテルに溶存する酸化防止剤量を算出する。

(6) 保存安定性および加工安定性

a) 保存安定性は、ポリエーテル重合体組成物を、40℃で、70時間保存した後の分子量低下の有無を調べることにより、または、窒素雰囲気下で70時間保存した後のゲル分率を測定することにより評価した。

b) 加工安定性は、ポリエーテル重合体組成物を、ブラベンダーにて60℃で、2分間混練した後の分子量低下の有無を調べることにより、または、ブラベンダーにて60℃で3分間混練した後のゲル分率を測定することにより評価した。

分子量低下の有無は、分子鎖切断によるポリエーテル重合体の還元粘度の低下率を測定することにより判定した。なお、ポリエーテル重合体の還元粘度は、ポリエーテル重合体組成物0.25gをトルエン100gに溶解し、ウペローデ粘度計（粘度計No. 1）を用いて25℃で溶液落下時間を測定し、下記式より算出した。

$$\text{還元粘度} (\eta_{sp}/C) = [(t - t_0) / t_0] / 0.217$$

t : ポリエーテル溶液の落下時間 (秒)

t₀ : トルエンの落下時間 (秒)

(7) 固体電解質フィルムの機械的特性

ポリエーテル重合体組成物を用いて押出成形法にて固体電解質フィルムを成形する際に、フィルムにクラックが発生したり切断したりしないでロールに巻き取れる範囲の最大巻き取り速度を測定して評価した。

(8) イオン伝導度

イオン伝導度の測定は30℃、1mmHg以下で72時間真空乾燥した固体電解質フィルムを白金電極ではさみ、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。

実施例1

n-ヘキサン中で、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを用いて公知の方法によりスラリー重合を行い、エチレンオキシド単位(EO)90モル%およびプロピレンオキシド単位(PO)10モル%であり、重量平均分子量(Mw)が350,000、分子量分布(Mw/Mn)が1.02であるポリエーテル重合体(EO/PO)のスラリーを得た。

酸化防止剤として、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)（大内新興化学工業株式会社製 ノクラック300）の0.05g/mlトルエン溶液を調製し、酸化防止剤の量がポリエーテル重合体に対して0.5%となるように該溶液をスラリーに添加し、30℃にて30分間攪拌して酸化防止剤を析出させた。次いで、このスラリーを金網で濾過し、金網上に捕捉されたポリエーテル重合体の粒子を、35℃で4時間真空乾燥させて、ポリエーテル重合体組成物を得た。この組成物中の酸化防止剤の量は0.45%であり、そのうちのほぼ全量(90%以上)がポリエーテル重合体粒子表面に付着していた。

上記ポリエーテル重合体組成物の保存安定性および加工安定性を分子量低下の有無により評価した。結果を表1に記載する。

実施例2

酸化防止剤の種類を4'4-ブチリデン-ビス-(6-tert-ブチル-m-クレゾール) (川口化学社製 アンテージ W-500) に、その添加量を0.4%に変えた他は、実施例1同様にポリエーテル重合体組成物を製造した。この組成物中の酸化防止剤の量は0.37%であり、そのうちのほぼ全量(90%以上)がポリエーテル重合体粒子表面に付着していた。

上記ポリエーテル重合体組成物の保存安定性および加工安定性を分子量低下の有無により評価した。結果を表1に記載する。

比較例1

実施例1において得られたスラリーに、酸化防止剤として、オクタデシル-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 (日本チバガイギー社製 イルガノックス1076) を、その量がポリエーテル重合体に対して0.5重量%となるように添加した。該酸化防止剤は、スラリーの溶媒(n-ヘキサン)に完全に溶解した。該スラリーを35℃にて30分攪拌し、次いで、このスラリーを金網で濾過し、金網上に捕捉されたポリエーテル重合体の粒子を、35℃で4時間真空乾燥させて、ポリエーテル重合体組成物を得た。組成物中の酸化防止剤の量は0.15%であり、ポリエーテル重合体粒子表面にはほとんど付着していなかった。

上記ポリエーテル重合体組成物の保存安定性および加工安定性を分子量低下の有無により評価した。結果を表1に記載する。

比較例2

実施例1において得られた重合体スラリーを、酸化防止剤を添加することなくそのまま金網で濾過し、金網上に捕捉されたポリエーテル重合体の粒子を、35℃で4時間真空乾燥させ、該重合体粒子全量に対して0.5重量%の4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)の粉体を加えてよく混ぜ合わせてポリエーテル重合体組成物を得た。

上記ポリエーテル重合体組成物の保存安定性および加工安定性を分子量低下の有無により評価した。結果を表1に記載する。

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
ポリエーテル重合体	EO/PO	EO/PO	EO/PO	EO/PO
スラリー溶媒	n-ヘキサン	n-ヘキサン	n-ヘキサン	n-ヘキサン
酸化防止剤含有量	0.45%	0.37%	0.15%	0.5%
酸化防止剤表面付着率	90%以上	90%以上	—	—
40℃、70時間保存後 還元粘度低下率	0.5%	1.2%	20%	35%
ブランバダ [®] -混練後 還元粘度低下率	2%	3%	50%	38%

表 1 より、ポリエーテル重合体が不溶なスラリー重合の有機溶媒（本実施例では n-ヘキサン）に可溶の酸化防止剤を用いて製造したポリエーテル重合体組成物は、スラリーに添加した酸化防止剤全量の 30% しか組成物中に残存しておらず、さらに、残存した酸化防止剤はポリエーテル重合体粒子表面にはほとんど付着していなかった。そしてこの組成物は、長期保存段階においても、ブランバダ[®]で混練しても、分子鎖切断により還元粘度が低下している（比較例 1）。

ポリエーテル重合体粒子に、酸化防止剤粉末を混合しただけのポリエーテル重合体組成物も、長期保存段階においても、ブランバダ[®]で混練しても、分子鎖切断により還元粘度が低下している（比較例 2）。

これに対し、スラリー重合の有機溶媒に不溶の酸化防止剤を用いて製造したポリエーテル重合体組成物は、スラリーに添加した酸化防止剤の 90% 以上が組成物中に残存しており、さらに本発明に規定されるようにポリエーテル重合体粒子表面に、残存した酸化防止剤の 90% 以上が付着している。そしてこの組成物は、長期保存段階においても、ブランバダ[®]で混練しても、分子鎖切断による還元粘度の低下が小さいことが確認できる（実施例 1, 2）。

実施例 3

実施例 1 で製造したポリエーテル重合体組成物 3,000 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、（電解質塩のリチウム原子のモル数）／（ポリエーテル重合体の酸素原子のモル数）の比の値が 0.05 となるように添加して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、スクリュウ温度 80℃、回転数 150 r

pm、ダイ温度155℃で押し出した。得られた厚み20μmの固体電解質フィルムは、最大巻き取り速度20m/分でロールに巻き取ってもクラックや切断が生じずに、機械的強度に優れていた。また、イオン伝導度は 1×10^{-5} であり、優れたイオン伝導性を示した。

実施例4

n-ヘキサン中で、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびアリルグリシジルエーテルを用いて公知の方法によりスラリー重合を行い、エチレンオキシド単位（EO）90モル%、プロピレンオキシド単位（PO）5モル%およびアリルグリシジルエーテル単位（AGE）5モル%であり、重量平均分子が350,000、分子量分布が10.2であるポリエーテル重合体（EO/PO/AGE）のスラリーを得た。

上記スラリーに、安定剤として、1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）ウンデセン-7のオレイン酸塩（サンアボット株式会社製 U-CAT SA No. 106）を、その量がポリエーテル重合体に対して0.5%となるように添加し、30℃で30分攪拌して安定剤を溶解させた。次いで、このスラリーを金網で濾過し、金網上に捕捉されたポリエーテル重合体の粒子を、35℃にて4時間真空乾燥させて、ポリエーテル重合体組成物を得た。該組成物中のゲル分率を測定した結果、ポリエーテル重合体に対して0.3重量%であった。また、組成物中の安定剤の量は0.46%であった。

上記ポリエーテル重合体組成物の保存安定性および加工安定性をゲル分率の測定により評価した。結果を表2に記載する。

実施例5

安定剤の種類をトリデシルフォスファイト（旭電化工業株式会社製 アデカスタブ3010）に、その添加量を0.7%に変えた他は、実施例4と同様にポリエーテル重合体組成物を製造した。該組成物中のゲル分率は、ポリエーテル重合体に対して0.1重量%であった。また、組成物中の安定剤の量は0.65%であった。

上記ポリエーテル重合体組成物の保存安定性および加工安定性をゲル分率の測定により評価した。結果を表2に記載する。

比較例3

実施例4において得られたスラリーに、安定剤として、2,2-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）を、その量がポリエーテル重合体に対して0.5%となるように添加した。該安定剤は、スラリーに溶解しなかったが、該スラリーを30℃で30分間攪拌し、次いで、このスラリーを金網で濾過し、金網上に捕捉されたポリエーテル重合体の粒子を、35℃にて4時間真空乾燥させて、ポリエーテル重合体組成物を得

た。該組成物中のゲル分率は、ポリエーテル重合体に対して6.5重量%であった。

上記ポリエーテル重合体組成物の保存安定性および加工安定性をゲル分率の測定により評価した。結果を表2に記載する。

表2

	実施例4	実施例5	比較例3
ポリエーテル重合体	EO/PO/AGE	EO/PO/AGE	EO/PO/AGE
スラリー溶媒	n-ヘキサン	n-ヘキサン	n-ヘキサン
加熱乾燥後ゲル分率	0.1%	0.1%	6.5%
窒素下保存後ゲル分率	0.1%	0.2%	8.2%
ブランベンダー-混練後ゲル分率	0.2%	0.3%	10.1%

表2より、ポリエーテル重合体が不溶な有機溶媒（本実施例ではn-ヘキサン）に不溶の安定剤を用いて製造したポリエーテル重合体組成物は、スラリーから回収して加熱乾燥した時点で、すでにゲル分率が5重量%を超えており、さらに、その後に窒素下で保存しても、ブランベンダーで混練しても、ゲル分率が増加している（比較例3）。

これに対し、n-ヘキサンに可溶の安定剤を用いて製造した本発明のポリエーテル重合体組成物は、スラリーから回収して加熱乾燥した時点でもゲル分率は5重量%よりも少なく、さらに、その後に窒素下で保存しても、ブランベンダーで混練しても、ゲル分率が殆ど増加しないことが確認できる（実施例4、5）。

実施例6

実施例4で製造したポリエーテル重合体組成物3,000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、（電解質塩のリチウム原子のモル数）／（ポリエーテル重合体の酸素原子のモル数）の比の値が0.05となるように添加し、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタールを3部加えてよく混合して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、スクリー温度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、紫外線照射によって架橋した。PPフィルム上の固体電解質薄膜を剥離して得られた厚み20μmの固体電解質フィルムは、最大巻き取り速度20m/分でロールに巻き取ってもクラックや切断が生じずに、機械的強度に優れていた。また、イオン伝導度は 1×10^{-5} であり、優れたイオン伝導性を示した。

実施例7

実施例 4 で製造したポリエーテル重合体 (EO/PO/AGE) のスラリーに、安定剤として、トリデシルフォスファイト (旭電化工業株式会社製 アデカスタブ 3010) を、その量がポリエーテル重合体に対して 0.7% となるように添加した。さらに、酸化防止剤として、4,4'-チオビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) (大内新興化学工業株式会社製 ノクラック 300) の 0.05 g/ml トルエン溶液を調製し、酸化防止剤の量がポリエーテル重合体に対して 0.5% となるように該溶液をスラリーに添加した。30℃にて30分間攪拌して安定剤を溶解するとともに、酸化防止剤を析出させた。次いで、このスラリーを金網で濾過し、金網上に捕捉されたポリエーテル重合体の粒子を、35℃にて4時間真空乾燥させて、ポリエーテル重合体組成物を得た。

この組成物中の酸化防止剤の量は 0.46% であり、そのうちのほぼ全量 (90% 以上) がポリエーテル重合体粒子表面に付着していた。この組成物中のゲル分率を測定した結果、ポリエーテル重合体に対して 0 重量% であった。また、組成物中の安定剤の量は 0.67% であった。

上記ポリエーテル重合体組成物の保存安定性および加工安定性を分子量低下の有無およびゲル分率の測定により評価した。結果は以下のとおりであった。

ポリエーテル重合体	EO/PO/AGE
スラリー溶媒	n-ヘキサン
酸化防止剤含有量	0.46%
酸化防止剤表面付着率	90% 以上
40℃、70時間保持後還元粘度低下率	-0.1%*
ブランベンダー混練後還元粘度低下率	0.2%
加熱乾燥後ゲル分率	0%
窒素下保存後ゲル分率	0%
ブランベンダー混練後ゲル分率	0.1%

* 還元粘度が 0.1% 増大した。

上記結果より、n-ヘキサンに不溶の酸化防止剤と可溶の安定剤を併用して製造した本発明のポリエーテル重合体組成物は、スラリーに添加した酸化防止剤の 90% 以上が組成物中に残存しており、さらに、ポリエーテル重合体粒子表面に、残存した酸化防止剤の 90% 以上が付着している。そしてこの組成物は、長期保存段階においても、分子鎖切断による還元粘度の低下は起こらず、ブランベンダーによる混練時に僅かに低下が起こるにすぎない。また、スラリーから回収して加熱乾燥した時点でも、その後に窒素下で保存しても、ゲル分率は増大せず、さらに、ブランベンダーで混練しても、ゲル分率が殆ど増加しないことが確認できる。

産業上の利用可能性

本発明方法により得られたポリエーテル重合体組成物は、固体電解質フィルム用の材料として長期間保存する際、および押出成形などでフィルムに成形する際、いずれの場合にも、分子鎖切断による分子量低下を生じることなく、またゲル化も起きないため、機械的特性とイオン伝導性に優れた固体電解質フィルムが提供できる。

従って、本発明の固体電解質フィルムは、電池の固体電解質として好適に用いることができる。より具体的には、電池用の、イオン伝導性電解質膜、カソードフィルムおよびアノードフィルムなどに用いることができる。

請求の範囲

1. ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散してなるスラリーに、該有機溶媒に不溶の酸化防止剤および該有機溶媒に可溶の安定剤の中から選ばれた少なくとも一種を加えて分散または溶解し、次いで、前記有機溶媒を除去することを特徴とするポリエーテル重合体組成物の製造方法。

2. 酸化防止剤が溶解してなる溶液と、前記スラリーとを混合することにより、スラリー中に酸化防止剤を分散させる請求の範囲1に記載のポリエーテル重合体組成物の製造方法。

3. 安定剤が、環状アミジンの塩、ヒンダードフェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物および炭素数5以上の脂肪酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求の範囲1に記載のポリエーテル重合体組成物の製造方法。

4. スラリーの有機溶媒が鎖状飽和炭化水素である請求の範囲1～3のいずれかに記載のポリエーテル重合体組成物の製造方法。

5. ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散してなるスラリーに、該有機溶媒に不溶の酸化防止剤および該有機溶媒に可溶の安定剤の中から選ばれた少なくとも一種を加えて分散または溶解し、次いで、前記有機溶媒を除去して得られることを特徴とするポリエーテル重合体組成物。

6. ポリエーテル重合体粒子および、該重合体粒子が不溶な有機溶媒に不溶の酸化防止剤および該有機溶媒に可溶の安定剤の中から選ばれた少なくとも一種を含有してなるポリエーテル重合体組成物であって、次の(1)、(2)および(3)の少なくとも1つを満足することを特徴とするポリエーテル重合体組成物；

(1) 該酸化防止剤の全量の50重量%以上がポリエーテル重合体粒子の表面に付着している、

(2) ポリエーテル重合体のゲル分率が5重量%以下である、

(3) 該安定剤の全量の50重量%以上がポリエーテル重合体粒子中に存在している。

7. ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散してなるスラリーに、該有機溶媒に不溶の酸化防止剤および該有機溶媒に可溶の安定剤の中から選ばれた少なくとも一種を加えて分散または溶解し、次いで、前記有機溶媒を除去して得られるものである請求の範囲6に記載のポリエーテル重合体組成物。

8. 安定剤が、環状アミジンの塩、ヒンダードフェノール系化合物、亜リン酸エ

ステル系化合物および炭素数 5 以上の脂肪酸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求の範囲 5 ~ 7 のいずれかに記載のポリエーテル重合体組成物の製造方法。

9. 請求の範囲 5 ~ 8 のいずれかに記載のポリエーテル重合体組成物および該重合体組成物に可溶の電解質塩化合物からなる固体電解質フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. <p style="text-align: center;">PCT/JP03/15250</p>
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ C08J3/21, C08L71/02

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.Cl⁷ C08J3/20-3/215, C08L71/02-71/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	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 8-188653 A (General Electric Co.), 23 July, 1996 (23.07.96), Column 1, lines 24 to 45 (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 17 December, 2003 (17.12.03)	Date of mailing of the international search report 13 January, 2004 (13.01.04)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ C08J 3/21, C08L 71/02

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 C08J 3/20- 3/215, C08L 71/02- 71/03

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 1926-2003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

国際調査で使用了電子データベース (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 8-188653 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 1996. 07. 23、第1欄第24-45行 (ファミリーなし)	1-9

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 17. 12. 03	国際調査報告の発送日 13.01.04
国際調査機関の名称及びあて先 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	特許庁審査官 (権限のある職員) 森川 聡 電話番号 03-3581-1101 内線 3456