

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-519897

(P2019-519897A)

(43) 公表日 令和1年7月11日(2019.7.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/60 (2006.01)	HO 1M 4/60	4 J 1 0 0
HO 1M 4/62 (2006.01)	HO 1M 4/62	Z 5 H 0 5 0
HO 1M 4/137 (2010.01)	HO 1M 4/137	
CO 8F 28/06 (2006.01)	CO 8F 28/06	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2018-565032 (P2018-565032)	(71) 出願人	501073862 エボニック デグサ ゲーエムベーハー Evonik Degussa GmbH ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラッセ 1-11 Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(86) (22) 出願日	平成29年8月4日 (2017.8.4)	(74) 代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(85) 翻訳文提出日	平成30年12月12日 (2018.12.12)	(74) 代理人	100098501 弁理士 森田 拓
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/069843	(74) 代理人	100116403 弁理士 前川 純一
(87) 国際公開番号	W02018/024901		
(87) 国際公開日	平成30年2月8日 (2018.2.8)		
(31) 優先権主張番号	16182964.3		
(32) 優先日	平成28年8月5日 (2016.8.5)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電荷貯蔵体としてのチアントレン含有ポリマーの使用

(57) 【要約】

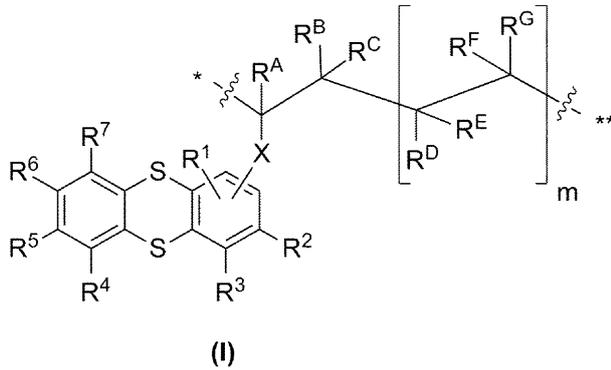
本発明は、電荷貯蔵体用の、特に二次電池用のレドックス活性電極材料としての、例えば電極スラリーとしての、チアントレン含有ポリマーの使用に関する。本発明はさらに、該ポリマーを含む電極材料、ならびに該ポリマーを含む電極および電荷貯蔵体に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマー P の使用であって、前記ポリマー P は、 n 個の互いに連結した化学構造 (I) の繰返し単位

【化 1】



10

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

20

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{ハロゲン}$ 、 $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^9$ 、 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{OR}^{12}$ 、 $-\text{SR}^{13}$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z})_2$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{14})\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z}$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{15})(\text{OR}^{16})$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^{17}$ 、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在してもよく、

30

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在してもよく、

40

M^{z+} は、金属カチオン、有機カチオンからなる群から選択され、

z は、 M^{z+} の正電荷数を表し、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 のうちの互いにオルト位にある少なくとも 2 つの基、および / または前記基 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 のうちの互いにオルト位にある少なくとも 2 つの基は、それぞれ、置換されたもしくは非置換の少なくとも 1 つの(複素)芳香環によって、または置換されたもしくは非置換の脂肪族環によって橋かけされていてもよく、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族環の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在してもよく、

X は、 $\& - (\text{X}^1)_{p_1} - [\text{C} = \text{Y}^1]_{q_1} - (\text{X}^2)_{p_2} - \text{B} - (\text{X}^3)_{p_3} - [\text{C} =$

50

Y^2] $q_2 - (X^4)_{p_4} - \&\&、\& - (X^5)_{p_5} - (C = Y^3)_{q_3} - (X^6)_{p_6}$
 - $\&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

$p_1、q_1、p_2$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p_1 = p_2 = 1$ と $q_1 = 0$ とは同時には成り立たず、

$p_3、q_2、p_4$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p_3 = p_4 = 1$ と $q_2 = 0$ とは同時には成り立たず、

$p_5、q_3、p_6$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p_5 = p_6 = 1$ と $q_3 = 0$ とは同時には成り立たず、 $p_5 = 1$ かつ $q_3 = 0$ である場合には $p_6 = 0$ であり、かつ $p_5 = q_3 = p_6 = 0$ は成り立たず、

$Y^1、Y^2、Y^3$ は、互いに独立してそれぞれ、O、S から選択され、

$X^1、X^2、X^3、X^4、X^5、X^6$ は、互いに独立してそれぞれ、-O-、-S-、-NH-、-Nアルキル- から選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の 2 価の (複素) 芳香族基であるか、または置換されたもしくは非置換の 2 価の脂肪族基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在してもよく、

「&」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「&&」は、チアントレン環への結合を表す、使用。

【請求項 2】

前記基 $R^A、R^B、R^C、R^D、R^E、R^F、R^G、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7$ は、互いに独立してそれぞれ、水素、-CN、-ハロゲン、-COOR⁸、-C(=O)NHR⁹、-NR¹⁰R¹¹、-OR¹²、-SR¹³、-OP(=O)(O⁻(M^{z+})_{1/z})₂、-OP(=O)(OR¹⁴)O⁻(M^{z+})_{1/z}、-OP(=O)(OR¹⁵)(OR¹⁶)、-S(O)₂O⁻(M^{z+})_{1/z}、-S(O)₂OR¹⁷、置換されたまたは非置換の (複素) 芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在してもよく、

$R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}$ は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の (複素) 芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在してもよく、

M^{z+} は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、遷移金属カチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンからなる群から選択され、

前記基 $R^1、R^2、R^3$ のうちの互いにオルト位にある少なくとも 2 つの基、および / または前記基 $R^4、R^5、R^6、R^7$ のうちの互いにオルト位にある少なくとも 2 つの基は、それぞれ、置換されたもしくは非置換の少なくとも 1 つの (複素) 芳香環によって、または置換されたもしくは非置換の脂肪族環によって橋かけされていてもよく、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族環の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在してもよく、

B は、置換されたもしくは非置換の 2 価の (複素) 芳香族基であるか、または置換されたもしくは非置換の 2 価の脂肪族基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在してもよい、請求項 1 記載の使用。

【請求項 3】

前記基 $R^A、R^B、R^C、R^D、R^E、R^F、R^G$ は、互いに独立してそれぞれ、水素、-CN、-ハロゲン、-COOR⁸、-C(=O)NHR⁹、-NR¹⁰R¹¹、-O

10

20

30

40

50

R^{12} 、 $-SR^{13}$ 、置換されたまたは非置換のフェニル基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-CN$ 、 $-ハロゲン$ 、 $-COOR^{18}$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、 $-OP(=O)(O^-(M^{z+})_{1/z})_2$ 、 $-OP(=O)(OR^{24})O^-(M^{z+})_{1/z}$ 、 $-OP(=O)(OR^{25})(OR^{26})$ 、 $-S(O)_2O^-(M^{z+})_{1/z}$ 、 $-S(O)_2OR^{27}$ 、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

M^{z+} は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^+ 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ni^{4+} 、テトラアルキルアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンからなる群から選択され、ここで、テトラアルキルアンモニウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンのアルキル基は、互いに独立してそれぞれ、炭素原子を1~10個有し、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基、および/または前記基 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基は、それぞれ、置換されたもしくは非置換の少なくとも1つの(複素)芳香環によって、または置換されたもしくは非置換の脂肪族環によって橋かけされていてもよく、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族環の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、 O 、 S から選択され、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ から選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の2価の(複素)芳香族基であるか、または置換されたもしくは非置換の2価の脂肪族基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族基の内部には、エーテル、チオエーテルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよい、請求項2記載の使用。

【請求項4】

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-CN$ 、 $-ハロゲン$ 、 $-COOR^8$ 、 $-OR^{12}$ 、 $-SR^{13}$ 、置換されたまたは非置換のフェニル基、置換されたまたは非置換のアルキル基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換のアルキル基の内部には、エーテル、チオエーテルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-ハロゲン$ 、 $-COOR^{18}$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、 $-OP(=O)(O^-(M^{z+})_{1/z})_2$ 、 $-OP(=O)(OR^{24})O^-(M^{z+})_{1/z}$ 、 $-OP(=O)(OR^{25})(OR^{26})$ 、 $-S(O)_2O^-(M^{z+})_{1/z}$ 、 $-S(O)_2OR^{27}$ 、置換されたまたは非置換のアルキル基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換のアルキル基の内部には、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

R^8 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} は、

互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の（複素）芳香族基、置換されたまたは非置換のアルキル基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換のアルキル基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

M^{2+} は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^+ 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ni^{4+} からなる群から選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の2価の（複素）芳香族基であるか、または置換されたもしくは非置換の2価のアルキレンもしくはアルケニレン基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換のアルキレンもしくはアルケニレン基の内部には、エーテル、チオエーテルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよい、請求項3記載の使用。

10

【請求項5】

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-CN$ 、 $-H$ 、 $-COOR^8$ 、置換されたまたは非置換のフェニル基、置換されたまたは非置換のアルキル基からなる群から選択され、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-H$ 、 $-COOR^{18}$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、置換されたまたは非置換のアルキル基からなる群から選択され、

R^8 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換のアルキル基から選択され、

20

B は、フェニレン、トリレン、置換されたまたは非置換の2価のアルキレンまたはアルケニレン基からなる群から選択される、請求項4記載の使用。

【請求項6】

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^E 、 R^F は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-H$ 、アルキル基からなる群から選択され、

前記基 R^D 、 R^G は、互いに独立して、水素、 $-H$ 、アルキル基、 $-COOR^8$ 、非置換のまたはアルキル基、アルケニル基から選択される基で置換されたフェニル基、 $-CN$ からなる群から選択され、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-H$ 、 $-COOR^{18}$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、アルキル基からなる群から選択され、

30

R^8 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} は、互いに独立してそれぞれ、水素、アルキル基から選択され、X は、 $\& - (X^1)_{p_1} - [C = Y^1]_{q_1} - (X^2)_{p_2} - B - (X^3)_{p_3} - [C = Y^2]_{q_2} - (X^4)_{p_4} - \&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

B は、フェニレン、トリレン、アルキレン基、アルケニレン基からなる群から選択される、請求項5記載の使用。

【請求項7】

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^E 、 R^F は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-F$ 、 $-Cl$ からなる群から選択され、

前記基 R^D 、 R^G は、互いに独立して、水素、 $-F$ 、 $-Cl$ 、フェニル、少なくとも1つのビニル基で置換されたフェニル基からなる群から選択され、

40

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、炭素原子を1~6個有するアルキル基からなる群から選択され、ここで、 R^{22} 、 R^{23} は、互いに独立してそれぞれ、炭素原子を1~6個有するアルキル基から選択され、

X は、直接結合、 $\& - O - CH = CH - \&\&$ 、 $\& - CH = CH - O - \&\&$ 、 $\& - O - CH_2 - CH = CH - \&\&$ 、 $\& - CH = CH - CH_2 - O - \&\&$ 、フェニレン、 $\& - CH_2 -$ フェニレン - $\&\&$ 、 $\& -$ フェニレン - $CH_2 - \&\&$ 、炭素原子を1~6個有するアルキレンからなる群から選択される、請求項6記載の使用。

【請求項8】

50

nは、4以上5000以下の整数であり、mは、0以上5000以下の整数である、請求項1から7までのいずれか1項記載の使用。

【請求項9】

導電性添加剤と、請求項1から8までのいずれか1項に記載の通りに規定されているポリマーPとを含む、電極材料。

【請求項10】

前記導電性添加剤は、炭素材料、導電性ポリマー、金属、半金属、(半)金属化合物からなる群から選択されている、請求項9記載の電極材料。

【請求項11】

結合添加剤を含む、請求項9または10記載の電極材料。

10

【請求項12】

前記結合添加剤は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスルホン、セルロース誘導体、ポリウレタンからなる群から選択されている、請求項11記載の電極材料。

【請求項13】

請求項9から12までのいずれか1項記載の電極材料を含む、電極。

【請求項14】

請求項13記載の電極を含む、電荷貯蔵体、特に二次電池。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、電荷貯蔵体用の、特に二次電池用のレドックス活性電極材料としての、例えば電極スラリーとしての、チアントレン含有ポリマーの使用に関する。本発明はさらに、該ポリマーを含む電極材料、ならびに該ポリマーを含む電極および電荷貯蔵体に関する。

【0002】

背景技術

有機電池は、電荷を貯蔵するための電極活物質として有機レドックス活性化合物を用いる電気化学的なセルである。この二次電池は、例えば充電の迅速性、長寿命性、軽量性、高可撓性および加工容易性といったその優れた特性を特徴とする。電荷を貯蔵するための電極活物質としては、すでに多くの様々な有機ポリマー構造が知られている。例えば以下の刊行物には、電荷を貯蔵するための活性単位として有機ニトロキシドラジカルを有するポリマーが記載されている：国際公開第2012/133202号(WO 2012/133202 A1)、国際公開第2012/133204号(WO 2012/133204 A1)、国際公開第2012/120929号(WO 2012/120929 A1)、国際公開第2012/153866号(WO 2012/153866 A1)、国際公開第2012/153865号(WO 2012/153865 A1)、特開2012-221574号公報(JP 2012-221574 A)、特開2012-221575号公報(JP 2012-221575 A)、特開2012-219109号公報(JP 2012-219109 A)、特開2012-079639号公報(JP 2012-079639 A)、国際公開第2012/029556号(WO 2012/029556 A1)、国際公開第2012/153865号(WO 2012/153865 A1)、特開2011-252106号公報(JP 2011-252106 A)、特開2011-074317号公報(JP 2011-074317 A)、特開2011-165433号公報(JP 2011-165433 A)、国際公開第2011/034117号(WO 2011/034117 A1)、国際公開第2010/140512号(WO 2010/140512 A1)、国際公開第2010/104002号(WO 2010/104002 A1)、特開2010-238403号公報(JP 2010-238403 A)、特開2010-163551号公報(JP 2010-163551 A)、特開2010-114042号公報(JP 20

30

40

50

10 - 114042 A)、国際公開第2010/002002号(WO 2010/002002 A1)、国際公開第2009/038125号(WO 2009/038125 A1)、特開2009-298873号公報(JP 2009-298873 A)、国際公開第2004/077593号(WO 2004/077593 A1)、国際公開第2009/145225号(WO 2009/145225 A1)、特開2009-238612号公報(JP 2009-238612 A)、特開2009-230951号公報(JP 2009-230951 A)、特開2009-205918号公報(JP 2009-205918 A)、特開2008-234909号公報(JP 2008-234909 A)、特開2008-218326号公報(JP 2008-218326 A)、国際公開第2008/099557号(WO 2008/099557 A1)、国際公開第2007/141913号(WO 2007/141913 A1)、米国特許出願公開第2002/0041995号明細書(US 2002/0041995 A1)、欧州特許出願公開第1128453号明細書(EP 1128453 A2)、A. Vlad, J. Rolland, G. Hauffman, B. Ernould, J. F. Gohy, ChemSusChem 2015, 8, 1692-1696。米国特許出願公開第2002/0041995号明細書(US 2002/0041995 A1)および特開2002-117852号公報(JP 2002-117852 A)には、有機フェノキシラジカルまたはガルビノキシラジカルを有する例示的なポリマー化合物が記載されている。

10

20

【0003】

また、キノンを有するポリマー化合物(特開2009-217992号公報(JP 2009-217992 A)、国際公開第2013/099567号(WO 2013/099567 A1)、国際公開第2011/068217号(WO 2011/068217 A1)、ジオンを有するポリマー化合物(特開2010-212152号公報(JP 2010-212152 A)、またジシアノジイミンを有するポリマー化合物(特開2012-190545号公報(JP 2012-190545 A)、特開2010-55923号公報(JP 2010-55923 A))も、電荷を貯蔵するための活性単位として知られている。

【0004】

他の刊行物には、Liイオン電池用の「レドックスシャトル」添加剤としてのジアルコキシベンゼン誘導体の使用(国際公開第2011/149970号(WO 2011/149970 A2))や、電荷貯蔵体としてのジアルコキシベンゼンを含むポリマー(P. Nesvadba, L. B. Folger, P. Maire, P. Novak, Synth. Met. 2011, 161, 259-262; W. Weng, Z. C. Zhang, A. Abouimrane, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, K. Amine, Adv. Funct. Mater. 2012, 22, 4485-4492)が記載されている。

30

【0005】

さらに、チアントレン単位を含むポリマーのさらなる物質クラスが存在する。これらは、様々な技術分野で、例えばガス貯蔵のためのネットワークや高屈折率材料として記載されている。対応する刊行物または特許は、例えばP. C. Bizzarri, C. Dellacasa, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985, 118, 245-248; L. C. Dunn, W. T. Ford, N. Hilal, P. S. Vijayakumar, H. A. Pohl, J. Polym. Sci. Pol. Phys. 1984, 22, 2243-2260; T. Yamamoto, T. Okuda, J. Electroanal. Chem. 1999, 460, 242-244; Y. Suzuki, K. Murakami, S. Ando, T. Higashihara, M. Ueda, J. Mater. Chem. 2011, 21, 15727-15731; 国際公開第2009/106198号(WO 2009/10619

40

50

8 A 1)、独国特許出願公開第19733882号明細書(DE 19733882 A 1)、特開2012-177057号公報(JP 2012-177057 A)、独国特許出願公開第3520102号明細書(DE 3520102 A 1)、特開2012-177057号公報(JP 2012-177057 A)、独国特許出願公開第19532574号明細書(DE 19532574 A 1)、独国特許発明第19733882号明細書(DE 19733882 C 2)、国際公開第2012/172177号(WO 2012/172177 A 1)である。従来技術で記載されているチアントレン含有ポリマーの大半は、チアントレン構造が主鎖に存在するものである。他の刊行物には、チアントレン単位を側鎖に有するポリマーが記載されている。これらの刊行物のほとんどは、これらのポリマーの高屈折率について論じている(欧州特許出願公開第0320954号明細書(EP 0320954 A 2)、国際公開第2012/172177号(WO 2012/172177 A 1)、米国特許出願公開第2011/0183263号明細書(US 2011/0183263 A 1)、H. Hopff, H. Gutenberg, Makromolekul. Chem. 1963, 60, 129-138)。

10

【0006】

さらに、非ポリマーのチアントレン誘導体がリチウムイオン電池用添加剤としても使用されており、これは、リチウムイオン電池の過充電の防止(米国特許出願公開第5,858,573号明細書(US 5,858,573 A)、国際公開第2010/096404号(WO 2010/096404 A 2)、欧州特許出願公開第0825663号明細書(EP 0825663 A 2)、S. A. Odom, S. Ergun, P. P. Poudel, S. R. Parkin, Energ. Environ. Sci. 2014, 7, 760-767.)、またはその耐熱性の向上(特開2001-307738号公報(JP 2001-307738 A))を目的としている。さらに、チアントレンラジカルは、電荷を貯蔵するための非ポリマー化合物として使用されていた(米国特許出願公開第2002/0041995号明細書(US 2002/0041995 A 1))。

20

【0007】

M. E. Speer, M. Kolek, J. J. Jassoy, J. Heine, M. Winter, P. M. Bieker, B. Esser, Chem. Commun. 2015, 51, 15261-15264(以下、「Speerら」と省略)の文献には、側鎖にチアントレン単位を有し、主鎖にノルボルネニル単位を有する、電気的作動貯蔵体における活物質として使用されるポリマーが記載されている。これらのチアントレン含有ポリマーによって、例えばニトロキシドベースの電池に比べてより高電圧が可能となるため、該ポリマーは、他の有機カソード材料と比較して酸化還元電位が高いことを特徴とする。

30

【0008】

しかし、Speerらが記載しているチアントレン含有ポリマーは、サイクル安定性が低く、低容量であることが観察された。これにより自動的に比エネルギーが低くなる。

【0009】

したがって本発明の課題は、従来技術に記載されたチアントレン含有ポリマーよりも高容量でかつサイクル安定性が高いポリマーを提供することであった。そして今や、上述の課題を解決するチアントレン含有ポリマーの開発に至った。

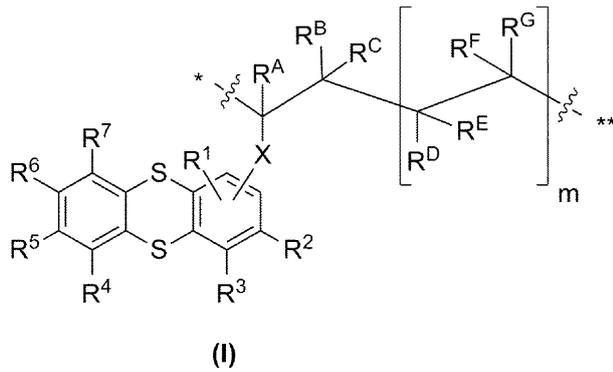
40

【0010】

発明の詳細な説明

1.1) したがって本発明は、第1の態様において、電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマーPの使用に関し、ここで前記ポリマーPは、n個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

【化 1】



10

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{ハロゲン}$ 、 $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^9$ 、 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{OR}^{12}$ 、 $-\text{SR}^{13}$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z})_2$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{14})\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z}$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{15})(\text{OR}^{16})$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^{17}$ 、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

20

30

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

M^{z+} は、金属カチオン、有機カチオンからなる群から選択され、好ましくは、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、遷移金属カチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンからなる群から選択され、

40

z は、 M^{z+} の正電荷数を表し、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基、および/または前記基 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基は、それぞれ、置換されたもしくは非置換の少なくとも1つの(複素)芳香環によって、または置換されたもしくは非置換の脂肪族環によって橋かけされていてもよく、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族環の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

X は、 $\& - (\text{X}^1)_{p_1} - [\text{C} = \text{Y}^1]_{q_1} - (\text{X}^2)_{p_2} - \text{B} - (\text{X}^3)_{p_3} - [\text{C} = \text{Y}^2]_{q_2} - (\text{X}^4)_{p_4} - \&\&、\& - (\text{X}^5)_{p_5} - (\text{C} = \text{Y}^3)_{q_3} - (\text{X}^6)_{p_6}$

50

- &&、直接結合からなる群から選択され、

p 1、q 1、p 2 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし p 1 = p 2 = 1 と q 1 = 0 とは同時には成り立たず、

p 3、q 2、p 4 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし p 3 = p 4 = 1 と q 2 = 0 とは同時には成り立たず、

p 5、q 3、p 6 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし p 5 = p 6 = 1 と q 3 = 0 とは同時には成り立たず、p 5 = 1 でかつ q 3 = 0 である場合には p 6 = 0 であり、かつ p 5 = q 3 = p 6 = 0 は成り立たず、

Y¹、Y²、Y³ は、互いに独立してそれぞれ、O、S から選択され、

X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶ は、互いに独立してそれぞれ、- O -、- S -、- NH -、- Nアルキル - から選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の 2 価の（複素）芳香族基であるか、または置換されたもしくは非置換の 2 価の脂肪族基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在してもよく、

「&」は、R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

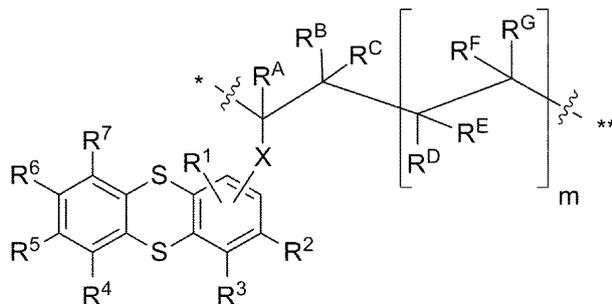
「&&」は、チアントレン環への結合を表す。

【0011】

1.2) 本発明は、第 1 の態様の特別な一実施形態において、電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマー P の使用に関し、

ここで前記ポリマー P は、n 個の互いに連結した化学構造 (I) の繰返し単位

【化 2】



(II)

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A、R^B、R^C、R^D、R^E、R^F、R^G、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ は、互いに独立してそれぞれ、水素、- CN、- ハロゲン、- COOR⁸、- C(=O)NHR⁹、- NR¹⁰R¹¹、- OR¹²、- SR¹³、- OP(=O)(O⁻(M^{z+})_{1/2})₂、- OP(=O)(OR¹⁴)O⁻(M^{z+})_{1/2}、- OP(=O)(OR¹⁵)(OR¹⁶)、- S(O)₂O⁻(M^{z+})_{1/2}、- S(O)₂OR¹⁷、置換されたまたは非置換の（複素）芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも 1

10

20

30

40

50

1つの基が存在してもよく、

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

M^{z+} は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、遷移金属カチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンからなる群から選択され、ここで、アルカリ金属カチオンは好ましくは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ からなる群から選択され、アルカリ土類金属カチオンは好ましくは、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} からなる群から選択され、遷移金属カチオンは好ましくは、鉄カチオン、亜鉛カチオン、水銀カチオン、ニッケルカチオン、カドミウムカチオンからなる群から選択され、テトラアルキルアンモニウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンのアルキル基は、互いに独立してそれぞれ好ましくは、炭素原子を1~30個有し、

z は、 M^{z+} の正電荷数を表し、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基、および/または前記基 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基は、それぞれ、置換されたもしくは非置換の少なくとも1つの(複素)芳香環によって、または置換されたもしくは非置換の脂肪族環によって橋かけされていてもよく、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族環の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

X は、 $\& - (X^1)_{p_1} - [C = Y^1]_{q_1} - (X^2)_{p_2} - B - (X^3)_{p_3} - [C = Y^2]_{q_2} - (X^4)_{p_4} - \&\& - (X^5)_{p_5} - (C = Y^3)_{q_3} - (X^6)_{p_6} - \&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

p_1 、 q_1 、 p_2 はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_1 = p_2 = 1$ と $q_1 = 0$ とは同時には成り立たず、

p_3 、 q_2 、 p_4 はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_3 = p_4 = 1$ と $q_2 = 0$ とは同時には成り立たず、

p_5 、 q_3 、 p_6 はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_5 = p_6 = 1$ と $q_3 = 0$ とは同時には成り立たず、 $p_5 = 1$ でかつ $q_3 = 0$ である場合には $p_6 = 0$ であり、かつ $p_5 = q_3 = p_6 = 0$ は成り立たず、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、O、Sから選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N$ アルキル-から選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の2価の(複素)芳香族基であるか、または置換されたもしくは非置換の2価の脂肪族基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

「 $\&$ 」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「 $\&\&$ 」は、チアントレン環への結合を表す。

【0012】

1.3) 本発明は、第1の態様の好ましい一実施形態において、電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマーPの使用に関し、

ここで前記ポリマーPは、 n 個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

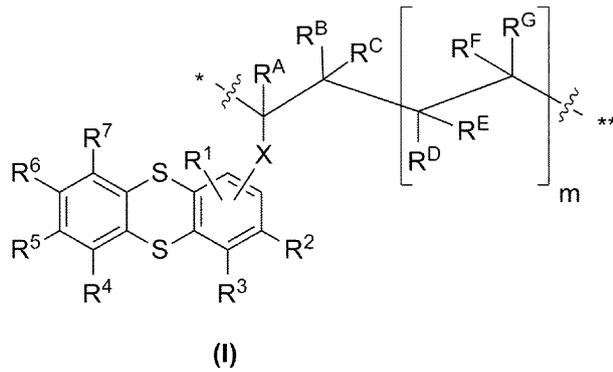
10

20

30

40

【化 3】



10

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、
 $-CN$ 、 $-H$ 、 $-COOR^8$ 、 $-C(=O)NHR^9$ 、 $-NR^{10}R^{11}$ 、 $-OR^{12}$ 、 $-SR^{13}$ 、置換されたまたは非置換のフェニル基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在してもよく、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、
 $-CN$ 、 $-H$ 、 $-COOR^{18}$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、 $-OP(=O)(O^-(M^{z+})_{1/z})_2$ 、 $-OP(=O)(OR^{24})O^-(M^{z+})_{1/z}$ 、 $-OP(=O)(OR^{25})(OR^{26})$ 、 $-S(O)_2O^-(M^{z+})_{1/z}$ 、 $-S(O)_2OR^{27}$ 、置換されたまたは非置換の (複素) 芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在してもよく、

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の (複素) 芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在してもよく、

M^{z+} は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^+ 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ni^{4+} 、テトラアルキルアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンからなる群から選択され、ここで、テトラアルキルアンモニウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンのアルキル基は、互いに独立してそれぞれ、炭素原子を 1 ~ 10 個有し、

z は、 M^{z+} の正電荷数を表し、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 のうちの互いにオルト位にある少なくとも 2 つの基、および / または前記基 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 のうちの互いにオルト位にある少なくとも 2 つの基は、それぞれ、置換されたもしくは非置換の少なくとも 1 つの (複素) 芳香環によって、または置換されたもしくは非置換の脂肪族環によって橋かけされていてもよく、ここで、前

20

30

40

50

記置換されたもしくは非置換の脂肪族環の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

X は、 $\& - (X^1)_{p_1} - [C = Y^1]_{q_1} - (X^2)_{p_2} - B - (X^3)_{p_3} - [C = Y^2]_{q_2} - (X^4)_{p_4} - \&\&、\& - (X^5)_{p_5} - (C = Y^3)_{q_3} - (X^6)_{p_6} - \&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

$p_1、q_1、p_2$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p_1 = p_2 = 1$ と $q_1 = 0$ とは同時には成り立たず、

$p_3、q_2、p_4$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p_3 = p_4 = 1$ と $q_2 = 0$ とは同時には成り立たず、

$p_5、q_3、p_6$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p_5 = p_6 = 1$ と $q_3 = 0$ とは同時には成り立たず、 $p_5 = 1$ でかつ $q_3 = 0$ である場合には $p_6 = 0$ であり、かつ $p_5 = q_3 = p_6 = 0$ は成り立たず、

$Y^1、Y^2、Y^3$ は、互いに独立してそれぞれ、O、S から選択され、

$X^1、X^2、X^3、X^4、X^5、X^6$ は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ から選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の2価の(複素)芳香族基であるか、または置換されたもしくは非置換の2価の脂肪族基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族基の内部には、エーテル、チオエーテルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

「 $\&$ 」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

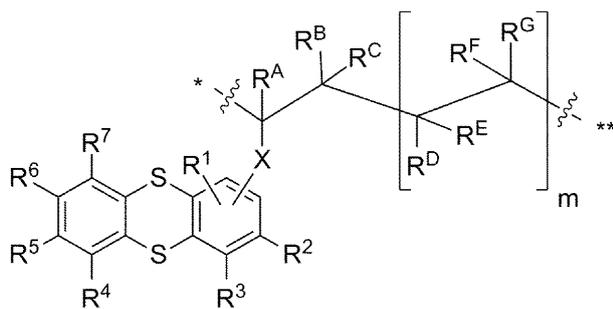
「 $\&\&$ 」は、チアントレン環への結合を表す。

【0013】

1.4) 本発明は、第1の態様のより好ましい一実施形態において、電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマーPの使用に関し、

ここで前記ポリマーPは、 n 個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

【化4】



(I)

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 $R^A、R^B、R^C、R^D、R^E、R^F、R^G$ は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-CN$ 、 $-H$ 、 $-COOR^8$ 、 $-OR^{1,2}$ 、 $-SR^{1,3}$ 、置換されたまたは非置換のフェニル基、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を1~10個有する基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換のアルキル基の内部には、エーテル、チオエーテルから選択される少なくとも1つの基が存在して

もよく、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、
 - ハロゲン、 $-COOR^{18}$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、 $-OP(=O)(O^-(M^{z+})_{1/z})_2$ 、 $-OP(=O)(OR^{24})O^-(M^{z+})_{1/z}$ 、 $-OP(=O)(OR^{25})(OR^{26})$ 、 $-S(O)_2O^-(M^{z+})_{1/z}$ 、 $-S(O)_2OR^{27}$ 、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を1~10個有する基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換のアルキル基の内部には、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

R^8 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} は、
 互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を1~10個有する基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換のアルキル基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

M^{z+} は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^+ 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ni^{4+} からなる群から選択され、

z は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Hg^+ の場合にはそれぞれ1であり、

z は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} の場合にはそれぞれ2であり、

z は、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} の場合には3であり、

z は、 Ni^{4+} の場合には1であり、

X は、 $\&-(X^1)_{p1}-[C=Y^1]_{q1}-(X^2)_{p2}-B-(X^3)_{p3}-[C=Y^2]_{q2}-(X^4)_{p4}-\&\&-\&-(X^5)_{p5}-(C=Y^3)_{q3}-(X^6)_{p6}-\&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

$p1$ 、 $q1$ 、 $p2$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p1 = p2 = 1$ と $q1 = 0$ とは同時には成り立たず、

$p3$ 、 $q2$ 、 $p4$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p3 = p4 = 1$ と $q2 = 0$ とは同時には成り立たず、

$p5$ 、 $q3$ 、 $p6$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p5 = p6 = 1$ と $q3 = 0$ とは同時には成り立たず、 $p5 = 1$ かつ $q3 = 0$ である場合には $p6 = 0$ であり、かつ $p5 = q3 = p6 = 0$ は成り立たず、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、O、S から選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ から選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の2価の(複素)芳香族基であって好ましくはフェニレンもしくはトリレンであるか、または置換されたもしくは非置換の2価のアルキレンもしくはアルケニレン基であって好ましくは炭素原子を1~10個有する基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換のアルキレンもしくはアルケニレン基の内部には、エーテル、チオエーテルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

「 $\&$ 」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「 $\&\&$ 」は、チアントレン環への結合を表す。

【0014】

1.5) 本発明は、第1の態様のなおよび好ましい一実施形態において、電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマーPの使用に関し、

ここで前記ポリマーPは、 n 個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

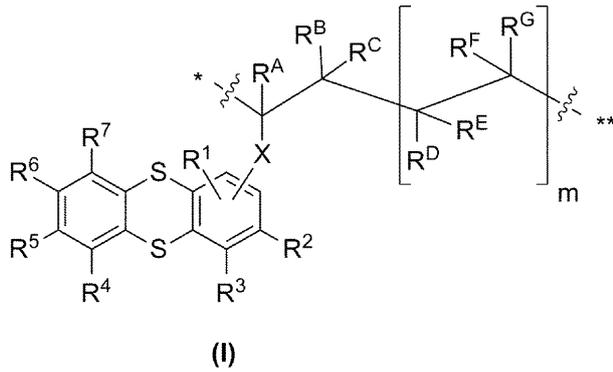
10

20

30

40

【化5】



10

を含み、ここで、

n は、4以上の整数であり、

m は、0以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

20

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-CN$ 、 $-H$ 、 $-COOR^8$ 、置換されたまたは非置換のフェニル基、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を1~10個有する基からなる群から選択され、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-H$ 、 $-COOR^{18}$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を1~10個有する基からなる群から選択され、

R^8 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換のアルキル基であって特に炭素原子を1~10個有する基、好ましくは、置換されたまたは非置換のアルキル基であってより好ましくは炭素原子を1~10個有する基から選択され、

30

X は、 $\& - (X^1)_{p_1} - [C = Y^1]_{q_1} - (X^2)_{p_2} - B - (X^3)_{p_3} - [C = Y^2]_{q_2} - (X^4)_{p_4} - \&\& - (X^5)_{p_5} - (C = Y^3)_{q_3} - (X^6)_{p_6} - \&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

p_1 、 q_1 、 p_2 はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_1 = p_2 = 1$ と $q_1 = 0$ とは同時には成り立たず、

p_3 、 q_2 、 p_4 はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_3 = p_4 = 1$ と $q_2 = 0$ とは同時には成り立たず、

p_5 、 q_3 、 p_6 はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_5 = p_6 = 1$ と $q_3 = 0$ とは同時には成り立たず、 $p_5 = 1$ でかつ $q_3 = 0$ である場合には $p_6 = 0$ であり、かつ $p_5 = q_3 = p_6 = 0$ は成り立たず、

40

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、 O 、 S から選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ から選択され、

B は、フェニレン、トリレン、置換されたまたは非置換の2価のアルキレンまたはアルケニレン基であって好ましくは炭素原子を1~10個有する基からなる群から選択され、

「 $\&$ 」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

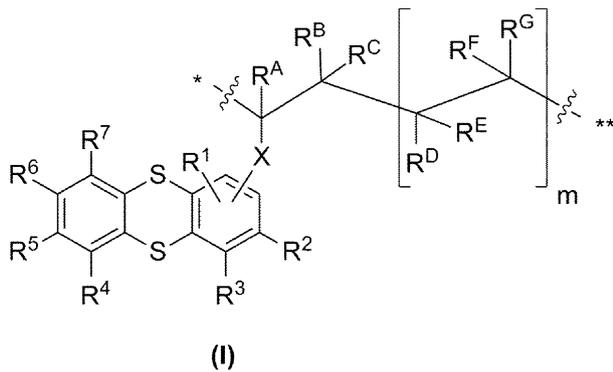
「 $\&\&$ 」は、チアントレン環への結合を表す。

【0015】

1.6) 本発明は、第1の態様のなおさらにより好ましい一実施形態において、電荷

50

貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマー P の使用に関し、
 ここで前記ポリマー P は、n 個の互いに連結した化学構造 (I) の繰返し単位
 【化 6】



10

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、
 - CN、- ハロゲン、- COOR⁸、非置換のまたはアルキル、アルケニル、アルキニル
 から選択される基で置換されたフェニル基、置換されたまたは非置換のアルキル基であっ
 て好ましくは炭素原子を 1 ~ 10 個有する基からなる群から選択され、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、
 - ハロゲン、- COOR¹⁸、- OR²²、- SR²³、置換されたまたは非置換のアル
 キル基であって好ましくは炭素原子を 1 ~ 10 個有する基からなる群から選択され、

R^8 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非
 置換のアルキル基であって特に炭素原子を 1 ~ 10 個有する基、好ましくは、置換された
 または非置換のアルキル基であってより好ましくは炭素原子を 1 ~ 10 個有する基から選
 択され、

X は、 $\& - (X^1)_{p_1} - [C = Y^1]_{q_1} - (X^2)_{p_2} - B - (X^3)_{p_3} - [C = Y^2]_{q_2} - (X^4)_{p_4} - \&\& - (X^5)_{p_5} - (C = Y^3)_{q_3} - (X^6)_{p_6} - \&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

p_1 、 q_1 、 p_2 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p_1 = p_2 = 1$ と $q_1 = 0$ と
 は同時には成り立たず、

p_3 、 q_2 、 p_4 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p_3 = p_4 = 1$ と $q_2 = 0$ と
 は同時には成り立たず、

p_5 、 q_3 、 p_6 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p_5 = p_6 = 1$ と $q_3 = 0$ と
 は同時には成り立たず、 $p_5 = 1$ かつ $q_3 = 0$ である場合には $p_6 = 0$ であり、かつ $p_5 = q_3 = p_6 = 0$ は成り立たず、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、O、S から選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、- O -、- S - から
 選択され、

B は、フェニレン、トリレン、置換されたまたは非置換の 2 価のアルキレンまたはアルケ
 ニレン基であって好ましくは炭素原子を 1 ~ 10 個有する基からなる群から選択され、

「&」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「&&」は、チアントレン環への結合を表す。

20

30

40

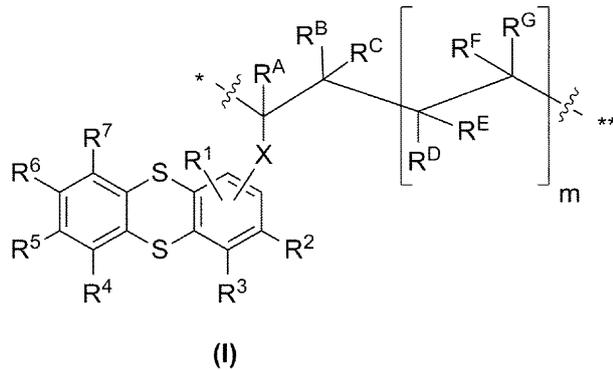
50

【 0 0 1 6 】

1.7) 本発明は、第1の態様のなおよび好ましい一実施形態において、電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマーPの使用に関し、

ここで前記ポリマーPは、n個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

【化7】



10

を含み、ここで、

nは、4以上の整数であり、

mは、0以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

20

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^E 、 R^F は、互いに独立してそれぞれ、水素、-ハロゲン、アルキル基であって好ましくは炭素原子を1~6個有する基からなる群から選択され、

前記基 R^D 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、-ハロゲン、アルキル基であって好ましくは炭素原子を1~6個有する基、-COOR⁸、非置換の、またはアルキルであって好ましくは炭素原子を1~10個有する基、アルケニルであって好ましくは炭素原子を2~10個有する基から選択される基で置換されたフェニル基、-CNからなる群から

30

選択され、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、-ハロゲン、-COOR¹⁸、-OR²²、-SR²³、アルキル基であって好ましくは炭素原子を1~6個有する基からなる群から選択され、

R^8 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} は、互いに独立してそれぞれ、水素、アルキル基であって好ましくは炭素原子を1~6個有する基から選択され、好ましくは、アルキル基であってより好ましくは炭素原子を1~6個有する基であり、

Xは、 $\& - (X^1)_{p_1} - [C = Y^1]_{q_1} - (X^2)_{p_2} - B - (X^3)_{p_3} - [C = Y^2]_{q_2} - (X^4)_{p_4} - \&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

p_1 、 q_1 、 p_2 はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_1 = p_2 = 1$ と $q_1 = 0$ とは同時には成り立たず、

40

p_3 、 q_2 、 p_4 はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_3 = p_4 = 1$ と $q_2 = 0$ とは同時には成り立たず、

Y^1 、 Y^2 は、互いに独立してそれぞれ、O、Sから選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は、互いに独立してそれぞれ、-O-、-S-から選択され、

Bは、フェニレン、トリレン、炭素原子を1~6個有するアルキレン基、アルケニレン基であって好ましくは炭素原子を1~6個有する基からなる群から選択され、

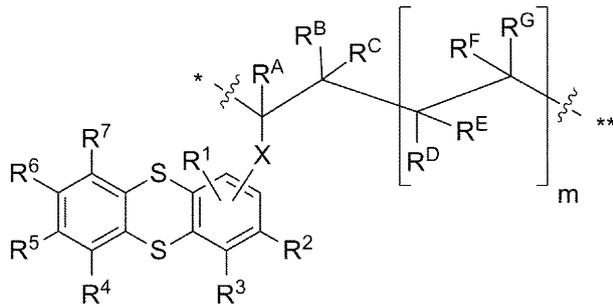
「&」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「&&」は、チアントレン環への結合を表す。

【 0 0 1 7 】

50

1.8) 本発明は、第1の態様の最も好ましい実施形態において、電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマーPの使用に関し、ここで前記ポリマーPは、n個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位【化8】



(I)

10

を含み、ここで、

nは、4以上の整数であり、

mは、0以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

20

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^E 、 R^F は、互いに独立してそれぞれ、水素、-F、-Clからなる群から選択され、好ましくは、 $R^A = R^B = R^C = R^E = R^F =$ 水素であり、

前記基 R^D 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、-F、-Cl、フェニル基、少なくとも1つのビニル基で置換されたフェニル基、特にちょうど1つのビニル基で置換されたフェニル基からなる群から選択され、好ましくは、前記基 R^D 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、-F、-Cl、フェニル基からなる群から選択され、なおより好ましくは、 $R^D = R^G =$ 水素であり、

30

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、-F、-Cl、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、炭素原子を1~6個有するアルキル基からなる群から選択され、好ましくは、 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = R^7 =$ 水素であり、

前記基 R^{22} 、 R^{23} は、互いに独立してそれぞれ、炭素原子を1~6個有するアルキル基から選択され、

Xは、直接結合、 $\& - O - CH = CH - \&\&$ 、 $\& - CH = CH - O - \&\&$ 、 $\& - O - CH_2 - CH = CH - \&\&$ 、 $\& - CH = CH - CH_2 - O - \&\&$ 、フェニレン、 $\& - CH_2 -$ フェニレン- $\&\&$ 、 $\& -$ フェニレン- $CH_2 - \&\&$ 、炭素原子を1~6個有するアルキレン基からなる群から選択され、好ましくは、Xは、直接結合であり、

40

「&」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「&&」は、チアントレン環への結合を表す。

【0018】

なおより好ましくは、本発明の第1の態様の上述の実施形態において、 R^1 は、 R^2 に対してメタ位にあり、Xとつながった結合は、 R^2 に対してオルト位にある。

【0019】

本発明の第1の態様における本発明によるポリマーは、Speererらによって記載されたポリマーとは対照的に、ポリエチレン由来の骨格を有する。驚くべきことに、本発明によるポリマーは、さらなる充放電サイクルを経た後であっても対応する電池がより高容量となる(「サイクル安定性」とも呼ばれる)電池における使用に適していることが判明し

50

た。

【0020】

本発明の第1の態様における本発明によるポリマーPは、n個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位を含む。

【0021】

ここで、nは、4以上の整数であり、特に4以上5000以下の整数であり、好ましくは10以上1000以下の整数であり、なおより好ましくは20以上1000以下の整数であり、なおより好ましくは50以上1000以下の整数であり、なおさらにより好ましくは100以上1000以下の整数である。

【0022】

ここで、mは、0以上の整数であり、特に0以上5000以下の整数であり、好ましくは0以上1000以下の整数であり、特に好ましくは、mは、0である。

【0023】

ここで、本発明の第1の態様におけるポリマーPの平均分子量(ポリスチレン標準によるサイズ排除クロマトグラフィー; DIN 55672-2:2015-02により測定)は、特に700~2000000g/モルであり、好ましくは1000~1000000g/モルであり、より好ましくは3000~3000000g/モルであり、なおより好ましくは35500g/モルである。本発明の第1の態様における化学構造(I)の繰返し単位は、ポリマーP内で同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なる。

【0024】

「少なくとも部分的に互いに異なる」とは、本発明の趣意においては、ポリマーPにおいて化学構造(I)の少なくとも2つの繰返し単位が、互いに異なることを意味する。特にこのことは、n個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位のうち少なくとも2つについて、基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、Xのうちの少なくとも1つが異なり、かつ/またはチアントレン環上の R^1 の位置が異なり、かつ/またはmの値が異なることを意味する。

【0025】

ここで、ポリマーP内の化学構造(I)の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われている。

【0026】

本発明では、化学式(I)において、基 R^1 および基Xは、それぞれ結合を介してチアントレン基と結合しており、各結合は、チアントレン基に突き出るように示されている。これは、化学構造(I)に関して以下の2つの選択肢が包含されることを意味する。

【0027】

(i) R^1 は、化学構造(I)において R^2 に対してメタ位にあり、Xとつながった結合は、 R^2 に対してオルト位で結合している。

【0028】

(ii) R^1 は、化学構造(I)において R^2 に対してオルト位にあり、Xとつながった結合は、 R^2 に対してメタ位で結合している。

【0029】

ここで、選択肢(i)の方が好ましい。

【0030】

本発明によるポリマーについて化学構造(I)において「*」で規定される結合に存在する、本発明によるポリマーの第1の繰返し単位の末端基や、本発明によるポリマーについて化学構造(I)において「**」で規定される結合に存在する、本発明によるポリマーのn個目の繰返し単位の末端基は、特に制限されず、これらの末端基は、特に本発明により使用されるポリマーの製造方法で用いられる重合法から得られる。よってこれは、開始剤の分解フラグメントや繰返し単位の分解フラグメントであり得る。これらの末端基は好ましくは、水素、ハロゲン、ヒドロキシ、非置換のまたは-CN、-OH、ハロゲンで

10

20

30

40

50

置換された脂肪族基（特に、非置換のまたは相応して置換されたアルキル基であり得る）、（複素）芳香族基から選択され、この（複素）芳香族基は好ましくは、フェニル基、ベンジル基または - ヒドロキシベンジルである。

【0031】

Xの場合、「&&」とは、Xとチアントレン環との結合を表し、「&」とは、XとR^Aとを連結する結合を表す。

【0032】

本発明の趣意において「-ハロゲン」とは、-F、-Cl、-Br、-Iを意味し、好ましくは-F、-Clを意味する。

【0033】

「モノアルキルイミダゾリウムカチオン」とは特に、1-モノアルキルイミダゾリウムカチオン、すなわちイミダゾリウム環の窒素原子の1つにアルキル基が結合したイミダゾリウムカチオンを意味する。

【0034】

「ジアルキルイミダゾリウムカチオン」とは特に、1,3-ジアルキルイミダゾリウムカチオン、すなわちイミダゾリウム環の2つの窒素原子にそれぞれアルキル基が結合したイミダゾリウムカチオンを意味する。

【0035】

本発明の趣意において脂肪族基とは、非環状または環状の、飽和または不飽和の、分岐状または非分岐状の、非芳香族炭化水素基である。

【0036】

脂肪族基は、1価または2価であってよい。脂肪族基が1価である場合、これはつまり、該脂肪族基が、その炭素原子のうちの一つのみを介して残りの分子と結合していることを意味する。1価の炭化水素基は特に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキニル基または飽和もしくは不飽和のシクロアルキル基から選択される炭化水素基である。不飽和シクロアルキル基は、二重結合が存在する場合には「シクロアルケニル基」と呼ばれ、三重結合が存在する場合には「シクロアルキニル基」と呼ばれる。

【0037】

2価の脂肪族基は、同じまたは2つの異なる炭素原子から出た2つの結合を介して残りの分子と結合している。2価の炭化水素基は特に、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基または飽和もしくは不飽和のシクロアルキレン基から選択される炭化水素基である。不飽和シクロアルキレン基は、二重結合が存在する場合には「シクロアルケニレン基」と呼ばれ、三重結合が存在する場合には「シクロアルキニレン基」と呼ばれる。

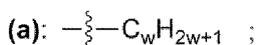
【0038】

本発明において明示的に2価と呼ばない場合、本発明の趣意における「脂肪族基」という呼称は、1価の脂肪族基であると理解されるべきである。

【0039】

本発明の趣意において、「アルキル基」は、非分岐状または分岐状であり、一般化学構造(a)：

【化9】



を有する1価の飽和炭化水素基である。

【0040】

ここで「-C_wH_{2w+1}」という炭素原子鎖は、直鎖状であってよく、その場合、該炭素原子鎖は、非分岐状アルキル基である。しかし、該炭素原子鎖は分岐を有してもよく、この場合、該炭素原子鎖は、分岐状アルキル基である。

【0041】

ここで化学構造(a)におけるwは、整数であり、特に1~30の範囲の整数であり、好ましくは1~18の範囲の整数であり、より好ましくは1~12の範囲の整数であり、

10

20

30

40

50

なおより好ましくは1～10の整数であり、なおさらにより好ましくは1～8の整数であり、最も好ましくは1～6の範囲の整数である。wは、炭素原子を1～30個有する非分岐状または分岐状のアルキル基の場合、1～30の範囲から選択されている。wは、炭素原子を1～18個有する非分岐状または分岐状のアルキル基の場合、1～18の範囲から選択されている。wは、炭素原子を1～12個有する非分岐状または分岐状のアルキル基の場合、1～12の範囲から選択されている。wは、炭素原子を1～10個有する非分岐状または分岐状のアルキル基の場合、1～10の範囲から選択されている。wは、炭素原子を1～8個有する非分岐状または分岐状のアルキル基の場合、1～8の範囲から選択されている。wは、炭素原子を1～6個有する非分岐状または分岐状のアルキル基の場合、1～6の範囲から選択されている。

10

【0042】

本発明の趣意において、「炭素原子を1～30個有する非分岐状または分岐状のアルキル基」は特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、n-オクタデシル、n-ノナデシル、n-エイコシル、n-ヘンエイコシル、n-ドコシル、n-トリコシル、n-テトラコシル、n-ペンタコシル、n-ヘキサコシル、n-ヘプタコシル、n-オクトコシル、n-ノナコシル、n-トリコンチルから選択されている。

20

【0043】

本発明の趣意において、「炭素原子を1～18個有する非分岐状または分岐状のアルキル基」は特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、n-オクタデシルからなる群から選択されている。

30

40

【0044】

本発明の趣意において、「炭素原子を1～12個有する非分岐状または分岐状のアルキル基」は特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチ

50

ルプロピル、1 - エチル - 2 - メチルプロピル、n - ヘプチル、n - オクチル、n - ノニル、n - デシル、n - ウンデシル、n - ドデシルからなる群から選択されている。

【0045】

本発明の趣意において、「炭素原子を1～10個有する非分岐状または分岐状のアルキル基」は特に、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、イソブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、1 - メチルブチル、2 - メチルブチル、3 - メチルブチル、1, 1 - ジメチルプロピル、1, 2 - ジメチルプロピル、2, 2 - ジメチルプロピル、1 - エチルプロピル、n - ヘキシル、1 - メチルペンチル、2 - メチルペンチル、3 - メチルペンチル、4 - メチルペンチル、1, 1 - ジメチルブチル、1, 2 - ジメチルブチル、1, 3 - ジメチルブチル、2, 2 - ジメチルブチル、2, 3 - ジメチルブチル、3, 3 - ジメチルブチル、1 - エチルブチル、2 - エチルブチル、1, 1, 2 - トリメチルプロピル、1, 2, 2 - トリメチルプロピル、1 - エチル - 1 - メチルプロピル、1 - エチル - 2 - メチルプロピル、n - ヘプチル、n - オクチル、n - ノニル、n - デシルからなる群から選択されている。

10

【0046】

本発明の趣意において、「炭素原子を1～8個有する非分岐状または分岐状のアルキル基」は特に、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、イソブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、1 - メチルブチル、2 - メチルブチル、3 - メチルブチル、1, 1 - ジメチルプロピル、1, 2 - ジメチルプロピル、2, 2 - ジメチルプロピル、1 - エチルプロピル、n - ヘキシル、1 - メチルペンチル、2 - メチルペンチル、3 - メチルペンチル、4 - メチルペンチル、1, 1 - ジメチルブチル、1, 2 - ジメチルブチル、1, 3 - ジメチルブチル、2, 2 - ジメチルブチル、2, 3 - ジメチルブチル、3, 3 - ジメチルブチル、1 - エチルブチル、2 - エチルブチル、1, 1, 2 - トリメチルプロピル、1, 2, 2 - トリメチルプロピル、1 - エチル - 1 - メチルプロピル、1 - エチル - 2 - メチルプロピル、n - ヘプチル、n - オクチルからなる群から選択されている。

20

【0047】

本発明の趣意において、「炭素原子を1～6個有する非分岐状または分岐状のアルキル基」は特に、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、イソブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、1 - メチルブチル、2 - メチルブチル、3 - メチルブチル、1, 1 - ジメチルプロピル、1, 2 - ジメチルプロピル、2, 2 - ジメチルプロピル、1 - エチルプロピル、n - ヘキシル、1 - メチルペンチル、2 - メチルペンチル、3 - メチルペンチル、4 - メチルペンチル、1, 1 - ジメチルブチル、1, 2 - ジメチルブチル、1, 3 - ジメチルブチル、2, 2 - ジメチルブチル、2, 3 - ジメチルブチル、3, 3 - ジメチルブチル、1 - エチルブチル、2 - エチルブチル、1, 1, 2 - トリメチルプロピル、1, 2, 2 - トリメチルプロピル、1 - エチル - 1 - メチルプロピル、1 - エチル - 2 - メチルプロピルからなる群から選択されている。

30

【0048】

炭素原子を1～30個有するアルキル基は、本発明によれば特に、炭素原子を1～18個、好ましくは1～12個、より好ましくは1～10個、なおより好ましくは1～8個、最も好ましくは1～6個有するアルキル基である。

40

【0049】

炭素原子を1～6個有するアルキル基は、本発明によれば特に、炭素原子を1～4個有するアルキル基であり、なおより好ましくはメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、tert - ブチルから選択されている。

【0050】

本発明の趣意において「アルケニル基」は、非分岐状または分岐状であり、アルキル基から、該アルキル基の少なくとも1つのCH - CH単結合をC = C二重結合で置換することによって得られる。アルケニル基は本発明によれば、炭素原子を特に2～10個、好ましくは2～6個、より好ましくは2～4個、なおより好ましくは2個（その場合、アルケ

50

ニル基はビニルである)または3個(その場合、アルケニル基は、好ましくはアリルである)有し、最も好ましくはビニルである。

【0051】

本発明の趣意において「アルキニル基」とは、非分岐状または分岐状であり、アルキル基から、該アルキル基の少なくとも1つの $\text{C}-\text{C}$ 単結合を $\text{C}=\text{C}$ 三重結合で置換することによって、またはアルケニル基から、該アルケニル基の少なくとも1つの $\text{C}=\text{C}$ 二重結合を $\text{C}=\text{C}$ 三重結合で置換することによって得られる。アルキニル基は本発明によれば、炭素原子を特に2~10個、好ましくは2~6個、より好ましくは2~4個、なおより好ましくは2個(その場合、アルキニル基はエチニルである)または3個有し、最も好ましくはエチニルである。

10

【0052】

飽和シクロアルキル基は、飽和環内に炭素原子が少なくとも3個存在するアルキル基であり、これに加えてさらにまた、環に存在しない別の炭素原子を有することができる。飽和シクロアルキル基は、これらの環炭素原子のいずれかによって、または環内に存在しない炭素原子によって、残りの分子と連結されていてよい。本発明の趣意において、シクロアルキル基は特に、シクロプロピル、シクロブチル、シクロプロピルメチル、シクロペンチル、シクロブチルメチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、シクロドデシル、シクロトリデシル、シクロテトラデシル、シクロペンタデシルから選択されている。

20

【0053】

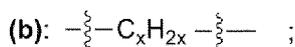
不飽和シクロアルキル基は、飽和シクロアルキル基から、該飽和シクロアルキル基の少なくとも1つの $\text{C}-\text{C}$ 単結合を少なくとも1つの $\text{C}=\text{C}$ 二重結合で置換する(それによりシクロアルケニル基とする)ことによって、および/または $\text{C}-\text{C}$ 単結合を $\text{C}=\text{C}$ 三重結合で置換する(それによりシクロアルキニル基とする)ことによって得られる。

【0054】

本発明の趣意において、アルキレン基は特に、炭素原子を1~30個、好ましくは1~12個、より好ましくは1~6個有し、本発明の趣意において、分岐状であっても非分岐状であってもよい。本発明の趣意において「アルキレン基」とは、2価の飽和炭化水素基をいい、これは一般化学構造(b)：

30

【化10】



で表すことができる。ここで、炭素原子鎖である「 $-\text{C}_x\text{H}_{2x}$ 」は、直鎖状であってもよく、その場合にこれは、非分岐状アルキレン基である。しかしこれはまた、分岐を有してもよく、この場合にこれは、分岐状アルキレン基である。ここで、化学構造(b)における x は、整数である。

【0055】

x は、炭素原子を1~30個有する非分岐状または分岐状のアルキレン基の場合、1~30の範囲から選択される。

40

【0056】

x は、炭素原子を1~12個有する非分岐状または分岐状のアルキレン基の場合、1~12の範囲から選択される。

【0057】

x は、炭素原子を1~6個有する非分岐状または分岐状のアルキレン基の場合、1~6の範囲から選択される。

【0058】

本発明によればアルキレン基は、炭素原子を特に1~6個有し、好ましくは炭素原子を1~4個有し、なおより好ましくはメチレン、エチレン、 n -プロピレン、 n -ブチレンから選択されている。

50

【0059】

本発明の趣意において「アルケニレン基」は、非分岐状または分岐状であり、アルキレン基から、該アルキレン基の少なくとも1つの $\text{CH}-\text{CH}$ 単結合を $\text{C}=\text{C}$ 二重結合で置換することによって得られる。

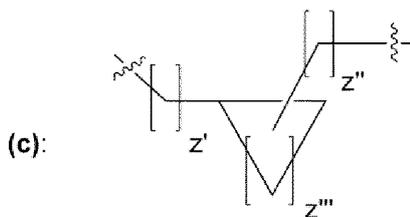
【0060】

本発明の趣意において「アルキニレン基」とは、非分岐状または分岐状であり、アルキル基から、該アルキレン基の少なくとも1つの CH_2-CH_2 単結合を $\text{C}-\text{C}$ 三重結合で置換することによって、またはアルケニレン基から、該アルケニレン基の少なくとも1つの $\text{CH}=\text{CH}$ 二重結合を $\text{C}-\text{C}$ 三重結合で置換することによって得られる。

【0061】

本発明の趣意において、飽和シクロアルキレン基は、炭素原子を少なくとも3個、特に3~30個有する2価の飽和炭化水素基であり、これは、3~30個の炭素原子から構成される飽和環を少なくとも1つ有し、好ましくは化学構造(c)：

【化11】



10

20

であり、ここで、 z' は、特に0~27の整数であり、ここで z'' は、特に0~27の整数であり、 z''' は、特に1~28の整数であり、これと同時に、 $z' + z'' + z''' = 28$ が成り立つ。

【0062】

本発明の趣意において、不飽和シクロアルキレン基は、飽和シクロアルキレン基から、該飽和シクロアルキレン基の少なくとも1つの $\text{CH}-\text{CH}$ 単結合を $\text{C}=\text{C}$ 二重結合で置換する(それによりシクロアルケニレン基とする)ことによって、および/または該飽和シクロアルキレン基の CH_2-CH_2 単結合を $\text{C}-\text{C}$ 三重結合で置換する(それによりシクロアルキニレン基とする)ことによって得られる。

30

【0063】

本発明の趣意において「置換された脂肪族基」とは特に、該当する脂肪族基において、該基の炭素原子に結合した水素原子が、芳香族基、複素芳香族基、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^{\text{I}}\text{R}^{\text{II}}$ 、 $-\text{NR}^{\text{I}}\text{R}^{\text{II}}\text{R}^{\text{III}}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{\text{IV}}$ から選択される基で置換されており、好ましくは $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ から選択される基で置換されており、なおより好ましくは $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ から選択される基で置換されていることを意味し、ここで、 R^{I} 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{IV} は、H、アルキル、ハロアルキル、芳香族基、複素芳香族基から選択される。

【0064】

本発明の趣意において(複素)芳香族基とは、複素芳香族または芳香族の基である。(複素)芳香族基は、1価であってよい。すなわち該基は、その炭素原子のうちのみを介して(芳香族基の場合)、またはその炭素原子もしくはヘテロ原子のうちのみを介して(複素芳香族基の場合)、残りの分子と結合してよい。

40

【0065】

あるいは(複素)芳香族基は、2価であってよい。すなわち該基は、その炭素原子のうちのみを介して、残りの分子と結合してよく(芳香族基の場合)、またはその炭素原子のうちのみを介して、残りの分子と結合してよく(複素芳香族基の場合)、残りの分子と結合してよい。

50

【0066】

本発明において明示的に2価と呼ばない場合、本発明の趣意において「(複素)芳香族基」という呼称は、1価の(複素)芳香族基であると理解されるべきである。

【0067】

芳香族基は、炭素原子および少なくとも1つの芳香環のみを有する。芳香族基は特に、アリール基、アラルキル基、アルカリール基から選択されている。アリール基は芳香環のみを有し、芳香環の炭素原子を介して分子と連結されている。アリール基は好ましくは、フェニルである。

【0068】

アルカリール基は、少なくとも1つの芳香環を有し、これを介してアルカリール基は残りの分子と連結されており、それに加えて、芳香環にアルキル基も有する。アルカリール基は好ましくは、トリルである。

10

【0069】

アラルキル基は形式上、アルキル基の水素基を、アリール基またはアルカリール基で置換することによって生じる。アラルキル基は好ましくは、ベンジル、フェニルエチル、-メチルベンジルである。

【0070】

複素芳香族基は特に、ヘテロアリール基、ヘテロアラルキル基、アルキルヘテロアリール基から選択されている。これは、芳香環内に、またはヘテロアラルキル基もしくはアルキルヘテロアリール基の場合には芳香環内ではなくもしくは芳香環内に加えてさらに芳香環外に、さらなる少なくとも1つのヘテロ原子、特に窒素、酸素、硫黄からなる群から選択されるさらなる少なくとも1つのヘテロ原子を有する芳香族基である。

20

【0071】

好ましい(複素)芳香族基は、前記で規定した化学構造(III)の環、アゾール、イミダゾール、ピロール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チオフェン、フラン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、テトラジン、チアジン、ベンゾフラン、プリン、インドール、9-アントリル、9-フェナントリルからなる群から選択されている。

【0072】

本発明の趣意において2価の(複素)芳香族基とは、2価の芳香族基、または2価の複素芳香族基であるが、2価の芳香族基が好ましい。

30

【0073】

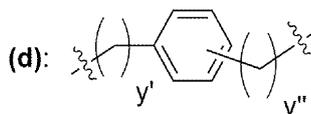
本発明によれば2価の芳香族基とは、炭素原子を少なくとも6個、好ましくは6~30個有する2価の炭化水素基であり、そのうち少なくとも6個の炭素原子は、芳香環に存在し、残りの炭素原子が存在する場合には、残りの炭素原子は飽和である。2価の芳香族基は、芳香族系の炭素原子を介して、または存在する場合には飽和炭素原子を介して、残りの分子と連結されていてよい。

【0074】

2価の芳香族基は好ましくは、化学構造(d)：

【化12】

40



であり、ここで、 y' は、0を上回る整数であり、好ましくは0~24の整数であり、 y'' は、0を上回る整数であり、好ましくは0~24の整数であり、好ましくは、これと同時に $y' + y'' = 24$ が成り立つ。

【0075】

2価の複素芳香族基とは、さらに少なくとも1つのヘテロ原子、特に窒素、酸素、硫黄からなる群から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を、芳香環内または芳香環外に、

50

好ましくは芳香環内に有する2価の芳香族基であるが、しかし特に、炭素原子によって残りの分子と連結されている。

【0076】

「置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基」とは、特に非置換の(複素)芳香族基を意味し、好ましくは非置換の芳香族基を意味する。本発明の趣意において「置換された(複素)芳香族基」とは特に、該当する(複素)芳香族基において、該基の炭素原子に結合した水素原子が、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-C(=O)NR^I R^{II}$ 、 $-NR^{III} R^V$ から選択される基で置換されており、好ましくは $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、炭素原子を1~10個有するアルキル基、炭素原子を2~10個有するアルケニル基で置換されていることを意味し、ここで、 R^I 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^V は、H、炭素原子を1~10個有するアルキル基、炭素原子を2~10個有するアルケニル基、ハロアルキル基であって好ましくは炭素原子を1~10個有する基、芳香族基、複素芳香族基から選択される。

10

【0077】

「ここで、置換されたまたは非置換の脂肪族基(または環)の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在することがある」とは、以下のことを意味する：

ジスルフィドの場合、脂肪族基(または環)において、少なくとも該脂肪族基の2つの sp^3 混成炭素原子の間に、好ましくは該脂肪族基の2つの $-CH_2-$ 基の間に、なおより好ましくは該脂肪族基の2つの $-CH_2CH_2-$ 基の間に、 $-S-S-$ 基が存在する。

20

【0078】

エーテルの場合、脂肪族基(または環)において、少なくとも該脂肪族基の2つの sp^3 混成炭素原子の間に、好ましくは該脂肪族基の2つの $-CH_2-$ 基の間に、なおより好ましくは該脂肪族基の2つの $-CH_2CH_2-$ 基の間に、 $-O-$ 基が存在する。

【0079】

チオエーテルの場合、脂肪族基(または環)において、少なくとも該脂肪族基の2つの sp^3 混成炭素原子の間に、好ましくは該脂肪族基の2つの $-CH_2-$ 基の間に、なおより好ましくは該脂肪族基の2つの $-CH_2CH_2-$ 基の間に、 $-S-$ 基が存在する。

30

【0080】

アミノエーテルの場合、脂肪族基(または環)において、少なくとも該脂肪族基の2つの sp^3 混成炭素原子の間に、好ましくは該脂肪族基の2つの $-CH_2-$ 基の間に、なおより好ましくは該脂肪族基の2つの $-CH_2CH_2-$ 基の間に、 $-NR'$ 基(ここで、 R' は、Hまたは炭素原子を1~10個有するアルキルである)が存在する。

【0081】

カルボニルの場合、脂肪族基(または環)において、少なくとも該脂肪族基の2つの sp^3 混成炭素原子の間に、好ましくは該脂肪族基の2つの $-CH_2-$ 基の間に、なおより好ましくは該脂肪族基の2つの $-CH_2CH_2-$ 基の間に、 $-C(=O)-$ 基が存在する。

40

【0082】

カルボン酸エステルの場合、脂肪族基(または環)において、少なくとも該脂肪族基の2つの sp^3 混成炭素原子の間に、好ましくは該脂肪族基の2つの $-CH_2-$ 基の間に、なおより好ましくは該脂肪族基の2つの $-CH_2CH_2-$ 基の間に、 $-C(=O)-O-$ 基が存在する。

【0083】

スルホン酸エステルの場合、脂肪族基(または環)において、少なくとも該脂肪族基の2つの sp^3 混成炭素原子の間に、好ましくは該脂肪族基の2つの $-CH_2-$ 基の間に、なおより好ましくは該脂肪族基の2つの $-CH_2CH_2-$ 基の間に、 $-S(O)_2O-$ 基が存在する。

50

【0084】

リン酸エステルの場合、脂肪族基（または環）において、少なくとも該脂肪族基の2つの sp^3 混成炭素原子の間に、好ましくは該脂肪族基の2つの $-CH_2-$ 基の間に、なおより好ましくは該脂肪族基の2つの $-CH_2CH_2-$ 基の間に、 $-OP(=O)(O^-(W^{d+}))_{1/2}-O-$ 、 $-OP(=O)(OR')-O-$ から選択される基が存在する。

【0085】

ここで W^{d+} は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、遷移金属カチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンからなる群から選択され、ここで、アルカリ金属カチオンは好ましくは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ からなる群から選択され、アルカリ土類金属カチオンは好ましくは、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} からなる群から選択され、遷移金属カチオンは好ましくは、鉄カチオン、亜鉛カチオン、水銀カチオン、ニッケルカチオン、カドミウムカチオンからなる群から選択され、テトラアルキルアンモニウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンのアルキル基は、互いに独立してそれぞれ好ましくは、炭素原子を1~30個有する。さらにdは、 W^{d+} の正電荷数を表す。

10

【0086】

好ましくは W^{d+} は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^+ 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ni^{4+} からなる群から選択され、ここで、

20

dは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Hg^+ の場合にはそれぞれ1であり、

dは、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} の場合にはそれぞれ2であり、

dは、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} の場合には3であり、

dは、 Ni^{4+} の場合には1である。

【0087】

本発明によるポリマーは、当業者によく知られた従来技術の方法によって製造することができる。用いられる重合様式に応じて、モノマーの中には、非常に低コストで商業的に入手可能な出発物質から1ステップのみの合成でクロマトグラフィーによる分離法を用いずに製造できるものもあり、これは、技術文献で知られている製造方法に対する明らかな進歩を提供する。重合に際してさらなるモノマーは必要なく、また重合には高価な金属触媒は必要なく、製造方法として簡便な重合法を用いることが可能である。この場合、高分子量のポリマーを非常に高収率で得ることが可能である。低分子量の重合性基を導入することによって、モノマーの分子量を低く抑え、かつ二次電荷貯蔵体の理論容量（分子量に反比例）を最大にすることが可能となる。さらにこうしたポリマーにおいて、レドックス活性基は互いに結合しておらず、その結果、電荷貯蔵体は平坦な充放電プラトーを有することとなる。さらに、本発明によるポリマーの酸化還元電位が高いことによって、公知の系よりもセル電圧および比エネルギーを高めることが可能となり、また放電電圧およびサイクル安定性を向上させることも可能となる。

30

40

【0088】

本発明によるポリマーは、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。ホモポリマーとは、1種のモノマーのみから、すなわち好ましくは以下に示すモノマー(I)'のみから合成されたポリマーである。コポリマーとは、2種以上のモノマーから合成されたポリマーであり、該モノマーのうち少なくとも1種は好ましくは、以下に示す構造(II)'を有する。さらなるモノマー(「コモノマー」)としては、以下に示す構造(III)'のモノマーのような重合性基を1つ有するモノマーや、重合性基を2つ以上有するモノマー、例えばジビニルベンゼン、ジビニルチアントレンを使用することができ、これによって、本発明による繰返し単位がその中に存在するさらなる架橋ポリマーが得られる。その場合に得られるポリマーの架橋度は、当業者に公知の方法によって、コモノマーの添加

50

【0098】

セパレータは、イオン透過性の多孔質層であり、これによって電荷平衡が可能となる。セパレータの役割は、正極と負極とを分離すること、および電荷平衡をイオンの置換によって可能にすることにある。二次電池のセパレータとしては、特に多孔質材料、好ましくはポリマー化合物、例えばポリオレフィン、ポリアミドまたはポリエステルからなる膜が使用される。さらに、多孔質セラミック材料から構成されるセパレータを使用することができる。

【0099】

電解質の主な役割は、電荷平衡に必要なイオン伝導性を保証することである。二次電池の電解質は、液体であってもよいし、イオン伝導性の高いオリゴマーまたはポリマーの化合物（「ゲル電解質」または「固体電解質」）であってもよい。しかし、オリゴマーまたはポリマーの化合物が好ましい。電解質が液状の場合、電解質は特に、1種以上の溶媒と、1種以上の導電性塩とから構成される。

10

【0100】

電解質の溶媒は、好ましくは互いに独立して、高沸点でかつイオン伝導性が高いが低粘度である溶媒を1種または複数種含み、これは例えばアセトニトリル、ジメチルスルホキシド、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、酢酸エチル、1,3-ジオキソランまたは水である。

20

【0101】

電解質の導電性塩は、式 M^{e+} のカチオンと式 An^{f-} のアニオンからなる式 $(M^{e+})_a (An^{f-})_b$ のものであり、ここで、 e および f は、 M および An の電荷に応じた整数であり、 a および b は、導電性塩の分子組成を表す整数である。

【0102】

上記導電性塩のカチオンとしては、正に帯電したイオン、好ましくは第1および第2主族の金属のイオン、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムまたはマグネシウムのイオン、また副族のその他の金属のイオン、例えば亜鉛イオン、ならびに有機カチオン、例えば第四級アンモニウム化合物、例えばテトラアルキルアンモニウム化合物が使用される。

【0103】

上記導電性塩のアニオンとしては好ましくは、無機アニオン、例えばヘキサフルオロホスホン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、トリフラート、ヘキサフルオロヒ酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、テトラフルオロアルミン酸イオン、テトラフルオロインダート、過塩素酸イオン、ビス(オキシラト)ホウ酸イオン、テトラクロロアルミン酸イオン、テトラクロロ没食子酸イオン、また有機アニオン、例えば $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、アルコラート、例えば *tert*-ブタノラートまたはイソブピルアルコラート、またハロゲン化物イオン、例えばフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、またヨウ化物イオンが使用される。

30

【0104】

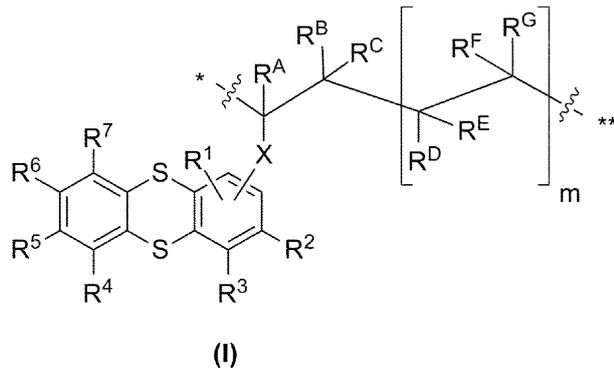
イオン液体を使用する場合、これは電解質の溶媒として、導電性塩として、また錯体電解質として使用することができる。

40

【0105】

2.1) したがって本発明は、第2の態様において、導電性添加剤とポリマーPとを含む電極材料にも関し、ここで前記ポリマーPは、 n 個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

【化 1 4】



10

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{ハロゲン}$ 、 $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^9$ 、 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{OR}^{12}$ 、 $-\text{SR}^{13}$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z})_2$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{14})\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z}$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{15})(\text{OR}^{16})$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^{17}$ 、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

M^{z+} は、金属カチオン、有機カチオンからなる群から選択され、好ましくは、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、遷移金属カチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンからなる群から選択され、

z は、 M^{z+} の正電荷数を表し、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基、および/または前記基 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基は、それぞれ、置換されたもしくは非置換の少なくとも1つの(複素)芳香環によって、または置換されたもしくは非置換の脂肪族環によって橋かけされていてもよく、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族環の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

X は、 $\& - (\text{X}^1)_{p_1} - [\text{C} = \text{Y}^1]_{q_1} - (\text{X}^2)_{p_2} - \text{B} - (\text{X}^3)_{p_3} - [\text{C} = \text{Y}^2]_{q_2} - (\text{X}^4)_{p_4} - \&\&、\& - (\text{X}^5)_{p_5} - (\text{C} = \text{Y}^3)_{q_3} - (\text{X}^6)_{p_6}$

20

30

40

50

- &&、直接結合からなる群から選択され、

p 1、q 1、p 2 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし p 1 = p 2 = 1 と q 1 = 0 とは同時には成り立たず、

p 3、q 2、p 4 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし p 3 = p 4 = 1 と q 2 = 0 とは同時には成り立たず、

p 5、q 3、p 6 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし p 5 = p 6 = 1 と q 3 = 0 とは同時には成り立たず、p 5 = 1 でかつ q 3 = 0 である場合には p 6 = 0 であり、かつ p 5 = q 3 = p 6 = 0 は成り立たず、

Y¹、Y²、Y³ は、互いに独立してそれぞれ、O、S から選択され、

X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶ は、互いに独立してそれぞれ、- O -、- S -、- NH -、- Nアルキル - から選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の 2 価の（複素）芳香族基であるか、または置換されたもしくは非置換の 2 価の脂肪族基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在してもよく、

「&」は、R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

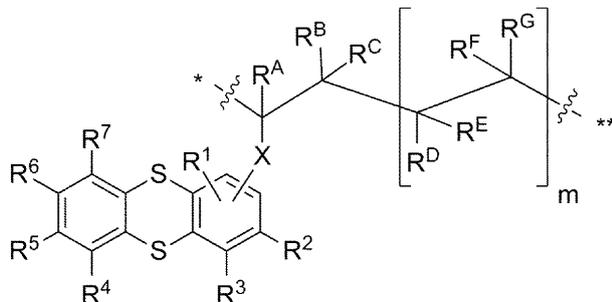
「&&」は、チアントレン環への結合を表す。

【0106】

2.2) 本発明は、第 2 の態様の特別な一実施形態において、導電性添加剤とポリマー P とを含む電極材料に関し、

ここで前記ポリマー P は、n 個の互いに連結した化学構造 (I) の繰返し単位

【化 15】



(II)

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A、R^B、R^C、R^D、R^E、R^F、R^G、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ は、互いに独立してそれぞれ、水素、- CN、- ハロゲン、- COOR⁸、- C(=O)NHR⁹、- NR¹⁰R¹¹、- OR¹²、- SR¹³、- OP(=O)(O⁻(M^{z+})_{1/2})₂、- OP(=O)(OR¹⁴)O⁻(M^{z+})_{1/2}、- OP(=O)(OR¹⁵)(OR¹⁶)、- S(O)₂O⁻(M^{z+})_{1/2}、- S(O)₂OR¹⁷、置換されたまたは非置換の（複素）芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも 1

10

20

30

40

50

1つの基が存在してもよく、

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

M^{z+} は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、遷移金属カチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンからなる群から選択され、ここで、アルカリ金属カチオンは好ましくは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ からなる群から選択され、アルカリ土類金属カチオンは好ましくは、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} からなる群から選択され、遷移金属カチオンは好ましくは、鉄カチオン、亜鉛カチオン、水銀カチオン、ニッケルカチオン、カドミウムカチオンからなる群から選択され、テトラアルキルアンモニウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンのアルキル基は、互いに独立してそれぞれ好ましくは、炭素原子を1~30個有し、

z は、 M^{z+} の正電荷数を表し、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基、および/または前記基 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基は、それぞれ、置換されたもしくは非置換の少なくとも1つの(複素)芳香環によって、または置換されたもしくは非置換の脂肪族環によって橋かけされていてもよく、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族環の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

X は、 $\& - (X^1)_{p_1} - [C = Y^1]_{q_1} - (X^2)_{p_2} - B - (X^3)_{p_3} - [C = Y^2]_{q_2} - (X^4)_{p_4} - \&\& - (X^5)_{p_5} - (C = Y^3)_{q_3} - (X^6)_{p_6} - \&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

p_1 、 q_1 、 p_2 はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_1 = p_2 = 1$ と $q_1 = 0$ とは同時には成り立たず、

p_3 、 q_2 、 p_4 はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_3 = p_4 = 1$ と $q_2 = 0$ とは同時には成り立たず、

p_5 、 q_3 、 p_6 はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_5 = p_6 = 1$ と $q_3 = 0$ とは同時には成り立たず、 $p_5 = 1$ でかつ $q_3 = 0$ である場合には $p_6 = 0$ であり、かつ $p_5 = q_3 = p_6 = 0$ は成り立たず、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、O、Sから選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N$ アルキル-から選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の2価の(複素)芳香族基であるか、または置換されたもしくは非置換の2価の脂肪族基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

「 $\&$ 」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「 $\&\&$ 」は、チアントレン環への結合を表す。

【0107】

2.3) 本発明は、第2の態様の好ましい一実施形態において、導電性添加剤とポリマーPとを含む電極材料に関し、

ここで前記ポリマーPは、 n 個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

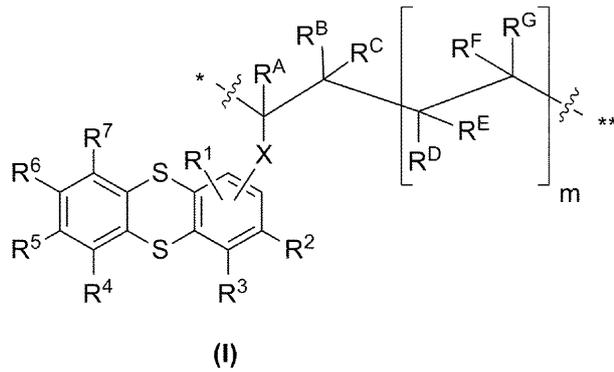
10

20

30

40

【化 1 6】



10

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、
 $-CN$ 、 $-H$ 、 $-COOR^8$ 、 $-C(=O)NHR^9$ 、 $-NR^{10}R^{11}$ 、 $-OR^{12}$ 、 $-SR^{13}$ 、置換されたまたは非置換のフェニル基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在してもよく、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、
 $-CN$ 、 $-H$ 、 $-COOR^{18}$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、 $-OP(=O)(O^-(M^{z+})_{1/z})_2$ 、 $-OP(=O)(OR^{24})O^-(M^{z+})_{1/z}$ 、 $-OP(=O)(OR^{25})(OR^{26})$ 、 $-S(O)_2O^-(M^{z+})_{1/z}$ 、 $-S(O)_2OR^{27}$ 、置換されたまたは非置換の (複素) 芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在してもよく、

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の (複素) 芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在してもよく、

M^{z+} は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^+ 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ni^{4+} 、テトラアルキルアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンからなる群から選択され、ここで、テトラアルキルアンモニウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンのアルキル基は、互いに独立してそれぞれ、炭素原子を 1 ~ 10 個有し、

z は、 M^{z+} の正電荷数を表し、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 のうちの互いにオルト位にある少なくとも 2 つの基、および / または前記基 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 のうちの互いにオルト位にある少なくとも 2 つの基は、それぞれ、置換されたもしくは非置換の少なくとも 1 つの (複素) 芳香環によって、または置換されたもしくは非置換の脂肪族環によって橋かけされていてもよく、ここで、前

20

30

40

50

記置換されたもしくは非置換の脂肪族環の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

Xは、 $\& - (X^1)_{p_1} - [C = Y^1]_{q_1} - (X^2)_{p_2} - B - (X^3)_{p_3} - [C = Y^2]_{q_2} - (X^4)_{p_4} - \&\&、\& - (X^5)_{p_5} - (C = Y^3)_{q_3} - (X^6)_{p_6} - \&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

$p_1、q_1、p_2$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_1 = p_2 = 1$ と $q_1 = 0$ とは同時には成り立たず、

$p_3、q_2、p_4$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_3 = p_4 = 1$ と $q_2 = 0$ とは同時には成り立たず、

$p_5、q_3、p_6$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_5 = p_6 = 1$ と $q_3 = 0$ とは同時には成り立たず、 $p_5 = 1$ でかつ $q_3 = 0$ である場合には $p_6 = 0$ であり、かつ $p_5 = q_3 = p_6 = 0$ は成り立たず、

$Y^1、Y^2、Y^3$ は、互いに独立してそれぞれ、O、Sから選択され、

$X^1、X^2、X^3、X^4、X^5、X^6$ は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ から選択され、

Bは、置換されたもしくは非置換の2価の(複素)芳香族基であるか、または置換されたもしくは非置換の2価の脂肪族基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族基の内部には、エーテル、チオエーテルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

「 $\&$ 」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

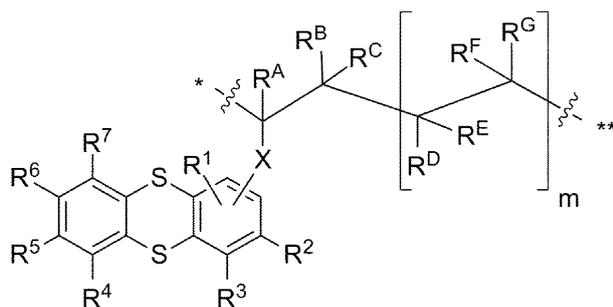
「 $\&\&$ 」は、チアントレン環への結合を表す。

【0108】

2.4) 本発明は、第2の態様のより好ましい一実施形態において、導電性添加剤とポリマーPとを含む電極材料に関し、

ここで前記ポリマーPは、 n 個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

【化17】



(II)

を含み、ここで、

n は、4以上の整数であり、

m は、0以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 $R^A、R^B、R^C、R^D、R^E、R^F、R^G$ は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-CN-$ 、 $-ハロゲン-$ 、 $-COOR^8-$ 、 $-OR^{12}-$ 、 $-SR^{13}-$ 、置換されたまたは非置換のフェニル基、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を1~10個有する基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換のアルキル基の内部には、エーテル、チオエーテルから選択される少なくとも1つの基が存在して

10

20

30

40

50

もよく、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、
 - ハロゲン、 $-COOR^{18}$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、 $-OP(=O)(O^-(M^{z+})_{1/z})_2$ 、 $-OP(=O)(OR^{24})O^-(M^{z+})_{1/z}$ 、 $-OP(=O)(OR^{25})(OR^{26})$ 、 $-S(O)_2O^-(M^{z+})_{1/z}$ 、 $-S(O)_2OR^{27}$ 、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を1~10個有する基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換のアルキル基の内部には、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

R^8 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} は、
 互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を1~10個有する基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換のアルキル基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

M^{z+} は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^+ 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ni^{4+} からなる群から選択され、

z は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Hg^+ の場合にはそれぞれ1であり、

z は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} の場合にはそれぞれ2であり、

z は、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} の場合には3であり、

z は、 Ni^{4+} の場合には1であり、

X は、 $\&-(X^1)_{p1}-[C=Y^1]_{q1}-(X^2)_{p2}-B-(X^3)_{p3}-[C=Y^2]_{q2}-(X^4)_{p4}-\&\&-\&-(X^5)_{p5}-(C=Y^3)_{q3}-(X^6)_{p6}-\&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

$p1$ 、 $q1$ 、 $p2$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p1 = p2 = 1$ と $q1 = 0$ とは同時には成り立たず、

$p3$ 、 $q2$ 、 $p4$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p3 = p4 = 1$ と $q2 = 0$ とは同時には成り立たず、

$p5$ 、 $q3$ 、 $p6$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p5 = p6 = 1$ と $q3 = 0$ とは同時には成り立たず、 $p5 = 1$ かつ $q3 = 0$ である場合には $p6 = 0$ であり、かつ $p5 = q3 = p6 = 0$ は成り立たず、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、O、S から選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ から選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の2価の(複素)芳香族基であって好ましくはフェニレンもしくはトリレンであるか、または置換されたもしくは非置換の2価のアルキレンもしくはアルケニレン基であって好ましくは炭素原子を1~10個有する基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換のアルキレンもしくはアルケニレン基の内部には、エーテル、チオエーテルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

「 $\&$ 」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「 $\&\&$ 」は、チアントレン環への結合を表す。

【0109】

2.5) 本発明は、第2の態様のより好ましい一実施形態において、導電性添加剤とポリマーPとを含む電極材料に関し、

ここで前記ポリマーPは、 n 個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

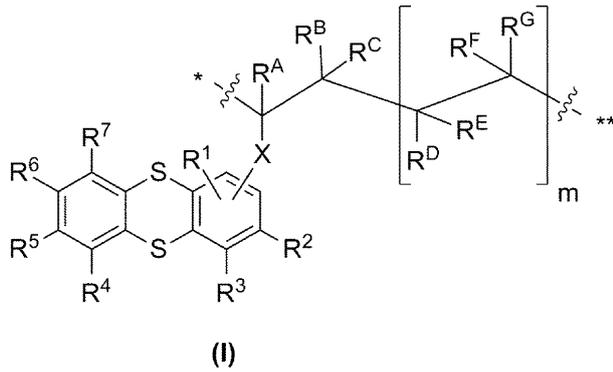
10

20

30

40

【化 1 8】



10

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、
-CN、-ハロゲン、-COOR⁸、置換されたまたは非置換のフェニル基、置換された
または非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を 1 ~ 10 個有する基からなる群
から選択され、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、
-ハロゲン、-COOR¹⁸、-OR²²、-SR²³、置換されたまたは非置換のアル
キル基であって好ましくは炭素原子を 1 ~ 10 個有する基からなる群から選択され、

R^8 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非
置換のアルキル基であって特に炭素原子を 1 ~ 10 個有する基、好ましくは、置換された
または非置換のアルキル基であってより好ましくは炭素原子を 1 ~ 10 個有する基から選
択され、

X は、 $\& - (X^1)_{p_1} - [C = Y^1]_{q_1} - (X^2)_{p_2} - B - (X^3)_{p_3} - [C = Y^2]_{q_2} - (X^4)_{p_4} - \&\&、\& - (X^5)_{p_5} - (C = Y^3)_{q_3} - (X^6)_{p_6} - \&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

p_1 、 q_1 、 p_2 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p_1 = p_2 = 1$ と $q_1 = 0$ とは同時には成り立たず、

p_3 、 q_2 、 p_4 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p_3 = p_4 = 1$ と $q_2 = 0$ とは同時には成り立たず、

p_5 、 q_3 、 p_6 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p_5 = p_6 = 1$ と $q_3 = 0$ とは同時には成り立たず、 $p_5 = 1$ かつ $q_3 = 0$ である場合には $p_6 = 0$ であり、かつ $p_5 = q_3 = p_6 = 0$ は成り立たず、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、O、S から選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、-O-、-S- から選択され、

B は、フェニレン、トリレン、置換されたまたは非置換の 2 価のアルキレンまたはアルケニレン基であって好ましくは炭素原子を 1 ~ 10 個有する基からなる群から選択され、

「&」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「&&」は、チアントレン環への結合を表す。

【0110】

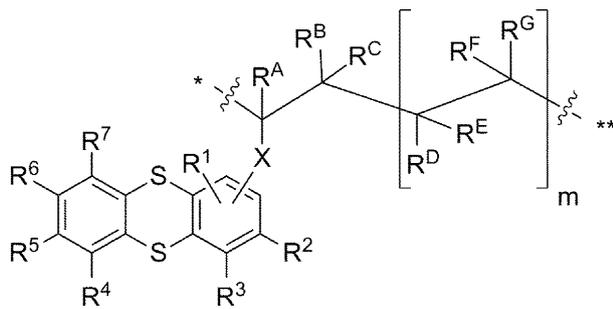
2.6) 本発明は、第 2 の態様のなおよび好ましい一実施形態において、導電性添加

50

剤とポリマー P とを含む電極材料に関し、

ここで前記ポリマー P は、 n 個の互いに連結した化学構造 (I) の繰返し単位

【化 19】



(I)

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-CN$ 、 $-H$ 、 $-COOR^8$ 、非置換のまたはアルキル、アルケニル、アルキニルから選択される基で置換されたフェニル基、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を 1 ~ 10 個有する基からなる群から選択され、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-H$ 、 $-COOR^{18}$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を 1 ~ 10 個有する基からなる群から選択され、

R^8 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換のアルキル基であって特に炭素原子を 1 ~ 10 個有する基、好ましくは、置換されたまたは非置換のアルキル基であってより好ましくは炭素原子を 1 ~ 10 個有する基から選択され、

X は、 $\& - (X^1)_{p_1} - [C = Y^1]_{q_1} - (X^2)_{p_2} - B - (X^3)_{p_3} - [C = Y^2]_{q_2} - (X^4)_{p_4} - \&\& - (X^5)_{p_5} - (C = Y^3)_{q_3} - (X^6)_{p_6} - \&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

p_1 、 q_1 、 p_2 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p_1 = p_2 = 1$ と $q_1 = 0$ とは同時には成り立たず、

p_3 、 q_2 、 p_4 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p_3 = p_4 = 1$ と $q_2 = 0$ とは同時には成り立たず、

p_5 、 q_3 、 p_6 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p_5 = p_6 = 1$ と $q_3 = 0$ とは同時には成り立たず、 $p_5 = 1$ かつ $q_3 = 0$ である場合には $p_6 = 0$ であり、かつ $p_5 = q_3 = p_6 = 0$ は成り立たず、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、 O 、 S から選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ から選択され、

B は、フェニレン、トリレン、置換されたまたは非置換の 2 価のアルキレンまたはアルケニレン基であって好ましくは炭素原子を 1 ~ 10 個有する基からなる群から選択され、

「 $\&$ 」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「 $\&\&$ 」は、チアントレン環への結合を表す。

10

20

30

40

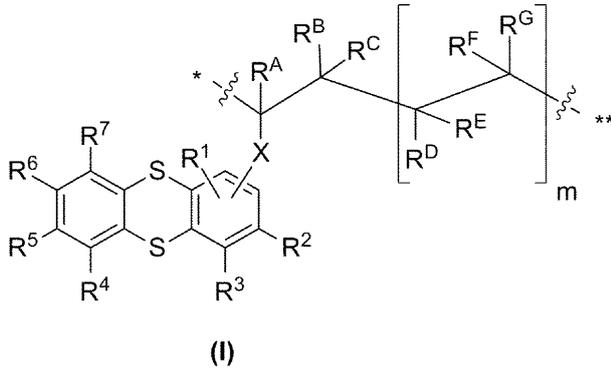
50

【 0 1 1 1 】

2.7) 本発明は、第2の態様のなお好ましい一実施形態において、導電性添加剤とポリマーPとを含む電極材料に関し、

ここで前記ポリマーPは、n個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

【化20】



10

を含み、ここで、

nは、4以上の整数であり、

mは、0以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

20

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^E 、 R^F は、互いに独立してそれぞれ、水素、-ハロゲン、アルキル基であって好ましくは炭素原子を1~6個有する基からなる群から選択され、前記基 R^D 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、-ハロゲン、アルキル基であって好ましくは炭素原子を1~6個有する基、-COOR⁸、非置換の、またはアルキルであって好ましくは炭素原子を1~10個有する基、アルケニルであって好ましくは炭素原子を2~10個有する基から選択される基で置換されたフェニル基、-CNからなる群から

30

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、-ハロゲン、-COOR¹⁸、-OR²²、-SR²³、アルキル基であって好ましくは炭素原子を1~6個有する基からなる群から選択され、

R^8 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} は、互いに独立してそれぞれ、水素、アルキル基であって好ましくは炭素原子を1~6個有する基から選択され、好ましくは、アルキル基であってより好ましくは炭素原子を1~6個有する基であり、

Xは、 $\& - (X^1)_{p_1} - [C = Y^1]_{q_1} - (X^2)_{p_2} - B - (X^3)_{p_3} - [C = Y^2]_{q_2} - (X^4)_{p_4} - \&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

p_1 、 q_1 、 p_2 はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_1 = p_2 = 1$ と $q_1 = 0$ とは同時には成り立たず、

40

p_3 、 q_2 、 p_4 はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_3 = p_4 = 1$ と $q_2 = 0$ とは同時には成り立たず、

Y^1 、 Y^2 は、互いに独立してそれぞれ、O、Sから選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は、互いに独立してそれぞれ、-O-、-S-から選択され、

Bは、フェニレン、トリレン、アルキレン基であって好ましくは炭素原子を1~6個有する基、アルケニレン基であって好ましくは炭素原子を1~6個有する基からなる群から選択され、

「&」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「&&」は、チアントレン環への結合を表す。

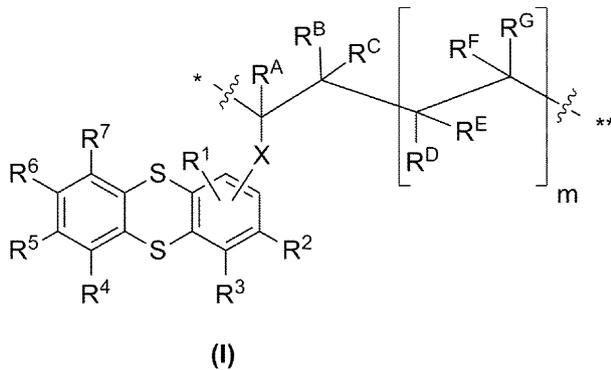
50

【 0 1 1 2 】

2.8) 本発明は、第2の態様の最も好ましい実施形態において、導電性添加剤とポリマーPとを含む電極材料に関し、

ここで前記ポリマーPは、n個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

【化21】



10

を含み、ここで、

nは、4以上の整数であり、

mは、0以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^E 、 R^F は、互いに独立してそれぞれ、水素、-F、-Clからなる群から選択され、好ましくは、 $R^A = R^B = R^C = R^E = R^F =$ 水素であり、

前記基 R^D 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、-F、-Cl、フェニル基、少なくとも1つのビニル基で置換されたフェニル基、特にちょうど1つのビニル基で置換されたフェニル基からなる群から選択され、好ましくは、前記基 R^D 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、-F、-Cl、フェニル基からなる群から選択され、なおより好ましくは、 $R^D = R^G =$ 水素であり、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、-F、-Cl、 $-OR^{2,2}$ 、 $-SR^{2,3}$ 、炭素原子を1~6個有するアルキル基からなる群から選択され、好ましくは、 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = R^7 =$ 水素であり、

前記基 $R^{2,2}$ 、 $R^{2,3}$ は、互いに独立してそれぞれ、炭素原子を1~6個有するアルキル基から選択され、

Xは、直接結合、 $\& - O - CH = CH - \&\&$ 、 $\& - CH = CH - O - \&\&$ 、 $\& - O - CH_2 - CH = CH - \&\&$ 、 $\& - CH = CH - CH_2 - O - \&\&$ 、フェニレン、 $\& - CH_2 -$ フェニレン- $\&\&$ 、 $\& -$ フェニレン- $CH_2 - \&\&$ 、炭素原子を1~6個有するアルキレン基からなる群から選択され、好ましくは、Xは、直接結合であり、

「&」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「&&」は、チアントレン環への結合を表す。

【 0 1 1 3 】

なおより好ましくは、本発明の第2の態様の上述の実施形態において、 R^1 は、 R^2 に対してメタ位にあり、Xとつながった結合は、 R^2 に対してオルト位にある。

【 0 1 1 4 】

本発明の第2の態様における本発明によるポリマーは、Speererらによって記載されたポリマーとは対照的に、ポリエチレン由来の骨格を有する。驚くべきことに、本発明によるポリマーは、さらなる充放電サイクルを経た後であっても対応する電池がより高容量

50

となる（「サイクル安定性」とも呼ばれる）電池における使用に適していることが判明した。

【0115】

本発明の第2の態様における本発明によるポリマーPは、n個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位を含む。

【0116】

ここで、nは、4以上の整数であり、特に4以上5000以下の整数であり、好ましくは10以上1000以下の整数である。

【0117】

ここで、mは、0以上の整数であり、特に0以上5000以下の整数であり、好ましくは0以上1000以下の整数である。

10

【0118】

ここで、本発明の第2の態様におけるポリマーPの平均分子量（ポリスチレン標準によるサイズ排除クロマトグラフィー；DIN 55672-2：2015-02により測定）は、特に700～2000000g/molであり、好ましくは1000～1000000g/molであり、より好ましくは3000～300000g/molであり、なおより好ましくは35500g/molである。

【0119】

本発明の第2の態様における化学構造(I)の繰返し単位は、ポリマーP内で同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なる。

20

【0120】

「少なくとも部分的に互いに異なる」とは、本発明の趣意においては、ポリマーPにおいて化学構造(I)の少なくとも2つの繰返し単位が、互いに異なることを意味する。特にこのことは、n個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位のうち少なくとも2つについて、基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、Xのうちの少なくとも1つが異なり、かつ/またはチアントレン環上の R^1 の位置が異なり、かつ/またはmの値が異なることを意味する。

【0121】

ここで、ポリマーP内の化学構造(I)の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われている。

30

【0122】

本発明では、化学式(I)において、基 R^1 および基Xは、それぞれ結合を介してチアントレン基と結合しており、各結合は、チアントレン基に突き出るように示されている。これは、化学構造(I)に関して以下の2つの選択肢が包含されることを意味する。

【0123】

(i) R^1 は、化学構造(I)において R^2 に対してメタ位にあり、Xとつながった結合は、 R^2 に対してオルト位で結合している。

【0124】

(ii) R^1 は、化学構造(I)において R^2 に対してオルト位にあり、Xとつながった結合は、 R^2 に対してメタ位で結合している。

40

【0125】

ここで、本発明の第2の態様においても、選択肢(i)の方が好ましい。

【0126】

本発明によるポリマーについて化学構造(I)において「*」で規定される結合に存在する、本発明によるポリマーの第1の繰返し単位の末端基や、本発明によるポリマーについて化学構造(I)において「**」で規定される結合に存在する、本発明によるポリマーのn個目の繰返し単位の末端基は、特に制限されず、これらの末端基は、特に本発明によるポリマーの製造方法で用いられる重合法から得られる。よってこれは、開始剤の分解フラグメントや繰返し単位の分解フラグメントであり得る。これらの末端基は好ましくは

50

、水素、ハロゲン、ヒドロキシ、非置換のまたは - CN、- OH、ハロゲンで置換された脂肪族基（特に、非置換のまたは相応して置換されたアルキル基であり得る）、（複素）芳香族基から選択され、この（複素）芳香族基は好ましくは、フェニル基、ベンジル基または - ヒドロキシベンジルである。

【0127】

Xの場合、「&&」とは、Xとチアントレン環との結合を表し、「&」とは、XとR^Aとを連結する結合を表す。

【0128】

電極材料は特に、電荷貯蔵体用の電極スラリーまたは電極素子の表面コーティングである。

10

【0129】

導電性添加剤は、少なくとも1種の導電性材料であり、これは特に炭素材料、導電性ポリマー、金属、半金属、（半）金属化合物からなる群から選択され、好ましくは炭素材料、導電性ポリマーから選択されている。

【0130】

導電性添加剤は、より好ましくは炭素材料から選択される。炭素材料は特に、炭素繊維、カーボンナノチューブ、グラファイト、グラフェン、カーボンブラック、フラーレンからなる群から選択されている。

【0131】

導電性ポリマーは特に、ポリピロール、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリピレン、ポリアズレン、ポリナフチレン、ポリカルバゾール、ポリインドール、ポリアゼピン、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）ポリスチレンスルホネート（=PEDOT:PSS）、ポリアセン（Polyarcene）、ポリ-（p-フェニレンビニレン）からなる群から選択されている。

20

【0132】

金属は特に、亜鉛、鉄、銅、銀、金、クロム、ニッケル、スズ、インジウムからなる群から選択されている。

【0133】

半金属は特に、ケイ素、ゲルマニウム、ガリウム、ヒ素、アンチモン、セレン、テルル、ポロニウムから選択されている。

30

【0134】

本発明によれば「（半）金属化合物」とは、金属および半金属同士の化合物、または金属および半金属と他の元素との化合物を意味する。（半）金属化合物は特に、亜鉛、鉄、銅、クロム、ニッケル、スズ、インジウムの酸化物および硫化物、ゲルマニウム、ガリウムのヒ化物、または例えばインジウム・スズ酸化物（ITO）、インジウム・亜鉛酸化物（IZO）、アンチモン・亜鉛酸化物（AZO）、フッ素・スズ酸化物（FTO）もしくはアンチモン・スズ酸化物（ATO）といった物質から選択されている。

【0135】

もう1つの好ましい実施形態において、レドックス活性電極材料は、少なくとも1種の結合添加剤をも含む。結合添加剤は、当業者に知られており、特に結合特性を示す材料であり、好ましくはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスルホン、セルロース誘導体、ポリウレタンからなる群から選択されるポリマーである。

40

【0136】

本発明は、本発明の第2の態様の本発明による電極材料を含む電極（すなわち「電極素子」）にも関する。

【0137】

本発明は、本発明による電極を含む電荷貯蔵体、特に二次電池にも関する。

50

【0138】

ここで、レドックス活性電極材料が電荷貯蔵体用の、特に二次電池用の電極素子の少なくとも部分的な表面コーティングとして形成されている実施形態において、電極素子は、基材表面上に少なくとも部分的に層を有する。この層は、特に電荷を貯蔵するためのレドックス活性材料としての本発明によるポリマーと、特に少なくとも1種の導電性添加剤と、特に少なくとも1種の結合添加剤とを含有する組成物を含む。

【0139】

この組成物（組成物に対する別称は「コンポジット」である）の基材への施与は、当業者に公知の方法によって可能である。特に本発明によるポリマーは、電極スラリーを用いて基材に施与される。

10

【0140】

電極素子の基材は特に、導電性材料、好ましくは金属、炭素材料、酸化物物質から選択されている。

【0141】

好ましくは、電極素子の基材として適した金属は、白金、金、鉄、銅、アルミニウム、亜鉛またはこれらの金属の組合せ物から選択されている。電極素子の基材として適した好ましい炭素材料は、ガラス状炭素、グラファイトフィルム、グラフェン、炭素シートから選択されている。電極素子の基材として適した好ましい酸化物物質は例えば、インジウム・スズ酸化物（ITO）、インジウム・亜鉛酸化物（IZO）、アンチモン・亜鉛酸化物（AZO）、フッ素・スズ酸化物（FTO）またはアンチモン・スズ酸化物（ATO）、酸化亜鉛（ZO）からなる群から選択されている。

20

【0142】

電極素子の表面層は少なくとも、電荷を貯蔵するためのレドックス活性材料としての本発明により使用されるポリマーと、少なくとも1種の導電性添加剤と結合添加剤とを含有する。

【0143】

ここで本発明により使用されるポリマーは特に、電極素子の基材に電極スラリーで施与される。

【0144】

電極スラリーは、溶液または懸濁液であり、本発明によるポリマーと、特に上記の導電性添加剤と、上記の結合添加剤とを含む。

30

【0145】

電極スラリーは好ましくは、溶媒と、電気エネルギーを貯蔵するためのレドックス活性材料を含有するさらなる構成要素（これは特に、本発明によるポリマーである）と、好ましくはさらに導電性添加剤と、結合添加剤とを含む。

【0146】

さらなる構成要素において、電気エネルギーを貯蔵するためのレドックス活性材料（これは特に、本発明によるポリマーである）の割合は好ましくは、5～100重量%であり、導電性添加剤の割合は、0～80重量%、好ましくは5～80重量%であり、結合添加剤の割合は、0～10重量%、好ましくは1～10重量%であり、ここでその合計は100重量%になる。

40

【0147】

電極スラリーのための溶媒としては、互いに独立して、1種または複数種の溶媒、好ましくは高沸点の溶媒、より好ましくはN-メチル-2-ピロリドン、水、ジメチルスルホキシド、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、N,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミドからなる群から選択されるものが使用される。電気エネルギーを貯蔵するためのレドックス活性材料、特に本発明によるポリマーの、上記の電極スラリーにおける濃度は、好ましくは1～100mg/ml、特に好ましくは5～50mg/mlである。

50

【0148】

電荷貯蔵体用レドックス活性材料として本発明により使用されるポリマーが正極素子として使用される場合、負極で電荷を貯蔵するためのレドックス活性材料としては、本発明のポリマーよりも低い電気化学電位でのレドックス反応を示す材料が使用される。このような材料は好ましくは、炭素材料、特にグラファイト、グラフェン、カーボンブラック、炭素繊維、カーボンナノチューブからなる群から選択されているもの、金属または合金、特にリチウム、ナトリウム、マグネシウム、リチウム-アルミニウム、 $Li-Si$ 、 $Li-Sn$ 、 $Li-Ti$ 、 Si 、 SiO 、 SiO_2 、 $Si-SiO_2$ 錯体、 Zn 、 Sn 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 GeO 、 GeO_2 、 WO_2 、 MoO_2 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ および $Li_2Ti_3O_7$ から選択されているもの、ならびに有機レドックス活性材料からなる群から選択されている。有機レドックス活性材料の例は、安定的な有機ラジカルを有する化合物、有機硫黄単位を有する化合物、キノン構造を有する化合物、ジオン系を有する化合物、共役カルボン酸および共役カルボン酸塩、フタルイミド構造またはナフタルイミド構造を有する化合物、ジスルフィド結合を有する化合物、およびフェナントレン構造を有する化合物、ならびにその誘導体である。負極において上記のレドックス活性オリゴマーまたはポリマー化合物が使用される場合、この化合物はまた、これらのオリゴマーまたはポリマー化合物、導電性添加剤および結合添加剤から任意の比でなるコンポジット、つまり組成物であってもよい。この場合にも導電性添加剤は特に、少なくとも1種の導電性材料、好ましくは炭素材料、導電性ポリマーからなる群から選択されるものであり、特に炭素材料である。炭素材料は特に、炭素繊維、カーボンナノチューブ、グラファイト、カーボンブラック、グラフェンからなる群から選択されており、特に好ましくは炭素繊維である。導電性ポリマーは特に、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリスチレンスルホナート(PEDOT: PSS)、ポリアセン(Polyarcene)からなる群から選択されている。この場合にも結合添加剤は特に、結合特性を示す材料であり、好ましくはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスルホン、セルロース誘導体、ポリウレタンからなる群から選択されるポリマーである。

10

20

30

40

【0149】

このコンポジットは、上述のように電極スラリーを用いて、公知の塗膜形成法により基材上の層として存在してよい。

【図面の簡単な説明】

【0150】

【図1】図面1(図1と略記)に、 CH_2Cl_2 中のモノマー2(実施例1により製造)のサイクリックボルタモグラムを示す(0.1MのTBAPF₆、測定速度100mVs⁻¹)。x軸は電位Vを表し、y軸は電流I(mA)を表す。

【図2】図面2(図2と略記)に、測定電圧V(y軸)を、3を用いて製造した本発明による電極の、1回または10回または100回または250回の充放電サイクル後の容量(x軸)に対して示す(充電レート=1C、つまり60分での満充電)。グラフ中で黒塗りの記号は充電サイクルを示し、白塗りの記号は放電サイクルを示す。

【図3】図面3(図3と略記)は、測定電圧V(y軸)を、4を用いて製造した本発明による電極の、1回または10回または100回または250回の充放電サイクル後の容量(x軸)に対して示す(充電レート=1C、つまり60分での満充電)。グラフ中で黒塗りの記号は充電サイクルを示し、白塗りの記号は放電サイクルを示す。

【0151】

以下の実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0152】

実施例

1. 全般事項

50

1.1 略称

AIBN: アゾビス(イソブチロニトリル)、DMAc: ジメチルアセトアミド、DMAP: ジメチルアミノピリジン、DMF: ジメチルホルムアミド、DVB: ジビニルベンゼン、JohnPhos: (2-ピフェニル)ジ-tert-ブチルホスフィン、NEt₃: トリエチルアミン、Pd(dba)₂: ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)、NMP: N-メチル-2-ピロリドン、PS: ポリスチレン、SEC: サイズ排除クロマトグラフィー、TBAClO₄: テトラブチルアンモニウムペルクロラート、TBAF: テトラブチルアンモニウムフルオリド、TBAPF₆: テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファート、THF: テトラヒドロフラン、Tol.: トルエン、TVCT: 2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラビニルシクロテトラシロキサン。

10

【0153】

以下の反応スキームに示される括弧内の数字は、合成が記載されたそれぞれの節を指す。

【0154】

1.2 測定法

¹Hおよび¹³C-NMR分光分析を、Bruker AC 300 (300 MHz)の分光計で298Kで記録した。サイクリックボルタンメトリーおよびガルバノスタット実験については、Biologic VMP 3のポテンシオスタットを用いた。サイズ排除クロマトグラフィーは、Agilent 1200 series System (脱気器: PSS、ポンプ: G1310A、オートサンプラー: G1329A、オープン: TechLab、DAD検出器: G1315D、RI検出器: G1362A、溶離剤: DMAc + 0.21% LiCl、1ml/分、温度: 40、カラム: PSS GRAM guard / 1000 / 30)を用いて行った。

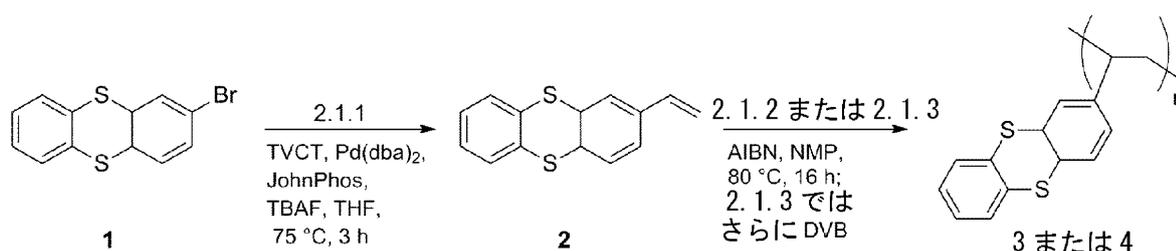
20

【0155】

2. 本発明による例

2.1 E1: 2-ビニルチアントレンの合成および重合によるポリ(2-ビニルチアントレン) 3または4の生成

【化22】



30

【0156】

2.1.1 2-ビニルチアントレン2の合成

2-プロモチアントレン(2.07g、7ミリモル)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)(121mg、0.21ミリモル)および(2-ピフェニル)ジ-tert-ブチルホスフィン(125mg、0.42ミリモル)に対して、脱気および不活性ガスの充填(Sekurieren)を行った。次いで、THF(14ml)、テトラブチルアンモニウムフルオリド溶液(7.7ml、7.7ミリモル、THF中で1M)および2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラビニルシクロテトラシロキサン(1.21ml、3.5ミリモル)を加え、この溶液を75 に加熱した。完全に転化した後に(薄層クロマトグラフィーによるモニタリング)、この反応混合物を室温に冷却し、酢酸エチルおよび水で抽出した。有機相をMgSO₄で乾燥させ、溶媒を減圧下で除去した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘプタン)により精製した。1.59g(6.57ミリモル、94%)の2が白色固体として得られた。

40

50

【 0 1 5 7 】

2のサイクリックボルタモグラムを記録した。このサイクリックボルタモグラムを、図面1(図1)に示す。

【 0 1 5 8 】

【化23】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): δ 7.56 – 7.45 (m, 4H), 7.35 – 7.26 (m, 3H), 6.71 (dd, 1H), 5.81 (d, 1H), 5.33 (d, 1H).

【 0 1 5 9 】

2.1.2 ポリ(2-ビニルチアントレン)3の合成

無水DMFおよびAIBN(4.9mg、0.03ミリモル)中の2(242mg、1ミリモル)の1M溶液を、3回の凍結-ポンプ-解凍サイクルで不活性化させた。次いで、この溶液を80で16時間撹拌した。このポリマーをジエチルエーテル(15ml)中で沈殿させ、洗浄し、次いで減圧下で乾燥させた。その際、208mg(0.86ミリモル、86%)の3が白色固体として得られた。

10

【 0 1 6 0 】

【化24】

$^1\text{H-NMR}$ (DMF, 300 MHz, ppm): δ 7.61 - 7.01 (b, 7H), 1.5 - 0.8 (b, 3H).

20

SEC (DMAC, 0.21% LiCl, PS標準): $M_n = 35,500$, PDI 4.8.

【 0 1 6 1 】

2.1.3 ポリ(2-ビニルチアントレン-コ-ジビニルベンゼン)4の合成

無水NMP 3ml中の2(727mg、3ミリモル)、ジビニルベンゼン(3.9mg、0.03ミリモル)およびAIBN(14.8mg、0.09ミリモル)の溶液を、3回の凍結-ポンプ-解凍サイクルで不活性化させた。次いで、この溶液を75で24時間撹拌した。このポリマーを、ジエチルエーテル/ジクロロメタン1/1(45ml)中で沈殿させ、洗浄し、次いで減圧下で乾燥させた。その際、691mg(2.85ミリモル、95%)の4が白色固体として得られた。

30

【 0 1 6 2 】

2.1.4 ポリ(2-ビニルチアントレン)3を用いた電極の製造

3を乳鉢で処理して、微粉末を得た。次いで、30mgの3および10mgのポリフッ化ビニリデン(PVDF; 結合添加剤として、Sigma Aldrich)に1mlのNMPを加え、この混合物を16時間撹拌した。この懸濁液をSuper P(登録商標)(カーボンブラック、炭素粒子)60mgに加え、均質なペーストが形成されるまでこれを乳鉢で10分間混合した。このペーストを、アルミニウム箔(15 μm 、MIT Corporation)に施与した。生じた電極を、45で減圧下で16時間乾燥させた。乾燥させたこの電極の重量に基づいて、この電極に対する活性材料の割合を求めた。アルゴン雰囲気下で、ボタン型電池(2032型)を組み立てた。MIT Corporation精密ディスクカッター(直径15mm)を用いて、適切な電極を打ち抜いた。このボタン型電池の底部に、カソードとして使用される電極を配置し、この電極を、多孔質ポリプロピレン膜(Celgard、MIT Corporation)によってリチウムアノードと隔離した。次いで、このリチウムアノードの上に、ステンレス鋼製の重り(直径15.5mm、厚さ0.3mm、MIT Corporation)およびステンレス製のパネ(直径14.5mm、厚さ5mm)を配置した。このボタン型電池に電解質(EC/DMC 3/7 V/V、0.5MのLiClO₄)を充填し、カバーで密閉した後、電気プレス機(MIT Corporation MSK-100D)で封をした。

40

【 0 1 6 3 】

この電池は、3.9Vで放電プラトーを示す(図2)。

【 0 1 6 4 】

50

この電池は、最初の充放電サイクルでは103mAh/gの容量（理論的に可能な容量の93%）を示し、250回の充放電サイクル後には81mAh/gの容量を示す（図2）。

【0165】

2.1.5 ポリ(2-ビニルチアントレン-コ-ジビニルベンゼン)4を用いた電極の製造

4を乳鉢で処理して、微粉末を得た。次いで、400mgの4および50mgのポリフッ化ビニリデン（PVDF；結合添加剤として、Sigma Aldrich）に10mlのNMPを加え、この物質を、溶解装置で50で2000rpmで溶解させた。この溶液にSuperP（登録商標）（炭素粒子）550mgおよび必要に応じてNMPを加え、これを8000rpmで30分間混合した。得られたペーストを、アルミニウム箔（15μm、MIT Corporation）に施与した。生じた電極を、40で減圧下で24時間乾燥させた。乾燥させたこの電極の重量に基づいて、この電極に対する活性材料の割合を求めた。アルゴン雰囲気下で、ボタン型電池（2032型）を組み立てた。MIT Corporation精密ディスクカッター（直径15mm）を用いて、適切な電極を打ち抜いた。このボタン型電池の底部に、カソードとして使用される電極を配置し、この電極を、多孔質ポリプロピレン膜（Celgard、MIT Corporation）によってリチウムアノードと隔離した。次いで、このリチウムアノードの上に、ステンレス鋼製の重り（直径15.5mm、厚さ0.3mm、MIT Corporation）およびステンレス製のパネ（直径14.5mm、厚さ5mm）を配置した。このボタン型電池に電解質（EC/DMC 3/7 V/V、1MのLiClO₄）を充填し、カバーで密閉した後、電気プレス機（MIT Corporation MSK-100D）で封をした。

10

20

【0166】

この電池は、3.9Vで放電プラトーを示す（図3）。

【0167】

この電池は、最初の充放電サイクルでは約103mAh/gの容量を示し、250回の充放電サイクル後には約85mAh/gの容量を示す（図3）。

【0168】

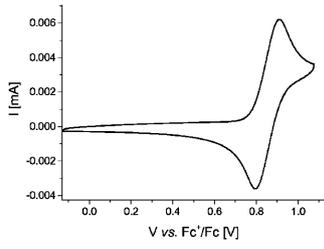
3. 結果

本発明によるポリマー3（第2.1.4節）の場合に観察された250回の充放電サイクル後の81mAh/gという値は、本発明によるポリマーが、従来技術、すなわちSpeerらにより記載されたノルボルネニル骨格をベースとするポリマーよりも優れていることを示す。Speerらの図面4（第15263ページ）に示されているように、従来技術のポリマーを用いて製造された電池は、約63mAh/gの最大比容量を有する。この値は、本発明によるポリマーを用いた場合に250回の充放電サイクル後になおも得られる81mAh/gという値を下回る。これは、本発明によるポリマーによって、より高い放電電圧およびより高いサイクル安定性が可能となることを示す。これは、非常に驚くべきことであった。

30

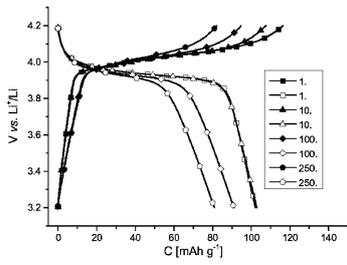
【 図 1 】

Fig. 1



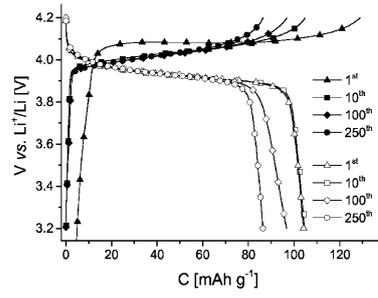
【 図 2 】

Fig. 2



【 図 3 】

Fig. 3



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/069843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C08F12/30	C09D125/18 H01M4/60 H01M10/00	
ADD. C07D339/08		
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)		
C08F C09D C08L H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MARTIN E. SPEER ET AL: "Thianthrene-functionalized polynorbornenes as high-voltage materials for organic cathode-based dual-ion batteries", CHEMICAL COMMUNICATIONS - CHEMCOM., vol. 51, no. 83, 1 January 2015 (2015-01-01), pages 15261-15264, XP055323707, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/C5CC04932F cited in the application the whole document ----- -/--	1-14
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 September 2017		22/09/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Friebe, Lars

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2017/069843

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	<p>ANDREAS WILD ET AL: "All-Organic Battery Composed of Thianthrene- and TCAQ-Based Polymers", ADVANCED ENERGY MATERIALS (EARLY VIEW ONLINE VERSION), 16 November 2016 (2016-11-16), page 1601415, XP055324009, DE ISSN: 1614-6832, DOI: 10.1002/aenm.201601415 the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	
A	<p>Hopff: "Über 2-Vinylthianthren und seine Polymerisationsprodukte", 1 January 1962 (1962-01-01), XP055324007, DOI: 10.1002/macp.1963.020600109 Retrieved from the Internet: URL:http://dx.doi.org/10.1002/macp.1963.020600109 [retrieved on 2016-11-29] cited in the application the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14
A	<p>EP 0 320 954 A2 (NIPPON OILS & FATS CO LTD [JP]) 21 June 1989 (1989-06-21) cited in the application page 10, line 35 - line 40 page 12, line 8 - line 12</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14
A	<p>US 2010/221646 A1 (KAWAMONZEN YOSHIAKI [JP] ET AL) 2 September 2010 (2010-09-02) figure 6; compound 11</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/069843

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0320954	A2	21-06-1989	EP 0320954 A2	21-06-1989
			JP H01294718 A	28-11-1989

US 2010221646	A1	02-09-2010	JP 2010186106 A	26-08-2010
			US 2010221646 A1	02-09-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/069843

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08F12/30 C09D125/18 H01M4/60 H01M10/00 ADD. C07D339/08		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F C09D C08L H01M		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	MARTIN E. SPEER ET AL: "Thianthrene-functionalized polynorbornenes as high-voltage materials for organic cathode-based dual-ion batteries", CHEMICAL COMMUNICATIONS - CHEMCOM., Bd. 51, Nr. 83, 1. Januar 2015 (2015-01-01), Seiten 15261-15264, XP055323707, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/C5CC04932F in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- -/--	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
12. September 2017		22/09/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Friebe, Lars

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2017/069843

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
T	<p>ANDREAS WILD ET AL: "All-Organic Battery Composed of Thianthrene- and TCAQ-Based Polymers", ADVANCED ENERGY MATERIALS (EARLY VIEW ONLINE VERSION), 16. November 2016 (2016-11-16), Seite 1601415, XP055324009, DE ISSN: 1614-6832, DOI: 10.1002/aenm.201601415 das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	
A	<p>Hopff: "Über 2-Vinylthianthren und seine Polymerisationsprodukte", 1. Januar 1962 (1962-01-01), XP055324007, DOI: 10.1002/macp.1963.020600109 Gefunden im Internet: URL: http://dx.doi.org/10.1002/macp.1963.020600109 [gefunden am 2016-11-29] in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14
A	<p>EP 0 320 954 A2 (NIPPON OILS & FATS CO LTD [JP]) 21. Juni 1989 (1989-06-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 10, Zeile 35 - Zeile 40 Seite 12, Zeile 8 - Zeile 12</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14
A	<p>US 2010/221646 A1 (KAWAMONZEN YOSHIAKI [JP] ET AL) 2. September 2010 (2010-09-02) Abbildung 6; Verbindung 11</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/069843

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0320954 A2	21-06-1989	EP 0320954 A2	21-06-1989
		JP H01294718 A	28-11-1989
US 2010221646 A1	02-09-2010	JP 2010186106 A	26-08-2010
		US 2010221646 A1	02-09-2010

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 アンドレアス ヴィルト

ドイツ連邦共和国 ハルトマン・アム・ゼー ヨハネスシュトラッセ 6 1

(72)発明者 ウルリヒ シューベアト

ドイツ連邦共和国 イェナ ボッツシュトラッセ 5

(72)発明者 ベアンハート ホイブラー

ドイツ連邦共和国 ホーフ オイセレ バイロイターシュトラッセ 3 4

Fターム(参考) 4J100 AB16Q AQ28P CA01 CA04 DA01 DA04 FA03 FA19 GC07 GC26

JA43 JA45

5H050 AA07 AA08 BA15 BA16 BA17 CA20 CA22 CA23 CA26 CB12

DA10 DA11 EA01 EA02 EA08 EA23 EA24 EA26 HA02