

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-6232

(P2004-6232A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO1B 1/06	HO1B 1/06 A	4J002
CO8K 5/3442	CO8K 5/3442	5G301
CO8L 57/00	CO8L 57/00	5HO29
CO8L 101/02	CO8L 101/02	
HO1G 9/035	HO1G 9/02 311	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-376625 (P2002-376625)	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社
(22) 出願日	平成14年12月26日 (2002.12.26)		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(31) 優先権主張番号	特願2001-395527 (P2001-395527)	(72) 発明者	小林 幸哉 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
(32) 優先日	平成13年12月27日 (2001.12.27)	(72) 発明者	清家 英雄 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(特許庁注：以下のものは登録商標)			
テフロン			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質

(57) 【要約】

【課題】従来の高分子電解質はイオン伝導度が低いため、取り出し電流が小さいという問題を有していた。また、0 以下になると、一般にイオン伝導性が極端に低下するため、低温での使用に限界があった。本発明はイオン伝導度特性に優れた高分子電解質を提供する。

【解決手段】分子内にアニオン基を有する高分子化合物(A)と一般式(1)で示されるアミジニウムカチオン(B)を必須構成単位とする高分子化合物(T)からなることを特徴とする高分子電解質を使用する。

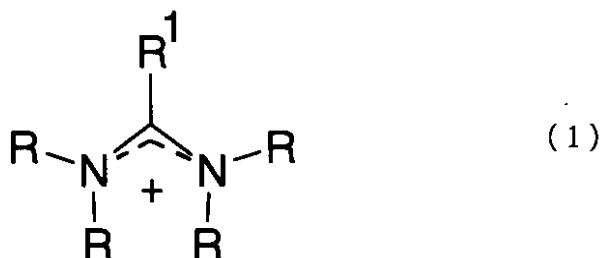
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子内にアニオン基を有する高分子化合物 (A) と一般式 (1) で示されるアミジニウムカチオン (B) を必須構成単位とする高分子化合物 (T) からなることを特徴とする高分子電解質。

【化 1】



10

[式中、 R^1 は水酸基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基または水素原子；R は、水酸基，アミノ基，ニトロ基，シアノ基，カルボキシル基，エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、同一または異なる、炭素数 1 ~ 10 の 1 価炭化水素基であるか；または R^1 および R の一部または全部は、それらの 2 ~ 4 個が相互に結合して 2 ~ 4 価の基となり窒素原子と共に複素環を形成していてもよい。]

【請求項 2】

20

(A) に対応する酸の pKa が 4 以下である請求項 1 記載の高分子電解質。

【請求項 3】

(A) が 4 以下の pKa を有する酸モノマー (D) の (共) 重合体のアニオンである請求項 1 または 2 記載の高分子電解質。

【請求項 4】

(D) が一般式 (2) で示されるアニオンに対応する酸モノマーである請求項 3 記載の高分子電解質。



[式中、 R^2 は水素原子またはメチル基；Z は、直接結合、フェニレン基または式 -CO-Q-G- で示される基、G は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、Q は -O- または式 >N-R⁰- で示される基、 R^0 は炭素数 (1 ~ 10) のアルキレン基、； X^- はアニオンを表す。]

30

【請求項 5】

X^- が、 $-OBF_3^-$ 、 $-OB(OR^3)F_2^-$ 、 $-OPF_3^-$ 、 $-OAsF_3^-$ 、 $-OSbF_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ 、 $-OSO_2^-$ 、 $-OPO_3H^-$ 、 $-OP(O)O_2^-$ 、 $-OPO_2H^-$ 、 $-OP(OR^3)O^-$ 、 $-OPOH^-$ 、 $-OP(OR^3)O^-$ 、 $-SO_2N^-SO_2R^3$ 、 $-SO_2C^-(SO_2R^3)_2$ および $-N^-SO_2R^3$ (R^3 は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基またはトリフルオロメチル基を表す。) からなる群より選ばれるアニオンである、請求項 4 記載の高分子電解質。

【請求項 6】

40

(D) が、(B) の炭酸塩および/もしくはアルキル炭酸塩 (B1) と、アニオン交換反応させて得られる塩のアニオンに対応する酸である、請求項 3 ~ 5 いずれか記載の高分子電解質。

【請求項 7】

(T) が、(B) の炭酸塩および/もしくはアルキル炭酸塩 (B1) と、(A) をアニオン交換反応させてなる、請求項 1 ~ 6 いずれか記載の高分子電解質。

【請求項 8】

(T) が、5,000 ~ 2,000,000 の重量平均分子量を有する請求項 1 ~ 7 いずれか記載の高分子電解質。

【請求項 9】

50

(T) が、架橋ポリマーである、請求項 1 ~ 8 の何れか記載の高分子電解質。

【請求項 1 0】

請求項 1 ~ 9 のいずれか記載の高分子電解質と低分子電解質からなる高分子複合電解質。

【請求項 1 1】

30 におけるイオン伝導度が $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ S / cm}$ である請求項 1 ~ 10 のいずれか記載の高分子電解質。

【請求項 1 2】

さらに溶媒を含有してなる請求項 1 ~ 11 のいずれか記載の高分子電解質。

【請求項 1 3】

電気化学素子または電気化学デバイス用である請求項 1 ~ 12 のいずれか記載の高分子電解質。 10

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 13 のいずれか記載の高分子電解質を用いてなる電気化学素子または電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子電解質に関するものであり、さらに詳しくは、電気化学的デバイス周辺の高分子複合電解質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

アルミ電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、リチウムイオン2次電池などの電気化学的デバイスは、携帯電話やノートパソコン等広く民生用電子機器に用いられている。従来の電解質溶液を用いた電気化学素子では、漏液が発生しやすく、引火点が低いために発火の危険性があるが、高分子電解質はそのような問題がなく、耐熱性に優れている。

【0003】

しかしながら、高分子電解質のイオン伝導度が低いために、取り出し電流が小さいという問題を有していた。また、0 以下になると、一般にイオン伝導性が極端に低下するため、低温での使用に限界があった。(例えば特許文献1参照)

【0004】

【特許文献1】

特開平4 - 253771号公報(第1 ~ 2頁)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はイオン伝導度特性に優れた高分子電解質を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

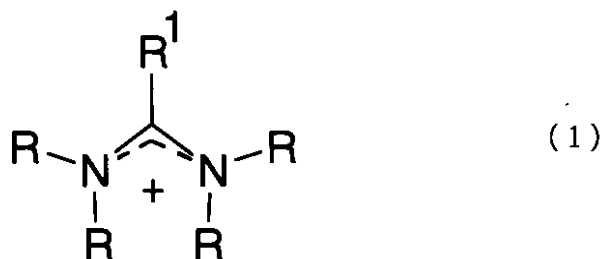
本発明者等は、イオン伝導度特性を向上させることができ、これにより、低温でも使用可能な高分子電解質を得るべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、分子内にアニオン基を有する高分子化合物(A)と一般式(1)で示されるアミジニウムカチオン(B)を必須構成単位とする高分子化合物(T)からなることを特徴とする高分子電解質、およびそれを用いてなる電気化学素子又は電気化学デバイスである。

【化2】

20

30

40



[式中、 R^1 は水酸基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基または水素原子； R は、水酸基，アミノ基，ニトロ基，シアノ基，カルボキシル基，エーテル基もしくはアルデヒド基を有していてもよい、同一または異なる、炭素数 1 ~ 10 の 1 価炭化水素基であるか；または R^1 および R の一部または全部は、それらの 2 ~ 4 個が相互に結合して 2 ~ 4 価の基となり窒素原子と共に複素環を形成していてもよい。]

10

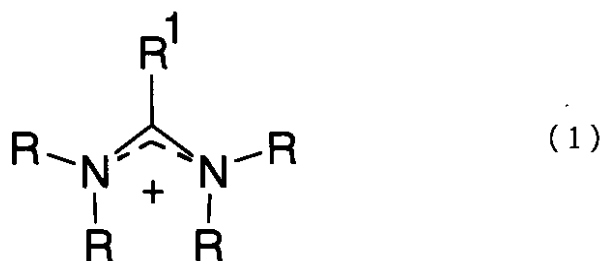
【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の高分子電解質は、分子内にアニオン基を有する高分子化合物（A）すなわち高分子アニオンと一般式（1）で示されるアミジニウムカチオン（B）を必須構成単位とするすなわち高分子アニオンとアミジニウムカチオンからなる塩である高分子化合物からなる。

【化3】

20



式中、 R^1 は水酸基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基または水素原子； R は、水酸基，アミノ基，ニトロ基，シアノ基，カルボキシル基，エーテル結合もしくはアルデヒド基を有していてもよい、同一または異なる、炭素数 1 ~ 10 の 1 価炭化水素基であるか；または R^1 および R の一部または全部は、それらの 2 ~ 4 個が相互に結合して 2 ~ 4 価の基となり窒素原子と共に複素環を形成していてもよい。

30

【0008】

（A）は、酸モノマー（D）を主成分とするモノマーを（共）重合して得ることも出来るし、あらかじめ重合によって得られた高分子化合物に、アニオン基を導入することによっても得ることが出来る。

（A）に対応する酸の pK_a （25 における酸解離定数の逆数の対数値）は、電導度の観点から、好ましくは 4 以下、さらに好ましくは 2 以下である。

【0009】

40

酸モノマー（D）は、電導度の観点から pK_a が 4 以下、さらに 2 以下が好ましい。 pK_a は酸の強さを示し、小さいほど強い酸である。 pK_a は通常水中、25 で測定するが、 $pK_a < 0$ なる酸では水中では測定できないため、有機溶剤中で測定し、水中での値に換算する。

【0010】

（D）としては、一般式（3）に示すモノマーアニオンに対応する酸があげられ、以下に対応するアニオンの具体例を示す。



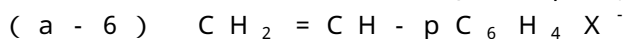
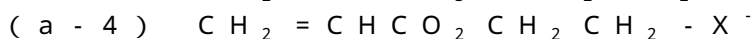
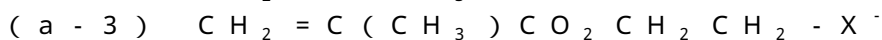
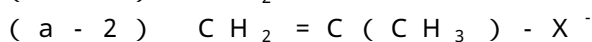
式中、 R^2 は水素原子またはメチル基； Z は、直接結合、フェニレン基または式 $-CO-Q-G-$ で示される基、 G は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、 Q は $-O-$ または式 $>N-R$

50

0 - で示される基、 R^0 は炭素数 (1 ~ 10) のアルキレン基、 ; X^- はアニオンを表す。

Gとしては炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基 (例えばエチレン基、メチレン基、プロピレン基)、 R^0 は炭素数 (1 ~ 10) のアルキレン基 (例えばエチレン基、プロピレン基、ヘプチレン等) が、挙げられる。

【 0 0 1 1 】



【 0 0 1 2 】

X^- としては、無機強酸および無機強酸エステルアニオン [$- OBF_3^-$, $- OB (OR^3) F_2^-$, $- OPF_3^-$, $- OAsF_3^-$, $- OSbF_3^-$ 等]、無機酸および無機酸エステルアニオン [$- OSO_3^-$, $- OSO_2^-$, $- OPO_3 H^-$, $- OP (OR^3) O_2^-$, $- OPO_2 H^-$, $- OP (OR^3) O^-$, $- OPOH^-$, $- OP (OR^3) O^-$ 等]、ビス (アルキルスルホニル) イミド [$- SO_2 N^- SO_2 R^3$ 等]、トリス (トリフルオロメチルスルホニル) メチド [$- SO_2 C^- (SO_2 R^3)_2$ 等]、スルホニルイミド [$- N^- SO_2 R^3$ 等] が挙げられる。 R^3 は炭素数が 1 ~ 10 のアルキル基 (メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等) または 1 ~ 10 のハロゲン化アルキル基 (トリフルオロメタン、テトラフルオロエタン、トリクロロメタン基等) を示す。(A) が (D) の共重合体である場合の共重合モノマーとしては、下記の (a) ~ (m) のビニルモノマーのうち、アニオン基を有しないものが挙げられる。(a) に対する共重合モノマーの比率は好ましくは 0 ~ 70 重量 %、さらに好ましくは 0 ~ 50 重量 %、もっとも好ましくは 0 ~ 30 重量 % である。

【 0 0 1 3 】

また、(A) は、あらかじめ重合によって得られた高分子化合物 (A0) にアニオン基を導入することによっても得られる。アニオン基を導入する方法としては、公知の方法が使用できる。例えば、高分子化合物の主鎖に存在する $- CH_2 -$ 結合または $- CRH -$ (R は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基) 結合の水素を過氧化物等の酸素ラジカル発生剤で引き抜き、炭素ラジカルとし、一方下記一般式 (5) に示す物質を共存させておいて、同様に水素引き抜きによって生成したラジカルと再結合反応させて得ることができる。



式中、Zは、直接結合、フェニレン基または式 $- CO - Q - G -$ で示される基、Gは炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、Qは $- O -$ または式 $> N - R^0 -$ で示される基、 R^0 は炭素数 (1 ~ 10) のアルキレン基、 ; X^- は上記で示したアニオンを表す。

【 0 0 1 4 】

高分子化合物 (A0) としてはビニル重合系、重縮合系、重付加系、開環重合系、および付加縮合系の高分子化合物が挙げられる。

1 ビニル重合系高分子化合物としては以下の (a) ~ (m) のビニルモノマーから構成されるものが挙げられる。

【 0 0 1 5 】

(a) ビニル系炭化水素

(a 1) 脂肪族ビニル系炭化水素 : 炭素数 2 ~ 30 のアルケン [好ましくはエチレン、プロピレン、1 - ブテン、イソブチレン、その他ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセンおよびその他の $-$ オレフィン等]、炭素数 4 ~ 18 のアルカジエン [好ましくは炭素数 4 ~ 5 のブタジエン、イソプレン、その他 1, 4 - ペン

10

20

30

40

50

タジエン、1,6-ヘキサジエンおよび1,7-オクタジエン等]、

(a2) 脂環式ビニル系炭化水素(炭素数5~24):好ましくはシクロヘキセン、(ジ)シクロペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、エチリデンビシクロヘプテン、その他ピネン、リモネン、インデン等

(a3) 芳香族ビニル系炭化水素:好ましくはスチレン、その他置換スチレン(置換基の炭素数1~18)[アルキル置換スチレン(好ましくは-メチルスチレン、ビニルトルエン、その他2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレンなど)、シクロアルキル置換スチレン(シクロヘキシルスチレンなど)、アリール置換スチレン(フェニルスチレンなど)、アラルキル置換スチレン(ベンジルスチレンなど)、アシル基置換スチレン(アセトキシスチレンなど)、フェノキシ基置換スチレン(フェノキシスチレンなど)など]、ジビニル置換芳香族炭化水素[好ましくはジビニルベンゼン、その他ジビニルトルエンおよびジビニルキシレンなど]、ビニルナフタレン等

10

【0016】

(b) カルボキシル基含有ビニルモノマーおよびこれらの塩

モノカルボキシル基含有ビニルモノマー、例えば不飽和モノカルボン酸[(メタ)アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸など]、不飽和ジカルボン酸[マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸など]のモノアルキル(炭素数1~18)エステル、2個またはそれ以上のカルボキシル基を有するビニルモノマー、例えば不飽和ジカルボン酸およびその無水物[(無水)マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸など]など、3個または4個以上のカルボキシル基を有するビニルモノマー、例えばシトラコン酸およびアコニット酸などが挙げられる。

20

【0017】

(c) スルホン酸基または硫酸エステル基含有ビニルモノマーおよびこれらの塩スルホン酸基含有ビニルモノマーとしては、炭素数2~8のスルホン酸基置換アルケン系モノマー[ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸など]、スルホン酸基含有芳香族ビニルモノマー[スチレンスルホン酸、-メチルスチレンスルホン酸など]、スルホン酸基含有(メタ)アクリル系モノマー、例えばスルホン酸基含有(メタ)アクリル酸エステル[スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイロキシプロピルスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2-ジメチルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸など]、およびスルホン酸基含有(メタ)アクリルアミド系モノマー[2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-(メタ)アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸など]、アルキル(炭素数3~18)アリルスルホコハク酸エステルなど]:並びに、硫酸エステル基含有ビニルモノマーとしては、ポリ(n=2~30)オキシアルキレン(アルキレン基の炭素数2~8、例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなど:単独、ランダム、ブロックでもよい)モノ(メタ)アクリレートの硫酸エステル化物、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル[ビスフェノール類(例えばビスフェノールAのポリオキシエチレンエーテル(オキシエチレン単位の数2~30)]モノ(メタ)アクリレート硫酸エステル等が挙げられる。

30

40

【0018】

(d) 燐酸基含有ビニルモノマー

(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル(炭素数2~8)燐酸モノエステル[2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェートおよびフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート等]、(メタ)アクリル酸アルキルホスホン酸[2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸(塩)等]等。

【0019】

上記(b)~(d)における塩としては、アルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アミン塩[モノ、ジおよびトリ-のヒドロキシアルキル(炭素数2~4)および/またはアルキル(炭素数1~4

50

) アミン (例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミンなど)、アンモニウム塩および4級アンモニウム塩 [例えばテトラアルキル(炭素数1~18)アンモニウム塩等] が挙げられる。

【0020】

(e) ヒドロキシル基含有ビニルモノマー

ヒドロキシル基置換アルケン系ビニルモノマー [(メタ)アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1,4-ジオールなど]、ヒドロキシル基置換アルキン系ビニルモノマー [プロパギルアルコールなど]、ヒドロキシル基含有不飽和芳香族ビニルモノマー [ヒドロキシスチレンなど]、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリル系モノマー [ヒドロキシアルキル(炭素数2~6)(メタ)アクリレート、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなど]、ヒドロキシル基含有エーテル系モノマー [2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテルなど]、2~8価またはそれ以上の多価アルコール(トリメチロールプロパン、蔗糖など)の(モノ~トリ)アリルエーテル等

10

【0021】

(f) 含窒素ビニルモノマー

(f1) 1~3級アミノ基含有ビニルモノマー、例えばアミノアルキル(炭素数1~8)(メタ)アクリレートもしくは(メタ)アクリルアミド [アミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、N-アミノエチル(メタ)アクリルアミドなど] およびこれらのモノおよびジアルキル(炭素数1~6)置換体 [ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレートなど]、複素環窒素含有ビニルモノマー [モルホリノエチル(メタ)アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロール、N-ビニルチオピロリドン、アミノカルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾール、アミノメルカプトチアゾールおよびこれらの塩等]、モノおよびジ(メタ)アリルアミンなど、

20

(f2) アミド基含有ビニルモノマー

好ましくは(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N'-メチレン-ビス(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N,N-ジベンジルアクリルアミド、その他N-メチルN-ビニルアセトアミド、桂皮酸アミド、N-ビニルホルムアミド、メタクリルホルムアミドおよびN-ビニルアセトアミド等

30

(f3) ニトリル基含有ビニルモノマー、例えば(メタ)アクリロニトリルおよびシアノスチレン等

(f4) 4級アンモニウムカチオン基含有ビニルモノマー、

例えばジアルキル(炭素数1~4)アミノアルキル(炭素数2~8)(メタ)アクリレートもしくは(メタ)アクリルアミドの4級化物 [ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドなどの4級化物]、およびジアリルアミン等の4級化物が挙げられ、4級化剤としてメチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の炭素数1~12のアルキルもしくはアラルキル基を有する化合物を用いて4級化したものが例示される。

40

(f5) ニトロ基含有ビニルモノマー、例えばニトロスチレン等

【0022】

(g) エポキシ基含有ビニルモノマー

グルシジル(メタ)アクリレートおよびアリルグリシジルエーテル等

【0023】

(h) ハロゲン含有ビニルモノマー

50

好ましくは塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロルスチレン、クロロメチルスチレン、クロロブレン、その他ブロムスチレン、ジクロルスチレン、テトラフルオロスチレンおよび塩化アリル等

【0024】

(i) ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン類

炭素数2～12の脂肪酸のビニルエステル〔好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、その他ラウリン酸ビニルなど〕、炭素数1～12のアルキル基を有するアルキルビニルエーテル〔好ましくはメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-およびiso-プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、その他ドデシルビニルエーテル等〕、並びに炭素数1～12のアルキル基または芳香族基を有するビニルケトン〔好ましくはメチルビニルケトン、エチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、その他ドデシルビニルケトン等〕等

10

【0025】

(j) アルキル(メタ)アクリレート

炭素数1～50(好ましくは1～20)のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート〔好ましくはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート等〕等

20

【0026】

(k) ポリ(重合度=2～100)オキシアルキレン(炭素数2～4)鎖を有するビニルモノマー

ポリオキシエチレン(重合度=2～100)モノ(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピレン(重合度=2～100)モノ(メタ)アクリレート、メトキシポリオキシエチレン(重合度=2～100)モノ(メタ)アクリレート、ラウロキシポリオキシエチレン(重合度=2～100)モノ(メタ)アクリレート等

【0027】

(l) 多官能(メタ)アクリレート類

多価アルコール類のポリ(メタ)アクリレート、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートおよび(ポリ)オキシエチレン(重合度=1～100)ジ(メタ)アクリレート等

30

【0028】

(m) その他のビニルモノマー

イソシアネート基含有ビニルモノマー例えばイソシアナトエチル(メタ)アクリレート、m-イソプロペニル-ジメチルメチルベンジルイソシアネート等。

【0029】

これらのビニル重合系高分子化合物の製造方法は、公知の重合方法が使用でき、例えば前記したビニル系単量体すなわちビニルモノマーを溶剤〔例えば、芳香族炭化水素系溶剤(トルエン、キシレン、ベンゼンなど)、脂肪族炭化水素系溶剤(例えば、n-ヘキサン、n-オクタンなど)、ケトン系溶剤(メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、エステル系溶剤(酢酸エチル、酢酸ブチルなど)など〕中で30～150℃でラジカル重合することにより得られる。この場合、通常、重合触媒としてアゾ系(例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリルなど)や過酸化系(例えば、ベンゾイルパーオキシド、クミルパーオキシド、ラウリルパーオキシドなど)を用い、必要により、連鎖移動剤(アルキルメルカプタン、アルコール類など)を用いてもよい。重合反応後は必要により溶剤を留去してもよい。

40

【0030】

2 開環重合系高分子化合物としては、以下のものが挙げられる。

50

【0031】

ポリアルキレン（チオ）エーテルおよびその誘導体；
これらを構成する単量体としては以下のものが挙げられる。

(n) 環状エーテル類

炭素数 2 ~ 6 のアルキレンオキサイド [エチレンオキサイド (以下 E O と略記)、1, 2 - プロピレンオキサイド (P O)、1, 3 - プロピレンオキサイド、イソブチレンオキサイド、1, 2 - ブチレンオキサイド (B O)、2, 3 - ブチレンオキサイド、1, 3 - ブチレンオキサイド、トリメチルエチレンオキサイド、テトラメチルエチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、オキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 2 - ペンテンオキサイド、1, 2 - ヘキセンオキサイドなど]、炭素数 7 ~ 20 の - オレフィンオキサイド [1, 2 - オクテンオキサイド (O O)、1, 2 - ドデセンオキサイドなど]、芳香族炭化水素基置換アルキレンオキサイド [スチレンオキサイド (S O)、-メチルスチレンオキサイド、1, 1 - ジフェニルエチレンオキサイドなど]、不飽和脂肪族炭化水素基置換アルキレンオキサイド (ブタジエンモノオキサイド、ビニルシクロヘキセンモノオキサイドなど) など、

10

(o) エピハロヒドリン類 (エピフルオヒドリン、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリンなど) など。

(p) グリシジルエーテル類 (ブチルグリシジルエーテル、n - ヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、2 - クロロエチルグリシジルエーテルなど)、グリシジルエステル類 (メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジルなど) 並びにグリシドールなど、

20

(q) 環状チオエーテル類；

上記の環状エーテルのヘテロ環を形成する酸素原子を硫黄原子に置換した構造のもの、例えば、エチレンスルフィド、イソブチレンスルフィド、スチレンスルフィドなど、

【0032】

これらのうち、炭素数 2 ~ 6 の脂肪族飽和アルキレンオキサイドすなわち炭素数 2 ~ 6 のアルキレンオキサイドおよび炭素数 7 ~ 20 の - オレフィンオキサイド (1, 2 - オクテンオキサイド、1, 2 - ドデセンオキサイドなど) から選ばれる 1 種以上の単量体から構成される重合体が好ましい。これらのうちでさらに好ましくは E O および / または P O から構成されるブロックまたはランダム重合体であり、付加モル数としては 10 ~ 20, 000 モルが好ましく、該アルキレンオキサイドのうち 50 ~ 100 重量% がエチレンオキサイドであるものが好ましい、その他ポリアセタール樹脂 (トリオキサン重合体、トリオキサン - アルキレンオキサイド共重合体等) 等も挙げられる。

30

【0033】

開環重合系高分子化合物には、上記単量体を重合触媒の存在下に開環重合させたもの、および活性水素を有する化合物に、必要により上記の溶媒中、重合触媒の存在下、上記単量体を開環付加させたものが含まれる。

上記単量体の開環重合に用いられる触媒としては特公昭 39 - 19561 号公報に記載の有機亜鉛化合物とポリオールまたは多価フェノールとの反応生成物が挙げられる。

上記の開環付加に使用される付加触媒としては、アニオン付加重合触媒 (例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物；メトキシナトリウム、ブトキシナトリウム、メトキシカリウム、ブトキシカリウム等のアルカリ金属アルコラート化合物；テトラブチルアミン等のアルキルアミン)、カチオン付加重合触媒 (例えば、アルミニウム、アンチモン、硼素、燐、鉄、亜鉛、チタン等の塩化物；塩酸、臭酸、硫酸、過塩素酸等の鉱酸)、配位アニオン付加重合触媒 (例えば、トリエトキシ鉄等の金属アルコシドやアルカリ土類金属化合物と、アセチルアセトン等の活性水素化合物やルイス酸を組み合わせたもの) 等] が挙げられる。

40

経済性、生産性の観点から、アニオン付加重合触媒による製造が好ましい。アニオン重合による製造は、活性水素を含有する化合物と上記重合触媒を加熱しながら、上記の単量体を反応させることによってできる。反応温度としては、40 ~ 150、好ましくは 90

50

～ 130 である。

【0034】

活性水素を有する化合物としては、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基および酸アミド基などの基に含まれる活性水素を通常 1～12 個（好ましくは 1～6 個）含有する化合物の 1 種または 2 種以上の混合物が用いられる。

これらの具体的な例としては、次の（ア）～（カ）が挙げられる。

【0035】

（ア）水；

（イ）アルコール類；

炭素数 1～30 の直鎖もしくは分岐の脂肪族、脂環式および芳香族アルコール、例えば 1 価アルコール（メタノール、エタノール、*n* または *i* s o - プロパノールなど）、2 価アルコール〔エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオールなどの直鎖脂肪族 2 価アルコール、1, 2 - プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3 - メチル 1, 5 - ペンタンジオール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオールなどの分岐脂肪族 2 価アルコール、1, 4 - ビスヒドロキシメチルシクロヘキサンなどの特公昭 45 - 1474 号公報記載の脂環式 2 価アルコール、ビスフェノール A の E O または / および P O 付加物（重量平均分子量 500 未満）など〕、3 価アルコール（グリセリン、トリメチロールプロパンなど）、4 価～8 価またはそれ以上の多価アルコール（ペンタエリスリトール、ソルビタン、ソルビトール、モノ、ジペンタエリスリトール、ブドウ糖、果糖、シヨ糖など）、1 価フェノール（フェノール、クレゾールなど）、多（2～10）価フェノール（ハイドロキノン、ピロガロールなど）。

10

20

（ウ）カルボン酸類；

炭素数 2～24 の脂肪族、脂環式および芳香族モノ～テトラまたはそれ以上のカルボン酸〔モノカルボン酸（酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸など）、ジカルボン酸（リノール酸の 2 量化物、マレイン酸、イタコン酸など）、トリカルボン酸（リノール酸の 3 量化物など）、テトラまたはそれ以上のポリカルボン酸（イタコン酸、マレイン酸などの 2 量化物、アクリル酸の 5 量体など）〕、

（エ）アミン類；

炭素数 1～18 の脂肪族、脂環式、複素環および芳香族 1 級および 2 級アミン〔1 級モノアミン（メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、*n* - ブチルアミンなど）、2 級モノアミン（ジエチルアミン、ジオレイルアミンなど）、（ポリ）アルキレン（アルキレン基の数 1～9、アルキレン基 1 個当たりの炭素数 2～6）ポリ（アミノ基の数 2～10）アミンおよびそのアルキル誘導体〔エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、*N* - メチルアミノエチルアミンなど〕、

30

（オ）チオール類；

上記（ア）の 1～5 価アルコールとチオ尿素との反応により得られる 1～5 官能のチオール、エピハロヒドリン（エピクロルヒドリンなど）またはその 2～5 量体と水硫化ナトリウムとの反応により得られる 1～5 官能のチオールなど）、

（カ）酸アミド類；

オレイン酸アミド、不飽和モノカルボン酸アミドの 2～5 量体（モノカルボン酸アミドとしてはアクリルアミド、メタクリルアミドなど）、

40

【0036】

これらのうち好ましくは、誘導体の製造のしやすさから（ア）～（エ）の化合物であり、活性水素の数は通常 1～5、好ましくは 1～3 である。

さらに好ましくは（ア）のアルコール類であり、特に好ましくは、2 または 3 価アルコールのエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、などである。

【0037】

開環重合系高分子化合物には、上記単量体を開環重合または開環付加重合して得られる開環重合体、およびさらにそれを変性して得られるものが含まれる。

50

【0038】

開環重合体の末端をさらに変性する場合の変性方法としては、末端の水酸基またはチオール基などと、有機酸、無機酸またはそれらの誘導体とのエステル化反応、イソシアネート基含有化合物とのウレタン化反応、さらには、末端基をアルカリ金属でまずアルコラートまたはチオラートとし、ハロゲン化炭化水素との脱塩反応によるエーテル化などが挙げられる。

【0039】

上記の変性に使用される化合物としては以下のものが挙げられる。

(キ) 有機酸およびこれらのエステル形成性誘導体；炭素数1～12の脂肪族モノカルボン酸（酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリン酸など）、炭素数7～16の芳香族モノカルボン酸（安息香酸、桂皮酸、ナフチル酸など）、およびこれらの酸無水物、酸ハロゲン化合物など、

(ク) 無機酸；硫酸、クロルスルホン酸、サルファン、スルファミン酸、塩化チオニル、無水リン酸など、

(ケ) イソシアネート基含有化合物；

炭素数（NCO基中の炭素を除く、以下同様）6～20の芳香族ポリイソシアネート〔1,3-および/または1,4-フェレンジイソシアネート、2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネート、2,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなど〕、炭素数2～18の脂肪族ポリイソシアネート〔エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなど〕、炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート〔イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネートなど〕、炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネート〔m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート、 m 、 p 、 m 、 p -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど〕、およびこれらのポリイソシアネートの変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビユーレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など）およびこれらの2種以上の混合物など。

(コ) アルカリ金属およびハロゲン化炭化水素；

アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウムおよびリチウム、ハロゲン化炭化水素としては、炭素数1～18の直鎖または分岐のアルキル基もしくはアラルキル基を有するハロゲン（塩素、臭素、フッ素）化物、例えば、塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、塩化オクチル、塩化ラウリル、塩化ベンジルなど、

【0040】

また、これらの変性反応を利用して高分子量物をジョイントすることにより、さらに高分子量化することができる。

ジョイント反応の例としては、ポリカルボン酸化合物〔末端カルボン酸のポリアルキレン（チオ）エーテルなど〕とポリアルキレン（チオ）エーテルとの（ポリ）エステル化反応、末端ポリイソシアネート（トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなど）のポリアルキレン（チオ）エーテルとの（ポリ）ウレタン化反応、末端ポリエポキシドのポリアルキレン（チオ）エーテルとの開環付加反応、ジハロゲン化炭化水素（ジブロムメタンなど）によるポリアルキレン（チオ）エーテル（チオ）アルコラートとの脱塩反応等が挙げられる。

【0041】

3 重縮合系高分子化合物としては、以下のものが挙げられる。

(r) ポリアミド、例えば炭素数3～12の脂肪族ジカルボン酸（例えば、アジピン酸、セバシン酸など）と炭素数3～12の脂肪族ジアミン（例えば、ヘキサメチレンジアミンなど）との重縮合により得られるもの（ナイロン46、ナイロン6, ナイロン66、ナイロン610, ナイロン612など）、炭素数6～18のアミノカルボン酸（ α -アミノカ

10

20

30

40

50

ブロン酸、12-アミノドデカン酸など)または炭素数6~18のラクタム(カプロラクタム、カプリルラクタム、ラウロラクタムなど)から得られるもの(ナイロン11、ナイロン12など)。

【0042】

(s) ポリエーテルエステルアミド、例えば上記のポリアミドに使用される化合物(ジカルボン酸、ジアミン、アミノカルボン酸およびラクタム)とポリオキシアルキレンジオール(オキシアルキレン基の炭素数2~4、重合度=2~2000、ブロック付加でもランダム付加でもよい)から製造されるもの。(高真空下で一括して重合する方法もしくは予めプレポリマーを製造してから更に重合する方法などのいずれの重合方法で製造されたものでもよい。)

10

【0043】

(t) ポリエステル、例えば(シクロ)アルキレングリコール(炭素数2~6:例えばエチレングリコール、ブチレングリコール、シクロヘキサレングリコールなど)とジカルボン酸(炭素数2~20:例えばテレフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、アジピン酸など)とのポリエステル[ポリ(シクロ)アルキレンテレフタレート、ポリ(シクロ)アルキレン2,6ナフタレートなど];

ポリカーボネート、例えばビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールS、テトラブロムビスフェノールAなど)とホスゲンから製造されるもの;。その他、ポリフェニレンエーテル(ポリ2,6-ジメチルフェニレンエーテル等)およびポリスルホン(ポリエーテルスルホン等)等。

20

【0044】

4 重付加系高分子化合物としては、以下のものが挙げられる。

(u) ポリウレタン樹脂

有機ポリイソシアネートと高分子ジオールおよび必要により低分子活性水素原子含有多官能化合物および/または単官能化合物を反応させて得られるもの。

【0045】

上記ポリイソシアネートとしては、例えば、上記(ケ)と同様のものが挙げられる。

【0046】

上記高分子ジオールとしては、重量平均分子量500以上のポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオールおよびこれら2種以上の混合物が挙げられる。

30

上記ポリエステルジオールとしては、例えば、低分子ジオールを多価カルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体[酸無水物、低級アルキル(炭素数1~4)エステル、酸ハライド等]との縮合重合によるもの;低分子ジオールを開始剤としてラクトンモノマーを開環重合したもの;およびこれら2種以上の混合物が挙げられる。

低分子ジオールの具体例としては、上記(イ)のアルコール類のうちの2価のアルコールが挙げられる。

上記におけるラクトンモノマーとしては、-ブチロラクトン、-カプロラクトン、-バレロラクトンおよびこれら2種以上の混合物が挙げられる。

【0047】

40

上記ポリエーテルジオールとしては、2個の水酸基含有化合物(たとえば前記2価アルコール、2価のフェノール類など)にアルキレンオキサイド(EO、POなど)が付加した構造の化合物があげられる。

これらのうち好ましいものは、2価アルコールにアルキレンオキサイドが付加したものである。

【0048】

また、ポリエーテルエステルジオールとしては、上記ポリエーテルジオールの1種以上と前記ポリエステルジオールの原料として例示したポリカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の1種以上とを縮重合させて得られるものが挙げられる。

【0049】

50

ポリウレタン樹脂の製造法には、プレポリマー法とワンショット法があり、前者は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと、伸長剤および必要により停止剤、架橋剤を反応させることにより製造されるものであり、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーは過剰のポリイソシアネートと数平均分子量500～10,000(測定法;GPC法)の高分子ジオールおよび必要により低分子ジオールとの反応により得られる。

【0050】

伸長剤としては、低分子活性水素原子含有多官能化合物(低分子ポリオール、ポリアミン、アミノアルコール、脂肪族系ジアミン及びそのケチミン化合物など)が挙げられる。停止剤としては、炭素数2～4のヒドロキシアルキル基を1個もしくは2個有するモノアミン及び脂肪族系モノアミンが挙げられる。架橋剤としては、3～6価のポリアミン(ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなど)が挙げられる。

10

【0051】

5 付加縮合系高分子化合物としては、以下のものが挙げられる。フェノール樹脂(核体数2～20のレゾール樹脂、ノボラック樹脂等)、キシレン樹脂(核体数2～15のキシレン-ホルマリン付加縮合物)、尿素樹脂(尿素-ホルマリン付加縮合物等)、メラミン樹脂(メラミン-ホルマリン付加縮合物等)等

【0052】

高分子化合物(A0)のうち、さらに好ましいものは 1 ビニル重合系高分子化合物および 2 開環重合系高分子化合物であり、特に好ましいものは、ビニル重合系高分子化合物のうち上記(a)、(f)、(i)および(j)から選ばれる1種または2種以上を構成単量体とする単独重合体または共重合体である。共重合体の場合はランダム、ブロック、グラフト共重合体のいずれでもよく、これらの(a)～(j)のうちのモノマーの構成比率は特に限定されない。上記(a)～(j)の単量体を含むビニル系高分子化合物は、電解液への溶解性が良く、R₂が大きく好ましい。

20

【0053】

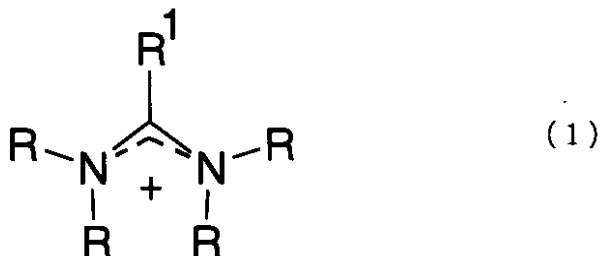
上記のビニル重合系高分子化合物が、上記の(a)、(f)、(i)および(j)から選ばれる1種以上のモノマーとその他のモノマーからなる共重合体の場合は、上記(a)～(j)のモノマーの構成比率は通常、全モノマーのうちの50重量%以上であり、好ましくは70重量%以上である。この場合の共重合の相手のモノマーとしては、上述の(a)～(j)以外の(b)、(c)、(d)、(e)、(g)、(h)、(k)、(l)および(m)から選ばれる1種以上のモノマーであり、共重合体としては、ランダム、ブロック、グラフト共重合体のいずれでもよい。

30

【0054】

アミジニウムカチオン(B)は一般式(1)で示される化合物である。

【化4】



40

式(1)においてR¹は、水酸基で置換されていてもよい炭素数1～20の炭化水素基または水素原子であり、炭素数1～20の炭化水素基としては、炭素数1～20のアルキル基、及び芳香族基含有の炭素数1～20の炭化水素基が挙げられる。水酸基で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基としてはメチル、エチル、イソプロピル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、ラウリル、ステアリル等のアルキル基、ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、1-ヒドロキシヘキシル、1-ヒドロキシラウリル等のヒドロキシアルキル基が挙げられる。芳香族基含有の炭素数1～20の炭化水素基としては、例え

50

ばフェニル基、ベンジル基が挙げられる。好ましくは、炭化水素数が1～10の炭化水素基又は水素原子である。特に好ましくは炭素数が1～5の炭化水素基又は水素原子である。

【0055】

Rは、それぞれ水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、エーテル基、及びアルデヒド基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を有していてもよい炭素数1～10（官能基の炭素数は含まない）の炭化水素基であり、同じであっても異なってもよい。

Rとしては、上記R¹にあげられた炭素数1～10の炭化水素基、及びこれらの任意の位置に水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、アルデヒド基を有している基（例えば2-ヒドロキシブチル基、1-アミノエチル基、1-ニトロエチル基、2-シアノプロピル基、1-カルボキシプロピル基等）、また主鎖の中にエーテル基（例えばメトキシエチル基、エトキシプロピル基等）を有している基が挙げられる。R¹およびRの一部または全部は、それらの2～4個が相互に結合して2～4個の基となり窒素原子と共に複素環を形成していてもよい。具体例としては、1,2,3-トリメチルイミダゾリニウム、1,2,3-トリメチルイミダゾリニウム、1,3-ジメチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジニウム等が挙げられる。

好ましくは、炭素数1～5のアルキル基および環形成基であり、特に好ましくは、炭素数1～3のアルキル基および環形成基である。

【0056】

上記アミジニウムカチオンの具体例としては、下記に列挙するカチオンが挙げられる。

(i) イミダゾリニウムカチオン

1,2,3-トリメチルイミダゾリニウム、1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム、1,3,4-トリメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1,3-ジメチル-2,4-ジエチルイミダゾリニウム、1,2-ジメチル-3,4-ジエチルイミダゾリニウム、1-メチル-2,3,4-トリエチルイミダゾリニウム、1,2,3,4-テトラエチルイミダゾリニウム、1,3-ジメチル-2-エチルイミダゾリニウム、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウム、1,2,3-トリエチルイミダゾリニウム、1,1-ジメチル-2-ヘプチルイミダゾリニウム、1,1-ジメチル-2-(-2'ヘプチル)イミダゾリニウム、1,1-ジメチル-2-(-3'ヘプチル)イミダゾリニウム、1,1-ジメチル-2-(-4'ヘプチル)イミダゾリニウム、1,1-ジメチル-2-ドデシルイミダゾリニウム、1,1-ジメチルイミダゾリニウム、1,1,2-トリメチルイミダゾリニウム、1,1,2,4-テトラメチルイミダゾリニウム、1,1,2,5-テトラメチルイミダゾリニウム、1,1,2,4,5-ペンタメチルイミダゾリニウムなど。

(ii) イミダゾリウムカチオン

1,3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1,3-ジエチルイミダゾリウム、1,2,3-トリメチルイミダゾリウム、1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリウム、1,3,4-トリメチル-2-エチルイミダゾリウム、1,3-ジメチル-2,4-ジエチルイミダゾリウム、1,2-ジメチル-3,4-ジエチルイミダゾリウム、1-メチル-2,3,4-トリエチルイミダゾリウム、1,2,3,4-テトラエチルイミダゾリウム、1,3-ジメチル-2-エチルイミダゾリウム、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、1,2,3-トリエチルイミダゾリウム、1,1-ジメチル-2-ヘプチルイミダゾリウム、1,1-ジメチル-2-(-2'ヘプチル)イミダゾリウム、1,1-ジメチル-2-(-3'ヘプチル)イミダゾリウム、1,1-ジメチル-2-(-4'ヘプチル)イミダゾリウム、1,1-ジメチル-2-ドデシルイミダゾリウム、1,1-ジメチルイミダゾリウム、1,1,2-トリメチルイミダゾリウム、1,1,2,4-テトラメチルイミダゾリウム、1,1,2,5-テトラメチルイミダゾリウム、1,1,2,4,5-ペンタメチルイミダゾリウムなど。

(iii) テトラヒドロピリミジニウムカチオン

10

20

30

40

50

1, 3 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3 - トリメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4 - テトラメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 5 - テトラメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジニウム、8 - メチル - 1, 8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセニウム、5 - メチル - 1, 5 - ジアザピシクロ [4 . 3 . 0] - 5 - ノネニウム、8 - エチル - 1, 8 - ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセニウム、5 - エチル - 1, 5 - ジアザピシクロ [4 . 3 . 0] - 5 - ノネニウムなど。

【 0 0 5 7 】

これらのうちで好ましいのは (i i) イミダゾリウムカチオン及び (i i i) テトラヒドロピリミジニウムカチオンであり、さらに好ましいのは、1, 3 - ジメチルイミダゾリウム、1, 3 - ジエチルイミダゾリウム、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、1, 2, 3 - トリメチルイミダゾリウムであり、特に好ましいものは、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムである。

10

【 0 0 5 8 】

高分子化合物 (T) の製造方法としては、以下の 3 種の方法が挙げられる。

(i) アミジニウムカチオン (B) の炭酸塩および / もしくはアルキル炭酸塩 (B 1) と、酸モノマー (D) をアニオン交換反応させて 4 級塩 (D 1) とし、(D 1) を (共) 重合させて (T) を製造する方法。

(i i) (D) の (共) 重合体 (A 1) を製造し、(B) の炭酸塩および / もしくはアルキル炭酸塩 (B 1) と (A 1) をアニオン交換反応させて (T) を製造する方法。

20

(i i i) あらかじめ高分子化合物 (A 0) を合成し、これにアニオン基を結合させて (A) を製造し、次いで (B) の炭酸塩および / もしくはアルキル炭酸塩 (B 1) と酸交換反応させることで (T) を製造する方法。

【 0 0 5 9 】

本発明で使用される (B 1) のアルキル炭酸塩のアルキル炭酸としては、アルキル基の炭素数が 1 ~ 12 のものが挙げられ、例えば、メチル炭酸、エチル炭酸、プロピル炭酸、ブチル炭酸等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、アルキル基の炭素数が 1 ~ 5 であり、特に好ましいのは、メチル炭酸、エチル炭酸である。

【 0 0 6 0 】

上記 (i) ~ (i i i) の酸交換反応では、溶媒として有機溶媒を使用することができる。該有機溶媒は常温で液状であり、沸点としては通常 35 ~ 260 、好ましくは 50 ~ 150 である。使用できる溶媒の具体例としては、以下のとおりであり、2 種以上を併用することもできる。

30

【 0 0 6 1 】

・アルコール類：1 価アルコール (メチルアルコール、エチルアルコール、n - および i - プロピルアルコール、n - 、i - 、s e c - および t - ブチルアルコール、フルフリルアルコール等) ; 2 価アルコール (エチレングリコール、プロピレングリコール等) ; 3 価またはそれ以上の多価アルコール (グリセリン等) 。

・エーテル類：鎖状エーテル (ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等) ; 環状エーテル [テトラヒドロフラン (以下 T H F と略記する。) 、1, 3 - ジオキソラン、1, 4 - ジオキサン等] 。

40

・アミド類：N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド (以下 D M F と略記する。) 、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルプロピオンアミド、ヘキサメチルホスホリルアミド、N - メチルピロリドン等。

・ラクトン類： - ブチロラクトン、 - アセチル - - ブチロラクトン、 - ブチロラクトン、 - パレロラクトン、 - パレロラクトン等。

・ニトリル類：アセトニトリル、アクリロニトリル等。

・カーボネート類：エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等。

50

スルホキシド類：ジメチルスルホキシド、スルホラン、3 - メチルスルホラン、2 , 4 - ジメチルスルホラン等。

・その他有機溶媒：複素環式溶媒（N - メチル - 2 - オキサゾリジノン、3 , 5 - ジメチル - 2 - オキサゾリジノン、1 , 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン等）；芳香族溶媒（トルエン、キシレン等）；パラフィン系溶媒（ノルマルパラフィン、イソパラフィン等）。

これらの中で好ましいものは、電解質の溶解性と反応に対する安定性の観点からアルコール類またはエーテル類であり、特に好ましいものはメチルアルコール、エチルアルコール等の1価のアルコール類や、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1 , 3 - ジオキソラン、1 , 4 - ジオキサン等のエーテル類である。

10

【0062】

溶媒は通常（A）、（A0）、（A1）、（B）、（B1）、（D）、（D1）および（T）を溶解するのに用いられ、その使用量は生成する（T）の重量に対して、通常0.5 ~ 10倍、好ましくは0.5 ~ 3倍である。

【0063】

酸交換反応の温度は特に限定はないが、反応による着色防止の観点から、好ましくは80以下、特に好ましくは50以下である。反応の圧力は特に限定はないが、ガス状成分を取り扱う取り扱いやすさと、安全性の観点から、好ましくは0 ~ 0.5 MPaG、特に好ましくは0.001 ~ 0.2 MPaGである。反応系のpHは反応収率の観点から好ましくは、1 ~ 7であり、特に好ましくは3 ~ 6である。

20

【0064】

酸交換反応では、化学量論的には（B）の炭酸塩および/もしくはアルキル炭酸塩（B1）と（D）または（A）のアニオン基のモル比は、1 : 0.9 ~ 1 : 1.1である。使用した溶媒は酸交換反応後、減圧蒸留等で除去するのが好ましい。

【0065】

上記（i）~（iii）の（T）、（A1）または（A2）を（共）重合する反応は、通常の重合により合成することができ、重合方法としては、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、紫外線照射や熱開始重合等の方法を選択できる。

【0066】

重合開始剤としては、特に限定されないが、ラジカル重合の場合は例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等の過氧化物系開始剤；2, 2 - ビス（4, 4 - ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、1, 1 - ビス（t - ブチルパーオキシ）3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、ジ - t - ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート等の1分子内に2つ以上のパーオキシド基を有する多官能性重合開始剤；ジアリルパーオキシジカーボネート、t - ブチルパーオキシアリルカーボネート等の1分子内に1つ以上のパーオキシド基と1つ以上の重合性不飽和基を有する多官能性重合開始剤等が挙げられる。

30

重合開始剤の使用量は（T）に対して0.01 ~ 5重量%である。

40

【0067】

溶液重合の場合の溶剤としては、特に限定されずトルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0068】

重合温度は通常70 ~ 210、好ましくは75 ~ 200である。重合中の雰囲気は、窒素のような不活性ガスの存在下で行うか、溶剤の蒸気雰囲気下で行い、実質的に無酸素状態で行うことが好ましい。使用した溶媒は重合反応後、減圧蒸留等で除去する。

【0069】

50

重量平均分子量はGPC法により測定する。本発明の(T)は、優れたイオン伝導性を保つために、重量平均分子量が5,000~2,000,000であることが好ましく、特に好ましい範囲は、5,000~20,000である。

【0070】

本発明の高分子電解質は、必要に応じて架橋ポリマーとすることができる。架橋ポリマーとするには、上記製造法(i)において不飽和結合を2つ以上有する架橋剤と(D)とを共重合させるか、放射線照射等の手段が挙げられる。架橋剤としては、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等の両末端ビニルエーテル架橋剤、ジビニルベンゼン等が挙げられる。架橋剤の添加量は、(D)に対して好ましくは0~10モル%、さらに好ましくは0.1~8モル%である。架橋することにより、高分子電解質の強度を強くすることができる。 10

【0071】

本発明の高分子複合電解質は、必要に応じて従来非水電解液に使用されてきた低分子(分子量26~1000)電解質を混合することができる。低分子電解質の混合量は、(T)に対して通常0~50モル%である。低分子電解質としては、たとえば、アルカリ金属塩、第4級アンモニウム塩、アミジニウム塩等があげられる。アルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩があげられる。リチウム塩としては、4フッ化硼酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、リチウムトリストリフルオロメタンスルホニルメチド、酢酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム、安息香酸リチウム、p-トルエンスルホン酸リチウム、硝酸リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、4フェニル硼酸リチウム等が挙げられる。ナトリウム塩としては、過塩素酸ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、4フッ化硼酸ナトリウム、6フッ化リン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、臭化ナトリウム等が挙げられる。カリウム塩としては、ヨウ化カリウム、4フッ化硼酸カリウム、6フッ化リン酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム等が挙げられる。 20

【0072】

また、第4級アンモニウム塩としては、テトラメチルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、トリエチルメチルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、メチルテトラエチルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、テトラプロピルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、テトラブチルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、メチルトリエチルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、テトラエチルアンモニウム/6フッ化リン酸塩、テトラエチルアンモニウム/過塩素酸塩等、もしくはピリジン環、ピロリジン環、モルフォリン環、ピペリジン環、ピペラジン環、ピリミジン環、1,5-ジアザピシクロ[4,3,0]ノネン-5(DBN)、1,8-ジアザピシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(DBU)等の環状または双環状構造を有する第4級アンモニウム塩等があげられる。 30

【0073】

また、アミジニウム塩としては、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム/4フッ化硼酸塩、1,3-ジメチルイミダゾリウム/6フッ化リン酸塩、1,3-ジメチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジニウム/過塩素酸塩等があげられる。 40

【0074】

これらの中で、4フッ化硼酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、トリエチルメチルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム/4フッ化硼酸塩が好ましい。

【0075】

本発明の高分子電解質は、必要により溶媒を含有しても良い。溶媒の量は高分子電解質に対して0~50重量%である。溶媒としては酸交換反応で使用する上記の溶媒を挙げることができる。

これらのうち好ましいのはカーボネート類およびスルホキシド類であり、特に好ましくはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、スルホラン、アセトニトリルである。 50

【0076】

(T)は優れたイオン伝導性を示し、30におけるイオン伝導度が、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ である。

【0077】

本発明の高分子電解質は、高いイオン伝導度を示すため、電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、リチウムイオン電池等の電気化学素子、又は電気化学デバイス用の電解質として好適である。

【0078】

【実施例】

次に本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。 10

【0079】

本発明における高分子電解質の評価に用いた測定法を下記に記載する。

イオン伝導度：密閉型伝導度測定セル、交流インピーダンスメータ（東亜電波工業製、CM-40S）を用い、周波数10kHz、30で測定した。

重量平均分子量：測定試料をTHFに溶解し、GPCにより測定した。

試験フィルムの作成方法：重合物の3.0gをTHF30gに溶解した後、テフロン板上に流延した。この試料をアルゴン気流下、室温で24時間静置して過剰の溶媒を除去した後、さらに24時間減圧乾燥して膜厚さ約30 μm のフィルムを得た。

【0080】

[実施例1] ステンレス製オートクレーブにエチルイミダゾール23g、ジメチルカーボネート32g、メタノール45gを仕込み均一に溶解させた。ついで、150に昇温し、20時間反応させ、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムのメチル炭酸塩のメタノール溶液100gを得た。これに、25におけるpKaが2である $\text{CH}_2 = \text{CHCON}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$ 53gを加え、室温で1時間反応させた。副生した炭酸ガス、メタノールを減圧蒸留で除去し、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムの $\text{CH}_2 = \text{CHCON}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2 - \text{SO}_3^-$ 塩を79g得た。これにエタノール80gを加え、さらに電解質として、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムの BF_4 塩4gを加え、アゾビスイソブチロニトリルを2.4g添加し、60分間、約80に加熱して重合させ、減圧乾燥により溶媒を留去し重合物を得た。得られた高分子 30
アニオンに対応する酸のpKaは2であった。GPCにより測定した重量平均分子量は8700であった。得られた重合物から試験フィルムを得た。該フィルムの30におけるイオン伝導度は $4.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、高いイオン伝導度特性を示した。

【0081】

[実施例2] ステンレス製オートクレーブにエチルイミダゾール23g、ジメチルカーボネート32g、メタノール45gを仕込み均一に溶解させた。ついで、150に昇温し、20時間反応させ、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムのメチル炭酸塩のメタノール溶液100gを得た。これに、25におけるpKaが2である $\text{CH}_2 = \text{CHCON}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2 - \text{OPO}_3\text{H}_2$ 56gを加え、室温で1時間反応させた。副生した炭酸ガス、メタノールを減圧蒸留で除去し、1-メチル-3-エチルイミダゾリ 40
ウムの $\text{CH}_2 = \text{CHCON}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2 - \text{OPO}_3\text{H}^-$ 塩を82g得た。これにエタノール80gを加え、さらに電解質として、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムの BF_4 塩4gを加え、アゾビスイソブチロニトリルを2.4g添加し、60分間、約80に加熱して重合させ、減圧乾燥により溶媒を留去し重合物を得た。得られた高分子アニオンに対応する酸のpKaは2であった。GPCにより測定した重量平均分子量は12000であった。得られた重合物から試験フィルムを得た。該フィルムの30におけるイオン伝導度は $5.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、高いイオン伝導度特性を示した。

【0082】

[実施例3] ステンレス製オートクレーブにエチルイミダゾール23g、ジメチルカーボ 50

ネート 32 g、メタノール 45 g を仕込み均一に溶解させた。ついで、150 に昇温し、20 時間反応させ、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムのメチル炭酸塩のメタノール溶液 100 g を得た。これに、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{CO}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{SO}_2 \text{NH} - \text{SO}_2 \text{CF}_3$ 70 g を加え、室温で 1 時間反応させた。副生した炭酸ガス、メタノールを減圧蒸留で除去し、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムの $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{CO}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{SO}_2 \text{N}^- - \text{SO}_2 \text{CF}_3$ 塩を 96 g 得た。これにエタノール 80 g を加え、さらに電解質として、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムの BF_4 塩 4 g を加え、アゾビスイソブチロニトリルを 2.4 g 添加し、60 分間、約 80 に加熱して重合させ、減圧乾燥により溶媒を留去し重合物を得た。GPC により測定した重量平均分子量は 15000 であった。得られた重合物から試験フィルムを得た。該フィルムの 30 におけるイオン伝導度は $7.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、高いイオン伝導度特性を示した。

10

【0083】

[実施例 4] ステンレス製オートクレーブにエチルイミダゾール 23 g、ジメチルカーボネート 32 g、メタノール 45 g を仕込み均一に溶解させた。ついで、150 に昇温し、20 時間反応させ、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムのメチル炭酸塩のメタノール溶液 100 g を得た。これに、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{SO}_2 \text{NH} - \text{SO}_2 \text{CF}_3$ 61 g を加え、室温で 1 時間反応させた。副生した炭酸ガス、メタノールを減圧蒸留で除去し、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムの $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{SO}_2 \text{N}^- - \text{SO}_2 \text{CF}_3$ 塩を 87 g 得た。これにエタノール 80 g を加え、さらに電解質として、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムの BF_4 塩 4 g を加え、アゾビスイソブチロニトリルを 2.4 g 添加し、60 分間、約 80 に加熱して重合させ、減圧乾燥により溶媒を留去し重合物を得た。GPC により測定した重量平均分子量は 30000 であった。得られた重合物から試験フィルムを得た。該フィルムの 30 におけるイオン伝導度は $2.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ を示した。

20

【0084】

[実施例 5] ステンレス製オートクレーブにイミダゾール 16 g、ジメチルカーボネート 42 g、メタノール 45 g を仕込み均一に溶解させた。ついで、150 に昇温し、40 時間反応させ、1,3-ジメチルイミダゾリウムのメチル炭酸塩のメタノール溶液 100 g を得た。また、25 における pK_a が 2 である $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{pC}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$ を 47 g にエタノール 80 g を加え、さらに電解質として、1,3-ジメチルイミダゾリウムの BF_4 塩 4 g を加え、アゾビスイソブチロニトリルを 2.4 g、ジエチレントリアミンを 0.2 g 添加し、60 分間、約 80 に加熱して重合させ、室温で 1 時間反応させた。これに先程得た 1,3-ジメチルイミダゾリウムのメチル炭酸塩のメタノール溶液 100 g を加え、副生した炭酸ガス、メタノールおよび溶媒を減圧蒸留で除去し、1,3-ジメチルイミダゾリウムの $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{pC}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^-$ 塩の重合物 69 g を得た。GPC により測定した重量平均分子量は 102000 であった。得られた重合物にプロピレンカーボネートを 10 g 含浸させたものから試験フィルムを得た。該フィルムの 30 におけるイオン伝導度は $8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ を示した。

30

【0085】

【比較例 1】

重量平均分子量が 8 万のポリアクリロニトリル 10 g を 100 g の DMF に溶解させた。さらにトリエチルメチルアンモニウムを電解質として、構成単位であるアクリロニトリルに対し、0.5 g 添加した。100 で 60 分間加熱し、均一に溶解させた。減圧下、溶媒である DMF を留去し、重合物を得た。得られた重合物から試験フィルムを得た。該フィルムの 30 におけるイオン伝導度は $6.5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。

40

【0086】

【発明の効果】

本発明の高分子電解質は、30 において $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ の高いイオン伝導度を示す。従って、0 以下でも高分子電解質として使用可能である。上記効果

50

を奏することから、本発明の高分子複合電解質は、電解コンデンサ、電気二重層コンデンサ、リチウムイオン電池等の電気化学素子又は電気化学的デバイス用の電解質として有用である。

 フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 G 9/038	H 0 1 G 9/00	3 0 1 D
// H 0 1 M 10/40	H 0 1 M 10/40	B

F ターム(参考) 4J002 BB201 BC001 BC011 BC021 BC081 BC101 BC111 BC121 BD031 BD101
 BD111 BD131 BD141 BD151 BE011 BE041 BE051 BF011 BF021 BG011
 BG041 BG051 BG061 BG071 BG101 BG131 BH021 BJ001 BK001 BN001
 BP001 BQ001 CC041 CC121 CC161 CC181 CD191 CF031 CF041 CF051
 CF061 CF071 CH021 CH041 CK031 CK041 CK051 CL011 CL031 CL081
 CN011 ER006 ES006 ET006 EU116 EU136 FD110 GQ02 HA05
 5G301 CA30 CD01
 5H029 AJ06 AM07 AM16 HJ02 HJ11 HJ20