

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 65/34 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02106784.8

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100354336C

[22] 申请日 2002.3.8 [21] 申请号 02106784.8

[30] 优先权

[32] 2001.4.9 [33] JP [31] 110523/2001

[73] 专利权人 第一工业制药株式会社

地址 日本京都府

[72] 发明人 西浦圣人 河野通之

[56] 参考文献

JP2-38451 1990.2.7

EP1130671 2001.3.15

EP0559317 1993.9.8

EP1160268 2001.3.15

EP0585072 1994.3.2

审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王杰

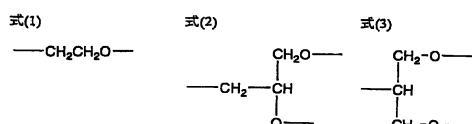
权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

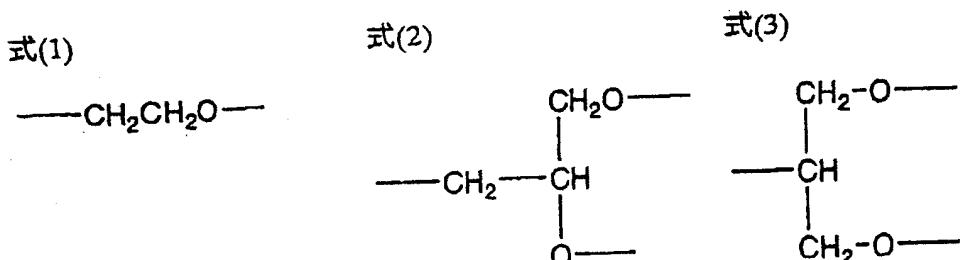
聚醚类高分子化合物、使用其形成的离子导电性高分子组合物和电化学设备

[57] 摘要

本发明的目的是提供可提高室温附近离子导电率的聚醚类高分子和使用它的离子导电性高分子组合物和电化学设备。上述目的是通过使用具有下述特征的聚醚类高分子化合物达到的。该聚醚类高分子化合物特征在于，具有下述式(1)所示结构单元和下述式(2)和/或式(3)所示结构单元，在分子链的各末端具有聚合性官能团和/或非聚合性官能团。



1、聚醚类高分子化合物，其特征在于，具有式(1)所示结构单元以及、式(2)所示结构单元和式(3)所示结构单元中的至少一个，式(1)(2)(3)如下所示，上述聚醚类高分子化合物是通过起始物与至少2,3-环氧基-1-丙醇反应制得，分子链的至少1个的末端结合聚合性官能团，在分子链的其它各末端结合聚合性官能团或非聚合性官能团。



2、权利要求1中记载的聚醚类高分子化合物，其中，上述聚醚类高分子化合物是通过起始物和2,3-环氧-1-丙醇、环氧乙烷反应而制得。

3、权利要求1或2中记载的聚醚类高分子化合物，其中，上述起始物是具有1个以上活性氢残基的化合物或醇盐。

4、权利要求1中记载的聚醚类高分子化合物，其特征在于，前述聚合性官能团是选自(甲基)丙烯酸残基、烯丙基、乙烯基的1种或2种以上，前述非聚合性官能团是选自碳原子数1~6的烷基和含有硼原子的官能团的1种或2种以上。

5、含有1种或2种以上权利要求1中记载的聚醚类高分子化合物的离子导电性高分子组合物。

6、含有1种或2种以上权利要求1中记载的聚醚类高分子化合物和电解质盐的离子导电性高分子组合物。

7、权利要求6中记载的离子导电性高分子组合物，其特征在于，进一步含有非水溶剂。

8、权利要求 5~7 任一项中记载的离子导电性高分子组合物，其特征在于，前述聚醚类高分子化合物是交联的。

9、使用权利要求 5~7 任一项中记载的离子导电性高分子组合物的电化学设备。

10、使用权利要求 8 中记载的离子导电性高分子组合物的电化学设备。

聚醚类高分子化合物、使用其形成的离子
导电性高分子组合物和电化学设备

发明所属技术领域

本发明涉及新的聚醚类高分子化合物、使用其形成的离子导电性高分子组合物和电化学设备。

背景技术

已知直链聚醚例如聚氧化乙烯等，将电解质盐溶解，显示离子导电性，但是由于离子导电性低，不能满足作为离子导电性高分子组合物材料的性能要求。

因此，有人试图通过，例如使用其他方法合成在聚合时可形成侧链的单体，将该单体共聚得到具有侧链的高分子，提高离子导电性。

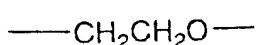
这样具有侧链的聚醚虽然显示比直链聚醚高的离子导电性，但是，在室温附近离子导电率低，因此，提高室温附近的离子导电率成为课题。

本发明基于此，提供了可提高室温附近离子导电率的聚醚类高分子、使用其形成的离子导电性高分子组合物和电化学设备。

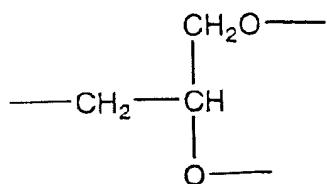
发明的公开

本发明的聚醚类高分子化合物具有下述式(1)所示结构单元和下述式(2)和/或式(3)所示结构单元，在分子链的各末端中具有聚合性官能团和/或非聚合性官能团。

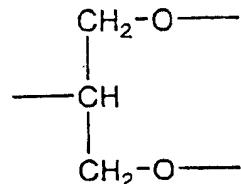
式(1)



式(2)



式(3)



作为前述聚合性官能团，可使用 1 种或 2 种以上选自（甲基）丙烯酸残基，烯丙基，乙烯基的官能团，作为前述非聚合性官能团，可使用 1 种或 2 种以上选自碳原子数 1~6 的烷基和含有硼原子的官能团。

本发明的离子导电性高分子组合物，含有 1 种或 2 种以上上述聚醚类高分子化合物。或者，含有 1 种或 2 种以上上述聚醚类高分子化合物和电解质盐。而且，在该离子导电性高分子组合物中，可进一步含有非水溶剂。

上述本发明的离子导电性高分子组合物含有聚醚类高分子化合物交联的产物。

本发明的电化学设备是使用上述任一种离子导电性高分子组合物形成的。

实施发明的最佳方案

1、聚醚类高分子化合物

本发明的聚醚类高分子化合物是通过，例如使起始物和环氧乙烷、2, 3-环氧-1-丙醇反应，或使作为起始物的乙二醇与 2, 3-环氧-1-丙醇反应得到高分子化合物，在所得高分子化合物的主链和侧链各末端中，导入聚合性官能团和/或非聚合性官能团得到的。

作为起始物质，可使用具有 1 个以上活性氢残基的化合物或醇盐。

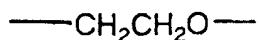
作为具有 1 个以上活性氢残基的化合物的活性氢残基的例子，可列举羟基等，优选具有 1~5 个活性氢残基的物质。作为具有 1 个以上活性氢残基的化合物的具体例，可列举，三甘醇单甲醚，乙二醇，甘油，双甘油，季戊四醇，以及它们的衍生物等。

另外，作为醇盐的具体例子，可列举 CH_3ONa 或 $t\text{-BuOK}$ 以及它们的衍生物等。

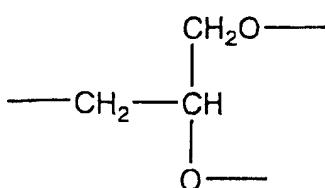
本发明的聚醚类高分子化合物，具有下述式（1）所示结构单元和下述式（2）和/或式（3）所示结构单元。在 1 分子中，式（1）所示结构单元数为 1~22800 个，优选 5~11400 个，更优选 10~5700 个。另外，式（2）或式（3）的结构单元数（这里，含有两者时为合计数），

在同一分子中，为 1~13600 个，优选 5~6800 个，更优选 10~3400 个。

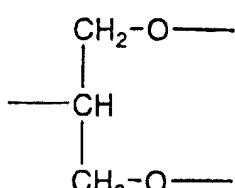
式(1)



式(2)



式(3)

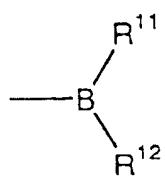


在各分子末端中导入的聚合性官能团，可列举（甲基）丙烯酸残基，烯丙基，乙烯基等，作为非聚合性官能团的例子，可列举烷基或含硼原子的官能团。

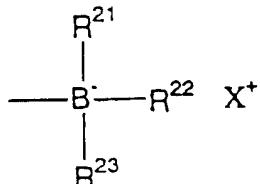
作为上述烷基，优选碳原子数 1~6 的烷基，更优选碳原子数 1~4 的烷基，特别优选甲基。

另外，作为含有硼原子的官能团的例子，可列举下述式(4)或(5)所示的基团。

式(4)



式(5)



式(4)中， R^{11} 、 R^{12} 和式(5)中 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 可相同或不同，各自代表氢原子，卤原子，烷基，烷氧基，芳基，链烯基，炔基，芳烷基，环烷基，氰基，羟基，甲酰基，芳氧基，烷硫基，芳硫基，酰氧基，磺酰氧基，氨基，烷氨基，芳氨基，羧基氨基，氧磺酰氨基，氨基磺酰基，氧羧基氨基，脲基，酰基，氧羧基，氨基甲酰基，磺酰基，亚磺酰基，氧磺酰基，氨基磺酰基，羧酸基，磺酸基，膦酸基，杂环基， $-\text{B}(\text{R}^{\text{a}})(\text{R}^{\text{b}})$ ， $-\text{OB}(\text{R}^{\text{a}})(\text{R}^{\text{b}})$ ，或 $-\text{OSi}(\text{R}^{\text{a}})(\text{R}^{\text{b}})(\text{R}^{\text{c}})$ 。 R^{a} 、 R^{b} 和 R^{c} 分别代表氢原子，卤原子，烷基，烷氧基，芳基，链烯基，炔基，芳烷基，环烷基，氰基，羟基，甲酰基，芳氧基，烷硫基，芳硫

基，酰氨基，磺酰氨基，氨基，烷氨基，芳氨基，羧基氨基，氧磺酰氨基，氨磺酰基，氧羧基氨基，脲基，酰基，氧羧基，氨基甲酰基，磺酰基，亚磺酰基，氧磺酰基，氨磺酰基，羧酸基，磺酸基，膦酸基，杂环基或它们的衍生物。另外，式(4)中，R¹¹、R¹²和式(5)中R²¹、R²²、R²³可以相互结合形成环，该环可具有取代基。另外，各基团可被可取代的基团取代。另外，式(5)中，X⁺表示碱金属离子，优选锂离子。

聚醚类高分子内分子链的各末端，可以都是聚合性官能团，也可以都是非聚合性官能团，或者两者都有。

对于本发明的聚醚类高分子化合物的分子量(M_w)没有特别的限制，通常为500~200万左右，优选1000~150万左右。

2. 离子导电性高分子组合物

本发明的离子导电性高分子组合物含有上述聚醚类高分子化合物和电解质盐，根据需要，可进一步含有非水溶剂。

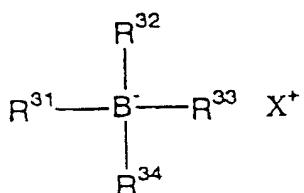
对于电解质盐的种类没有特别的限制，可使用锂盐，铵盐，(C₂H₅)₄PBF₄等𬭸盐，硫酸·高氯酸盐等质子酸盐，含硼原子的盐，离子性液体等。

作为锂盐的具体例子，可列举LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiCl、LiF、LiBr、LiI以及它们的衍生物等。

作为铵盐的具体例子，可列举(CH₃)₄NBF₄、(CH₃)₄NBr、(CH₃)₄NI、(CH₃)₄NCLO₄、(C₂H₅)₄NBF₄等。

作为含硼原子的盐的例子，可列举下式(6)所示的物质。

式(6)



式(6)中，R³¹、R³²、R³³、R³⁴可相同或不同，各自代表氢原子，卤

原子，烷基，烷氧基，芳基，链烯基，炔基，芳烷基，环烷基，氨基，羟基，甲酰基，芳氧基，烷硫基，芳硫基，酰氨基，磺酰氨基，氨基，烷氨基，芳氨基，羧基氨基，氧磺酰氨基，氨磺酰基，氧羧基氨基，脲基，酰基，氧羧基，氨基甲酰基，磺酰基，亚磺酰基，氧磺酰基，氨基磺酰基，羧酸基，磺酸基，膦酸基，杂环基， $-B(R^a)(R^b)$ ， $-O B(R^a)(R^b)$ 或 $-OSi(R^a)(R^b)(R^c)$ 。 R^a 、 R^b 和 R^c 分别代表氢原子，卤原子，烷基，烷氧基，芳基，链烯基，炔基，芳烷基，环烷基，氨基，羟基，甲酰基，芳氧基，烷硫基，芳硫基，酰氨基，磺酰氨基，氨基，烷氨基，芳氨基，羧基氨基，氧磺酰氨基，氨磺酰基，氧羧基氨基，脲基，酰基，氧羧基，氨基甲酰基，磺酰基，亚磺酰基，氧磺酰基，氨基磺酰基，羧酸基，磺酸基，膦酸基，杂环基，或它们的衍生物。另外，式(6)中， R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 可以相互结合形成环，该环可具有取代基。另外，各基团可被可取代的基团取代。 X^+ 表示碱金属离子，优选锂离子。

作为离子性液体的具体例子，可列举吡啶，嘧啶，哒嗪，吡嗪，三嗪，𫫇唑，噻唑，咪唑，吡唑，异𫫇唑，噻二唑，𫫇二唑以及它们被可取代的基团取代的衍生物的4级盐等。

上述电解质盐的浓度，相对于聚醚类高分子化合物 100 重量份，通常在 1~10000 重量份的范围，优选 2~5000 重量份，更优选 5~2000 重量份。

作为非水溶剂，可以使用 1 种或 2 种以上选自碳酸酯类，内酯类，醚类，环丁砜类和二氧杂戊烷类的非质子性溶剂。

在上述非水溶剂中溶解电解质盐形成的非水溶液中电解质盐浓度，通常在 $0.01\text{mol/kg} \sim 10\text{mol/kg}$ 范围内，优选 $0.02\text{mol/kg} \sim 6.0\text{mol/kg}$ 。

另外，上述聚醚类高分子与非水溶液的混合比，通常在 $1/99 \sim 99/1$ (重量比，以下相同) 的范围，优选 $1/99 \sim 50/50$ ，更优选 $1/99 \sim 30/70$ 。

3. 电化学设备

本发明的离子导电性高分子组合物，可适用于各种电化学设备，作

为其例子可列举锂电池，色素增感型太阳能电池，燃料电池，电容器等。

4. 实施例

下面，通过实施例对本发明进行更具体地说明，但本发明并不限于此。

(1) 聚醚类高分子的合成例

[合成例1(化合物1的合成)]

向作为起始物的甘油 1mol 中加入 KOH 9g, 将其放入耐压容器中, 升温至 100℃, 用真空泵减压直至减压度达到 5mmHg 以下后, 升温至 120℃。加入环氧乙烷 20mol 和 2, 3 - 环氧 - 1 - 丙醇 20mol 混合形成的单体混合液, 在 120±5℃ 的温度范围内反应。

反应完成后, 将 23mol 的 t - BuOK 放入耐压容器, 升温至 120℃, 用真空泵减压直至减压度达到 5mmHg 以下, 进行醇化 (alcoholate), 冷却至 80℃。加入 23mol 的甲基氯在 80±5℃ 反应。反应完成后, 用吸附剂除去过剩的酸, 脱水 · 过滤, 得到末端改性的聚醚类高分子化合物。

[合成例2(化合物2的合成)]

向作为起始物的三甘醇 1mol 中加入 KOH 9g, 将其放入耐压容器中, 升温至 100℃, 用真空泵减压直到减压度达到 5mmHg 以下后, 升温至 120℃。加入环氧乙烷 10mol 和 2, 3 - 环氧 - 1 - 丙醇 3mol 混合形成的单体混合液, 在 120±5℃ 的温度范围内反应。

反应完成后, 将 3mol 的 t - BuOK 放入耐压容器, 升温至 120℃, 用真空泵减压直至减压度达到 5mmHg 以下, 进行醇化, 冷却至室温。向其中加入 3mol 的丙烯酰氯, 在室温反应。

另外, 将 2, 2' - 二羟基联苯和甲硼烷 (borane) 以 mol 比 1:1 在二氯甲烷中在冰冷却的同时进行反应, 减压除去二氯甲烷, 合成硼化合物。将该硼化合物 2mol 加入到上述反应系中, 在室温反应。用吸附剂除去过剩的酸, 脱水 · 过滤, 得到末端改性的聚醚类高分子化合物。

[合成例3(化合物3的合成)]

向作为起始物的乙二醇1mol中加入KOH 9g，将其放入耐压容器中，升温至100℃，用真空泵减压直至减压度达到5mmHg以下后，升温至120℃。加入2,3-环氧-1-丙醇10mol，在120±5℃的温度范围内反应。

反应完成后，将12mol的CH₃OLi放入耐压容器，升温至120℃，用真空泵减压直至减压度达到5mmHg以下，进行醇化，冷却至室温。

另外，将1,1,1,3,3-六氟-2-丙醇和甲硼烷以mol比3:1在二氯甲烷中在室温进行反应。将6mol生成物加入到上述反应系中，再加入6mol的丙烯酰氯，在室温反应。用吸附剂精制，脱水·过滤，得到末端改性的聚醚类高分子化合物。

[合成例4(化合物4的合成)]

将作为起始物的CH₃ONa1mmol和脱水甲苯500ml放入耐压容器中，升温至100℃，加入环氧乙烷1mol和2,3-环氧-1-丙醇0.6mol混合形成的单体混合液，在100±5℃的温度范围内反应。

反应完成后，将0.603mol的t-BuOK溶解于10倍量的t-BuOH，放入耐压容器进行醇化，升温至60℃，加入0.603mol的丙烯酰氯，在室温反应。反应完成后，用吸附剂纯化，减压下除去溶剂，得到末端改性的聚醚类高分子化合物。

[合成例5(化合物5的合成)]

向作为起始物的三甘醇单甲醚1mol中加入KOH 9g，将其放入耐压容器中，升温至100℃，用真空泵减压直至减压度达到5mmHg以下后，升温至120℃。加入环氧乙烷30mol和2,3-环氧-1-丙醇50mol混合形成的单体混合液，在120±5℃的温度范围内反应。

反应完成后，将30mol的t-BuOK放入耐压容器，升温至120℃，用真空泵减压直至减压度达到5mmHg以下，进行醇化，冷却至80℃。向其中加入20mol的丁基氯，在80±5℃反应，冷却至室温。

另外，将儿茶酚和甲硼烷以mol比1:1在二氯甲烷中在冰冷却的

同时进行反应，减压除去二氯甲烷，合成硼化合物。将该硼化合物 21mol 加入到上述反应系中，在室温反应。再添加 10mol 的烯丙基氯，在室温反应 2 小时。反应完成后，用吸附剂除去过剩的酸，脱水·过滤，得到末端改性的聚醚类高分子化合物。

[合成例 6（化合物 6 的合成）]

除了使用表 1 中记载的种类·数量的化合物以外，用与化合物 4 的同样方法合成末端改性的聚醚类高分子。

[合成例 7（化合物 7 的合成）]

除了使用表 1 中记载的种类·数量的化合物以外，用与化合物 1 的同样方法合成末端改性的聚醚类高分子。

[合成例 8（化合物 8 的合成）]

除了使用表 1 中记载的种类·数量的化合物以外，用与化合物 1 的同样方法合成末端改性的聚醚类高分子。

[合成例 9（化合物 9 的合成）]

除了使用表 1 中记载的种类·数量的化合物以外，用与化合物 4 的同样方法合成末端改性的聚醚类高分子。

[合成例 10（化合物 10 的合成）]

除了使用表 1 中记载的种类·数量的化合物以外，用与化合物 4 的同样方法合成末端改性的聚醚类高分子。

表 1

	起始物	环氧乙烷 (mol)	2, 3 - 环氧 - 1 - 丙醇 (mol)	醇化试剂 种类 / mol	末端改性用化合物 种类 / mol
化合物 1	甘油	20	20	t-BuOK/23	甲基氯 / 23
化合物 2	三甘醇	10	3	t-BuOK/3	丙烯酰氯 / 3
化合物 3	乙二醇	0	10	CH ₃ OLi/12	2, 2'-联苯二酚合甲硼烷 / 2 三(1, 1, 1, 3, 3-六氟异丙基) 硼酸酯 / 6 丙烯酰氯 / 6
化合物 4	CH ₃ ONa	1	0. 6	t-BuOK/0. 603 (t-BuOH 溶液)	丙烯酰氯 / 0. 603
化合物 5	三甘醇单甲醚	30	50	t-BuOK/30	丁基氯 / 20 烯丙基氯 / 10 儿茶酚合甲硼烷 / 21
化合物 6	t-BuOK	22	6	t-BuOK/6. 001 (t-BuOH 溶液)	丙基氯 / 5 丙烯酰氯 / 1. 001
化合物 7	双甘油	50	30	t-BuOK/34	己基溴 / 32 乙烯基氯 / 2
化合物 8	季戊四醇	100	100	t-BuOK/105	甲基氯 / 75 烯丙基氯 / 30
化合物 9	CH ₃ ONa	10	1	t-BuOK/1. 001 (t-BuOH 溶液)	乙基氯 / 0. 2 烯丙基氯 / 0. 801
化合物 10	t-BuOK	2	13	t-BuOK/13. 001 (t-BuOH 溶液)	甲基氯 / 12. 001 乙烯基氯 / 1

(2) 离子导电性高分子组合物的配制和评价

本发明的聚醚类高分子化合物，可在利用离子导电性特性的各种用途的电化学设备中使用，在下面的实施例和比较例中，评价使用该聚醚类高分子化合物的离子导电性高分子组合物的离子导电性，作为电解质盐使用锂盐。

离子导电性高分子组合物的离子导电性是通过下述方法进行评价的。将各种离子导电性高分子组合物做成厚度 500 μm 的薄膜，打成 13 ϕ 的孔，用打成 13 ϕ 的锂金属 2 枚将其夹住，通过复素阻抗法在 20℃ 测定离子导电性高分子组合物的阻抗值，从其阻抗值求出离子导电率。

[实施例 1]

在 40℃，将 2g 化合物 1 和 8g 化合物 2、2g 的 LiI、0.1g 的 AIBN 溶解于乙腈 1g 中，浇注到玻璃板之间后，在 80℃ 真空干燥 24 小时，得到厚度 500 μm 的离子导电性高分子组合物。

[实施例 2~4]

除了分别使用表 2 中所示化合物、盐的种类和数量以外，与实施例 1 同样操作，得到离子导电性高分子组合物。

[实施例 5]

将 1g 化合物 4、2.7g 的 Li [(CF₃SO₂)₂N]、9g 的 γ - 丁内酯、0.1g 的 AIBN 混合溶解，浇注到玻璃板之间后，在氩气氛围下，80℃ 放置 2 小时，得到厚度 500 μm 的离子导电性高分子组合物。

[实施例 6~8]

除了分别使用表 2 中所示化合物、盐、非水溶剂的种类和数量以外，与实施例 5 同样操作，得到离子导电性高分子组合物。

[比较例 1]

除了使用表 2 中所示化合物、盐的种类和数量以外，与实施例 1 同样操作，得到离子导电性高分子组合物。

[比较例 2]

除了使用表 2 中所示化合物、盐、非水溶剂的种类和数量以外，与实施例 5 同样操作，得到离子导电性高分子组合物。

上述各实施例和比较例中，化合物、盐、非水溶剂的种类和数量以及离子导电率如表 2 所示。

表 2

	化合物 种类 / 使用量	电解质 种类 / 使用量	非水溶剂 种类 / 使用量	离子导电率 (S/cm)
实施例 1	化合物 1 / 2g + 化合物 2 / 8g	LiI / 2g	-	1×10^{-4}
实施例 2	化合物 3 / 5g + 化合物 6 / 5g	LiBF ₄ / 0.5g	-	3×10^{-4}
实施例 3	化合物 5 / 10g	LiPF ₄ / 3g	-	2×10^{-4}
实施例 4	化合物 8 / 10g	LiClO ₄ / 1g	-	1×10^{-4}
实施例 5	化合物 4 / 1g	Li [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] / 2.7g	GBL / 9g	3.0×10^{-3}
实施例 6	化合物 7 / 1g	LiBF ₄ / 0.5g	EC / 2g + GBL / 6g	1.7×10^{-3}
实施例 7	化合物 9 / 1g	LiPF ₄ / 3g	EC / 2g + GBL / 5g + DEC / 1g	2.5×10^{-3}
实施例 8	化合物 10 / 1g	LiClO ₄ / 1g	PC / 3g + GBL / 3g	2.0×10^{-3}
比较例 1	分子量 15 万的 PEO / 10g	Li [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] / 3g	-	9×10^{-7}
比较例 2	分子量 15 万的 PEO / 1g	LiBF ₄ / 1g	GBL / 9g	不可测定

另外，表2中非水溶剂的缩写符号表示以下物质：

GBL: γ -丁内酯，EC: 碳酸亚乙酯，DEC: 碳酸二乙酯，PC: 碳酸亚丙酯

产业上的可利用性

使用本发明的聚醚类高分子的离子导电性高分子组合物，即使在室温也可显示高的离子导电性，可适用于各种使用离子导电性高分子组合物的电化学设备。