

(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2015-227438

(P2015-227438A)

(43) 公開日 平成27年12月17日(2015.12.17)

| (51) Int.Cl. | | | F I | テーマコード (参考) |
|--------------|---------------|------------------|-------------|-------------|
| CO8F | 20/26 | (2006.01) | CO8F 20/26 | 4J015 |
| CO8F | 4/00 | (2006.01) | CO8F 4/00 | 4J100 |
| HO1M | 4/60 | (2006.01) | HO1M 4/60 | 5H029 |
| HO1M | 4/38 | (2006.01) | HO1M 4/38 | Z 5H050 |
| HO1M | 10/054 | (2010.01) | HO1M 10/054 | |

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2015-37714 (P2015-37714)
 (22) 出願日 平成27年2月27日 (2015.2.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-95144 (P2014-95144)
 (32) 優先日 平成26年5月2日 (2014.5.2)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 304020177
 国立大学法人山口大学
 山口県山口市吉田1677-1
 (74) 代理人 100107984
 弁理士 廣田 雅紀
 (74) 代理人 100102255
 弁理士 小澤 誠次
 (74) 代理人 100096482
 弁理士 東海 裕作
 (74) 代理人 100188352
 弁理士 松田 一弘
 (74) 代理人 100131093
 弁理士 堀内 真
 (74) 代理人 100150902
 弁理士 山内 正子

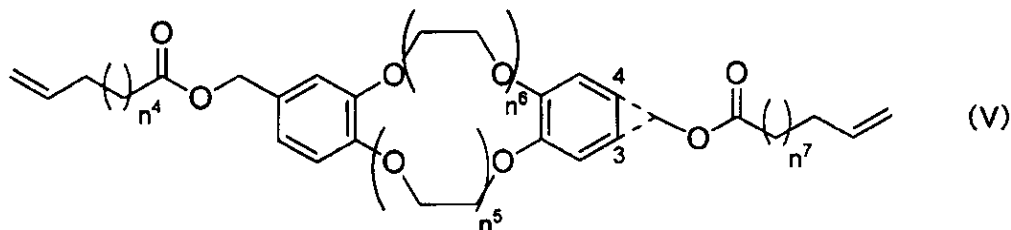
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含硫黄ポリマー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 弾性や溶解性のある新規有機硫黄材料を得るために、硫黄含有量の高い優れた有機溶媒への溶解性及び均一性を有する含硫黄ポリマーの提供。

【解決手段】



(式中、 n_1 及び n_3 は、それぞれ独立して、0 ~ 19 のいずれかの整数であり、 n_2 は、1 ~ 10 のいずれかの整数である。) で表されるジアリル化合物と、分子状硫黄 (S_8) とを混合して加熱することにより得られる含硫黄ポリマー。

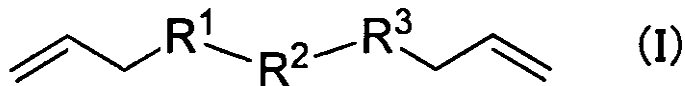
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)

【化 1】

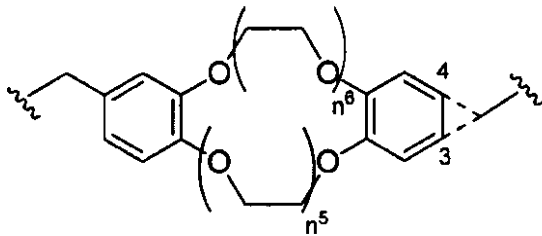


[式中、 R^1 及び R^3 は、それぞれ独立して、

-COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, 又は -O- で表される連結基、置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、並びに、連結基として -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, 及び -O- からなる群より選ばれるいずれか一つ又は二つを有する置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 1 ~ 19 のアルキレン基、からなる群より選ばれるいずれか一つを表し、

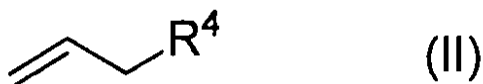
R^2 は、置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 20 のアルキレン基、主鎖中に -O- を 1 以上有する置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 20 のアルキレン基、置換又は非置換の芳香族基、置換又は非置換の炭素数 3 ~ 7 のシクロアルキレン基、及び次式

【化 2】



(式中、 n^5 及び n^6 は、それぞれ独立して、1 ~ 4 のいずれかの整数であり、破線の結合はベンゼン環の 3 位又は 4 位に結合することを表す) で表される基からなる群より選ばれるいずれか一つを表す] で表されるジアリル化合物又は式 (II)

【化 3】



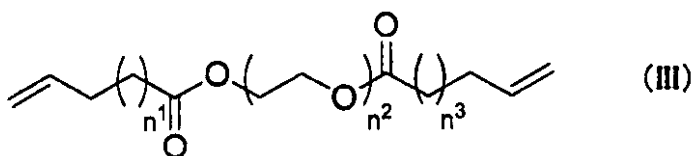
(式中、 R^4 は、置換又は非置換の直鎖又は分枝の炭素数 5 ~ 20 のアルキル基を表す) で表されるモノアリル化合物と、

分子状硫黄 (S_8) とを混合して加熱することにより得られる、含硫黄ポリマー。

【請求項 2】

式 (I) で表されるジアリル化合物が、以下の式 (III)

【化 4】



(式中、 n^1 及び n^3 は、それぞれ独立して、0 ~ 19 のいずれかの整数であり、

10

20

30

40

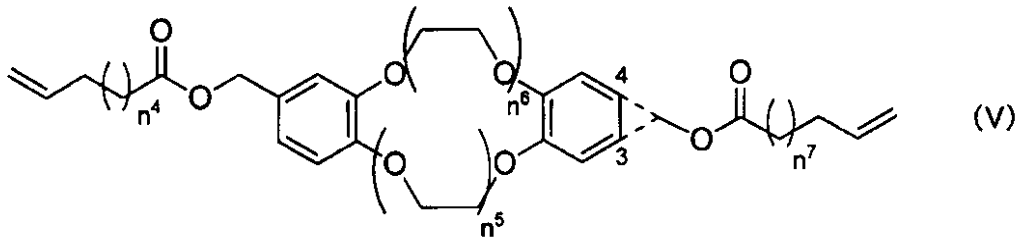
50

n^2 は、1 ~ 10 のいずれかの整数である。) で表される化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の含硫黄ポリマー。

【請求項 3】

式 (I) で表されるジアリル化合物が、以下の式 (V)

【化 5】



10

(式中、 n^4 及び n^7 は、それぞれ独立して、0 ~ 19 のいずれかの整数であり、 n^5 及び n^6 は、それぞれ独立して、1 ~ 4 のいずれかの整数であり、破線の結合はベンゼン環の 3 位又は 4 位に結合することを表す) で表される化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の含硫黄ポリマー。

【請求項 4】

加熱が、155 ~ 170 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の含硫黄ポリマー。

20

【請求項 5】

硫黄と式 (I) 又は式 (II) で表される化合物とのモル比が 1 : 0.01 ~ 1 : 100 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の含硫黄ポリマー。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の含硫黄ポリマーを含有する電池材料。

【請求項 7】

一次電池又は多価カチオン電池を含む二次電池の正極に使用されることを特徴とする、請求項 6 に記載の電池材料。

【請求項 8】

二次電池の負極が、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、及びナトリウムから選ばれるいずれか一つであることを特徴とする、請求項 7 に記載の電池材料。

30

【請求項 9】

二次電池がマグネシウム二次電池であることを特徴とする、請求項 7 に記載の電池材料

【請求項 10】

請求項 9 に記載の電池材料を含むことを特徴とする、マグネシウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体硫黄 (S_8) とアリル化合物とを反応させた新規ネットワークポリマーである含硫黄ポリマーに関し、また、前記含硫黄ポリマーを含有するエラストマー、さらに前記含硫黄ポリマーを含有する電池材料に関する。

40

【背景技術】

【0002】

石油精製時に回収される余剰な硫黄の用途としては硫酸等の工業薬品やゴム等の添加剤や肥料等その用途は多岐に渡る。しかし、これらの用途では硫黄を主成分に用いないため、硫黄の消費量は生産量に追いついておらず、余剰の硫黄の保管のために多額の経費がかかることが問題となっている。そのため、ここ 10 年間で固体硫黄 S_8 の用途拡大を図るために化学的修飾による物性変化についての技術がいくつか報告されている。

【0003】

50

特許文献 1 には、電池材料として利用するために、ポリアクリロニトリルと固体硫黄を反応させて、硫黄変性ポリアクリロニトリルを製造する方法が記載されている。しかし、前記硫黄変性ポリアクリロニトリルの製造方法では、有害な硫化水素ガスが発生すること、また、原料のポリアクリロニトリルの品質により、製造される硫黄変性ポリアクリロニトリルの品質が大きく異なるという問題点を有している。

【0004】

特許文献 2 には、二次電池材料として利用するための、ポリイソブレンと固体硫黄のラジカル重合によって硫黄含有量の多い有機硫黄ポリマーの合成が報告されている。しかし、前記有機硫黄ポリマーの製造方法においても、有害な硫化水素ガスが発生すること、ポリイソブレンに対して過剰量の硫黄を用いる必要があり、有機硫黄ポリマーの合成後に残存する過剰量の硫黄を除去する必要があるという問題点を有している。

10

【0005】

特許文献 3 には、二次電池材料の正極材料として利用するための、ヘキサクロロブタジエン等のハロゲン化不飽和炭化水素と硫黄との反応からなるポリ硫化カーボン及びその製造方法が記載されている。しかし、前記製造方法では、硫黄を硫化ナトリウム等のアルカリ金属の硫化物と反応させる必要がある他、ポリ硫化カーボンの製造には、多段階のステップが必要という問題点がある。また、前記ポリ硫化カーボンは有機溶媒への溶解性がなく又は非常に小さく、材料のハンドリングに関して、課題を残している。

【0006】

また、建築材料や舗装材料としての利用のために、エチリデンノルボルネン等の二重結合と固体硫黄のラジカル重合によって硫黄含有量の多い有機硫黄ポリマーの合成が特許文献 4 に報告されている。しかしながら、これら二重結合を有する修飾剤の構造は限定されており物性の多様化を図ることができていない。また、有機溶媒に対する溶解性も乏しいため、材料のハンドリングに関して、課題を残している。

20

【0007】

さらに、非特許文献 1 には、1,3-ジイソプロピルベンゼンや -メチルスチレン等の活性ビニル化合物と硫黄(S₈)との共重合体が記載されている。しかしながら、この活性ビニル化合物はラジカル重合性が非常に高いため硫黄との反応以外にも自己重合も起こしてしまい、前記共重合体は均一性を損なっている。また、少量の活性ビニル化合物を用いた場合、前記共重合体の有機溶媒に対する溶解性を付与することができていない。

30

【0008】

特許文献 5 には、非特許文献 1 の著者と同じグループによる特許文献であり、硫黄と 1 又は 2 以上のエチレン系の不飽和モノマー、エポキシドモノマー、若しくはチランモノマー、又はそれらの組み合わせとの共重合体が記載されている。前記共重合体は、電気化学セルや光学材料として利用可能であることが記載されている。しかし、エチレン系の不飽和モノマーはラジカル重合性が非常に高いため硫黄との反応以外にも自己重合も起こしてしまい、前記共重合体は均一性を損なっている。また、エポキシドモノマー又はチランモノマーは反応の際に重合後は不要となる塩化テトラフェニルホスフィン等のオニウム塩を用いる必要があるという問題を有する。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献 1】WO 2010/044437 号公報

【特許文献 2】特開 2012-150933 号公報

【特許文献 3】特開 2003-123758 号公報

【特許文献 4】WO 2007/055351 号公報

【特許文献 5】WO 2013/023216 号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献 1】Nature Chemistry, Vol. 5, p. 518 - 524

50

(2013).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、弾性や溶解性のある新規有機硫黄材料を得るために、硫黄含有量の高い、有機溶媒への優れた溶解性及び均一性を有する新規含硫黄ポリマーを得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、アリル基を有するモノマーと硫黄(S₈)とをラジカル反応することで得られる高い均一性を有するネットワークポリマーが、有機溶媒に対して優れた溶解性をもち、また優れた弾性を併せ持つことを見出し、本発明を完成するに至った。

10

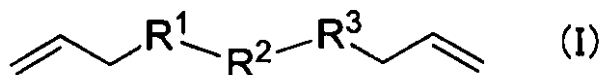
【0013】

すなわち、本発明は

(1)式(I)

【0014】

【化1】



20

【0015】

[式(I)中、R¹及びR³は、それぞれ独立して、

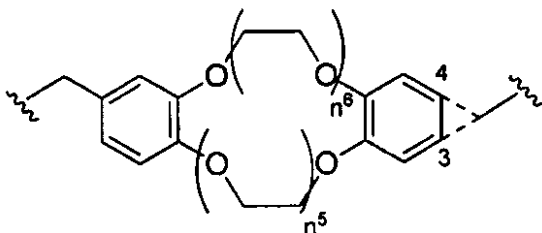
-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、又は-O-で表される連結基、置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数1~20のアルキレン基、並びに、連結基として-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、及び-O-からなる群より選ばれるいずれか一つ又は二つを有する置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数1~

30

19のアルキレン基、からなる群より選ばれるいずれか一つを表し、R²は、置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数2~20のアルキレン基、主鎖中に-O-を1以上有する置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数2~20のアルキレン基、置換又は非置換の芳香族基、置換又は非置換の炭素数3~7のシクロアルキレン基、及び次式

【0016】

【化2】



40

【0017】

(式中、n⁵及びn⁶は、それぞれ独立して、1~4のいずれかの整数であり、破線の結合はベンゼン環の3位又は4位に結合することを表す)で表される基からなる群より選ばれるいずれか一つを表す]で表されるジアリル化合物又は式(II)

50

【 0 0 1 8 】

【 化 3 】



【 0 0 1 9 】

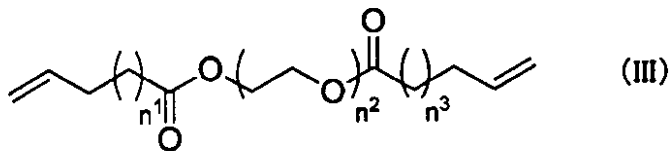
(式中、 R^4 は、置換又は非置換の直鎖又は分枝の炭素数 5 ~ 20 のアルキル基を表す) で表されるモノアリル化合物と、

分子状硫黄 (S_8) とを混合して加熱することにより得られる含硫黄ポリマーや、

(2) 式 (I) で表されるジアリル化合物が、以下の式 (III)

【 0 0 2 0 】

【 化 4 】



【 0 0 2 1 】

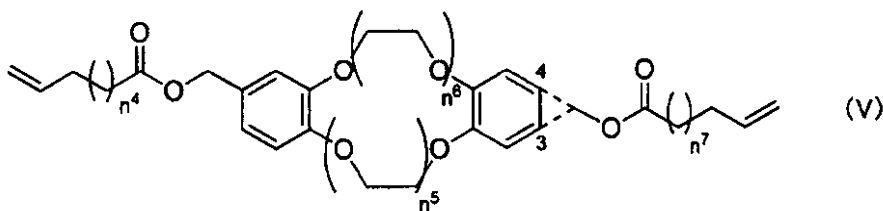
(式中、 n^1 及び n^3 は、それぞれ独立して、0 ~ 19 のいずれかの整数であり、 n^2 は、1 ~ 10 のいずれかの整数である。) で表される化合物であることを特徴とする

、上記 (1) に記載の含硫黄ポリマーや、

(3) 式 (I) で表されるジアリル化合物が、以下の式 (V)

【 0 0 2 2 】

【 化 5 】



【 0 0 2 3 】

(式中、 n^4 及び n^7 は、それぞれ独立して、0 ~ 19 のいずれかの整数であり、 n^5 及び n^6 は、それぞれ独立して、1 ~ 4 のいずれかの整数であり、

破線の結合はベンゼン環の 3 位又は 4 位に結合することを表す) で表される化合物であることを特徴とする、上記 (1) に記載の含硫黄ポリマーや、

(4) 加熱が、155 ~ 170 であることを特徴とする、上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の含硫黄ポリマーや、

(5) 硫黄と式 (I) 又は式 (II) で表される化合物とのモル比が 1 : 0.01 ~ 1 : 100 であることを特徴とする、上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の含硫黄ポリマーに関する。

【 0 0 2 4 】

さらに本発明は、

(6) 上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の含硫黄ポリマーを含有する電池材料や、

(7) 一次電池又は多価カチオン電池を含む二次電池の正極に使用されることを特徴とする、上記 (6) に記載の電池材料や、

(8) 二次電池の負極が、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、及びナトリウムから選ばれるいずれか一つであることを特徴とする、上記 (7) に記載の電池材料や

10

20

30

40

50

(9) 二次電池がマグネシウム二次電池であることを特徴とする、上記(7)に記載の電池材料や、

(10) 上記(9)に記載の電池材料を含むことを特徴とする、マグネシウム二次電池に関する。

【発明の効果】

【0025】

本発明の新規含硫黄ポリマーは、有機溶媒に対して優れた溶解性を有することで、従来の有機硫黄ポリマーに比べ、硫黄(S₈)と修飾剤を均一かつ自由な配合比で混練できるため、加工が容易となった。その結果、本発明の含硫黄ポリマーと導電助剤等を均一に混練した電極材料を調製し、反応サイクルを多く重ねてもポリスルフィドイオン(硫黄成分)の溶出を抑えることができることが、電気化学的評価より明らかとなった。また、本発明の含硫黄ポリマーは、高い弾性を有していたため、建築や自動車産業のエラストマーやゴム材料として利用できる。さらに、本発明の含硫黄ポリマーはマグネシウム二次電池の正極材料として優れており、マグネシウム二次電池に使用できる。

10

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】製造例1の含硫黄ポリマーの重クロロホルム中での¹H-NMRスペクトルを表す図である。

【図2】製造例1の含硫黄ポリマーの重クロロホルム中での¹³C-NMRスペクトルを表す図である。

20

【図3】製造例1の含硫黄ポリマーのDSCによる測定結果を表す図である。

【図4】製造例1の含硫黄ポリマーのSEM-EDSによる測定結果を表す図である。

【図5】実施例2で製造した電極材料のサイクリックボルタンメトリー(CV)による測定結果を表す図である。

【図6】実施例4で作製したマグネシウム二次電池の構造を表す図である。

【図7】実施例4で作製したマグネシウム二次電池の充放電測定の結果を表す図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

本発明の含硫黄ポリマーは、ジアリル化合物又はモノアリル化合物と分子状硫黄(S₈)とを混合して加熱することにより得られるネットワークポリマーであり、前記ジアリル化合物又はモノアリル化合物としては、下記式(I)又は(II)で表される化合物(以下、化合物(I)又は(II)という。他の式番号の化合物についても同様である)であれば特に制限されない。

30

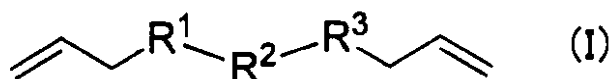
【0028】

(ジアリル化合物)

前記、ジアリル化合物としては、以下の式(I)で表される化合物：

【0029】

【化6】



40

【0030】

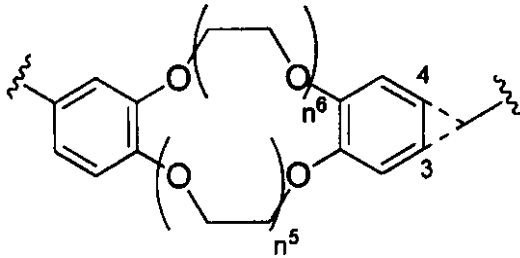
[式(I)中、R¹及びR³は、それぞれ独立して、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、又は-O-で表される連結基、置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数1~20のアルキレン基、並びに、連結基として-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、及び-O-からなる群より選ばれるいずれか一つ又は二つを有する置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数1~19のアルキレン基、からなる群より選ばれるいずれか一つを表し、

50

R² は、置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 20 のアルキレン基、主鎖中に - O - を 1 以上有する置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 20 のアルキレン基、置換又は非置換の芳香族基、置換又は非置換の炭素数 3 ~ 7 のシクロアルキレン基、及び次式

【0031】

【化7】



10

【0032】

(式中、n⁵ 及び n⁶ は、それぞれ独立して、1 ~ 4 のいずれかの整数であり、破線の結合はベンゼン環の 3 位又は 4 位に結合することを表す) で表される基からなる群より選ばれるいずれか一つを表す] である。

20

【0033】

上記式 (I) において、R¹ 及び R³ は、それぞれ独立して、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、又は -O- で表される連結基、置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、並びに、連結基として -COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、及び -O- からなる群より選ばれるいずれか一つ又は二つを有する置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 1 ~ 19 のアルキレン基からなる群より選ばれる。

【0034】

前記、「置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基」の「直鎖又は分枝の炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基」は、二価の飽和の炭素数 1 ~ 20 の炭素鎖であり、具体的にはメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、トリデシレン、テトラデシレン、ペンタデシレン、ヘキサデシレン、ヘプタデシレン、オクタデシレン、ノナデシレン、イコシレン等を挙げることができる。

30

【0035】

前記エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、トリデシレン、テトラデシレン、ペンタデシレン、ヘキサデシレン、ヘプタデシレン、オクタデシレン、ノナデシレン、イコシレンは、その全ての構造異性体を含む。

【0036】

前記、「置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基」の置換基としては、水酸基、フッ素原子、下記に示す芳香族基、ジアルキルアミノ基、アルキルオキシカルボニル基、アルコキシ基、含窒素ヘテロ環基等を挙げることができる。

40

【0037】

前記、ジアルキルアミノ基、アルキルオキシカルボニル基、及びアルコキシ基におけるアルキルは、直鎖又は分枝の炭素数 1 ~ 4 のアルキルであり、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、イソブチルである。

【0038】

前記、含窒素ヘテロ環基は、具体的には、ピロリジン、ピラゾリジン、イミダゾリジン

50

、オキサゾリジン、イソオキサゾリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、チオモルホリン等である。

【0039】

前記、「連結基として -COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、及び -O- からなる群より選ばれるいずれか一つ又は二つを有する置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 1 ~ 19 のアルキレン基」の「連結基として -COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、及び -O- からなる群より選ばれるいずれか一つ又は二つを有する直鎖又は分枝の炭素数 1 ~ 19 のアルキレン基」とは、前記直鎖又は分枝の炭素数 1 ~ 19 のアルキレン基が、エステル結合、アミド結合及び/又はエーテル結合を介してアリル基及び R² と結合する基であり、具体的にはアリル基及び R² との関係において、

アリル基 - アルキレン基 - COO - R²、アリル基 - アルキレン基 - OCO - R²、アリル基 - アルキレン基 - CONH - R²、アリル基 - アルキレン基 - NHCO - R²、アリル基 - アルキレン基 - O - R²、アリル基 - COO - アルキレン基 - R²、アリル基 - COO - アルキレン基 - COO - R²、アリル基 - COO - アルキレン基 - OCO - R²、アリル基 - COO - アルキレン基 - CONH - R²、アリル基 - COO - アルキレン基 - NHCO - R²、アリル基 - COO - アルキレン基 - O - R²、アリル基 - OCO - アルキレン基 - R²、アリル基 - OCO - アルキレン基 - COO - R²、アリル基 - OCO - アルキレン基 - CONH - R²、アリル基 - OCO - アルキレン基 - NHCO - R²、アリル基 - OCO - アルキレン基 - O - R²、アリル基 - CONH - アルキレン基 - R²、アリル基 - CONH - アルキレン基 - COO - R²、アリル基 - CONH - アルキレン基 - OCO - R²、アリル基 - CONH - アルキレン基 - CONH - R²、アリル基 - CONH - アルキレン基 - NHCO - R²、アリル基 - OCO - アルキレン基 - O - R²、アリル基 - NHCO - アルキレン基 - R²、アリル基 - NHCO - アルキレン基 - COO - R²、アリル基 - NHCO - アルキレン基 - OCO - R²、アリル基 - NHCO - アルキレン基 - NHCO - R²、アリル基 - NHCO - アルキレン基 - O - R²、アリル基 - O - アルキレン基 - R²、アリル基 - O - アルキレン基 - COO - R²、アリル基 - O - アルキレン基 - CONH - R²、アリル基 - O - アルキレン基 - NHCO - R²、アリル基 - O - アルキレン基 - OCO - R²、及びアリル基 - O - アルキレン基 - O - R² で表される。

このとき、酸素原子が結合しているアルキレン基の炭素原子には、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、含窒素ヘテロ環基等ヘテロ原子で置換する置換基が存在しないことが好ましい。

【0040】

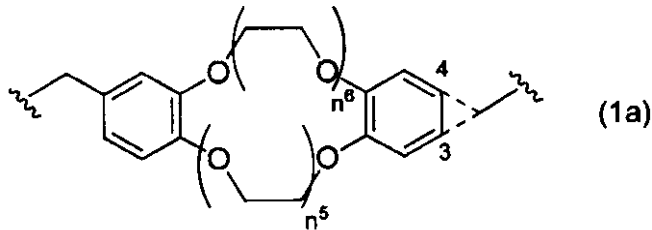
前記、「連結基として -COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、及び -O- からなる群より選ばれるいずれか一つ又は二つを有する置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 1 ~ 19 のアルキレン基」の置換基としては、前記「置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基」の置換基と同様の置換基が挙げられる。

【0041】

前記 R¹ 及び R³ としては、前述のいかなる基であっても構わないが、好ましくは、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、-COO-ヘキシレン、-COO-ヘプチレン、-COO-オクチレン、-O-ヘキシレン、-O-ヘプチレン、-O-オクチレン、-OCO-ヘキシレン、-OCO-ヘプチレン、及び -OCO-オクチレンであり、より好ましくは -COO-ヘキシレン、-COO-ヘプチレン、-COO-オクチレン、-OCO-ヘキシレン、-OCO-ヘプチレン、及び -OCO-オクチレンであり、さらに好ましくは -OCO-ヘキシレン、-OCO-ヘプチレン、及び -OCO-オクチレンであり、最も好ましくは、アリル基及び R² との関係において、アリル基 - ヘキシレン - COO - R²、アリル基 - ヘプチレン - COO - R²、及びアリル基 - オクチレン - COO - R² である。

【 0 0 4 2 】

上記式 (I) において、 R^2 は、置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン基、主鎖中に - O - を 1 以上有する置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン基、置換又は非置換の芳香族基、置換又は非置換の炭素数 3 ~ 7 のシクロアルキレン基、及び以下の式 1 a で表される環状エーテル部位、
【化 8】



10

【 0 0 4 3 】

[式中、 n^5 及び n^6 は、それぞれ独立して、1 ~ 4 のいずれかの整数であり、破線の結合はベンゼン環の 3 位又は 4 位に結合することを表す] で表される基からなる群より選ばれる。

【 0 0 4 4 】

前記、「置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン基」としては、 R^1 及び R^3 に示した置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 1 ~ 2 0 のアルキレン基と同様のものを挙げることができる。

20

【 0 0 4 5 】

「置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン基」の置換基としては、前記「置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 1 ~ 2 0 のアルキレン基」の置換基と同様である。

【 0 0 4 6 】

前記、「主鎖中に - O - を 1 以上有する置換又は非置換の直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン基」としては、

30

- (O - 直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン) m_1 - 、
- (O - 直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン) m_1 - O - 、及び
- 直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン - (O - 直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン) m_2 -

として表される (ポリ) エーテル基である。

前記 m_1 は 1 ~ 1 0 のいずれかの整数、前記 m_2 は 1 ~ 9 のいずれかの整数であり、かつ、 m_1 及び m_2 は前記 - O - を 1 以上有する置換又は非置換の直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン基の主鎖の総炭素数が 2 ~ 2 0 となるように定められる。

【 0 0 4 7 】

前記、- (O - 直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン) m_1 - 、- (O - 直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン) m_1 - O - 、及び - 直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン - (O - 直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン) m_2 - は、 R^1 及び R^3 との関係において、

40

- R^1 - (O - 直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン) m_1 - R^3 、
- R^1 - (直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン - O) m_1 - R^3 、
- R^1 - (O - 直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン) m_1 - O - R^3 、
- R^1 - 直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン - (O - 直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン) m_2 - R^3 、
- R^1 - (直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン - O) m_2 - 直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 2 0 のアルキレン - R^3 等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

50

前記「主鎖中に - O - を 1 以上有する置換又は非置換の直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 20 のアルキレン基」の「主鎖中に - O - を 1 以上有する直鎖又は分枝の炭素数 2 ~ 20 のアルキレン基」としては、具体的には

- O - エチレン - 、 - O - エチレン - O - 、 - O - エチレン - O - エチレン - 、 - O - エチレン - O - エチレン - O - 、 - エチレン - O - エチレン - 、 - O - エチレン - O - プロピレン - 、 - O - エチレン - O - プロピレン - O - 、 - エチレン - O - プロピレン - 、 - O - エチレン - O - ブチレン - 、 - O - エチレン - O - ブチレン - O - 、 - エチレン - O - ブチレン - 、 - O - エチレン - O - ペンチレン - 、 - O - エチレン - O - ペンチレン - O - 、 - エチレン - O - ペンチレン - 、 - O - エチレン - O - ヘキシレン - 、 - O - エチレン - O - ヘキシレン - O - 、 - エチレン - O - ヘキシレン - 、 - O - エチレン - O - ヘ
10
プチレン - 、 - O - エチレン - O - ヘプチレン - O - 、 - エチレン - O - ヘプチレン - 、
- O - エチレン - O - オクチレン - 、 - O - エチレン - O - オクチレン - O - 、 - エチレン
- O - オクチレン - 、 - O - エチレン - O - ノニレン - 、 - O - エチレン - O - ノニレン
- O - 、 - エチレン - O - ノニレン - 、 - O - エチレン - O - デシレン - 、 - O - エチ
レン - O - デシレン - O - 、 - エチレン - O - デシレン - 、 - O - エチレン - O - エチレン
- O - エチレン - 、 - O - エチレン - O - エチレン - O - エチレン - O - 、 - エチレン
- O - エチレン - O - エチレン - 、 - O - エチレン - O - プロピレン - O - エチレン - 、
- O - エチレン - O - プロピレン - O - エチレン - O - 、 - エチレン - O - プロピレン -
O - エチレン - 、 - O - エチレン - O - プロピレン - O - プロピレン - 、 - O - エチレン
- O - プロピレン - O - プロピレン - O - 、 - エチレン - O - プロピレン - O - プロピレン
20
- O - ブチレン - 、 - O - エチレン - O - プロピレン - O - ブチレン - O - 、 - O - エチ
レン - O - プロピレン - O - ペンチレン - 、 - O - エチレン - O - プロピレン - O - ペン
チレン - O - 、 - エチレン - O - プロピレン - O - ペンチレン - 、 - O - エチレン - O -
プロピレン - O - ヘキシレン - 、 - O - エチレン - O - プロピレン - O - ヘキシレン - O
- 、 - エチレン - O - プロピレン - O - ヘキシレン - 、 - O - エチレン - O - プロピレン
- O - ヘプチレン - 、 - O - エチレン - O - プロピレン - O - ヘプチレン - O - 、 - エチ
レン - O - プロピレン - O - ヘプチレン - 、 - O - エチレン - O - ブチレン - O - エチレン
- 、 - O - エチレン - O - ブチレン - O - エチレン - O - 、 - エチレン - O - ブチレン
- O - エチレン - 、 - O - エチレン - O - ペンチレン - O - エチレン - 、 - O - エチレン
30
- O - ペンチレン - O - エチレン - O - 、 - エチレン - O - ペンチレン - O - エチレン -
、 - O - エチレン - O - ブチレン - O - プロピレン - 、 - O - エチレン - O - ブチレン -
O - プロピレン - O - 、 - エチレン - O - ブチレン - O - プロピレン - 、 - O - エチレン
- O - ブチレン - O - ブチレン - 、 - O - エチレン - O - ブチレン - O - ブチレン - O -
、 - エチレン - O - ブチレン - O - ブチレン - 、 - O - エチレン - O - ブチレン - O - ペ
ンチレン - 、 - O - エチレン - O - ブチレン - O - ペンチレン - O - 、 - エチレン - O -
ブチレン - O - ペンチレン - 、 - O - エチレン - O - ブチレン - O - ヘキシレン - 、 - O
- エチレン - O - ブチレン - O - ヘキシレン - O - 、 - エチレン - O - ブチレン - O - ヘ
キシレン - 、 - O - エチレン - O - ペンチレン - O - エチレン - 、 - O - エチレン - O -
ペンチレン - O - エチレン - O - 、 - エチレン - O - ペンチレン - O - エチレン - 、 - O
40
- エチレン - O - ペンチレン - O - プロピレン - 、 - O - エチレン - O - ペンチレン - O
- プロピレン - O - 、 - エチレン - O - ペンチレン - O - プロピレン - 、 - O - エチレン
- O - ペンチレン - O - ブチレン - 、 - O - エチレン - O - ペンチレン - O - ブチレン -
O - 、 - エチレン - O - ペンチレン - O - ブチレン - 、 - O - エチレン - O - ペンチレン
- O - ペンチレン - 、 - O - エチレン - O - ペンチレン - O - ペンチレン - O - 、 - エチ
レン - O - ペンチレン - O - ペンチレン - 、 - O - エチレン - O - ヘキシレン - O - エチ
レン - 、 - O - エチレン - O - ヘキシレン - O - エチレン - O - 、 - エチレン - O - ヘキ
シレン - O - エチレン - 、 - O - エチレン - O - ヘキシレン - O - プロピレン - 、 - O -
エチレン - O - ヘキシレン - O - プロピレン - O - 、 - エチレン - O - ヘキシレン - O -
プロピレン - 、 - O - エチレン - O - ヘキシレン - O - ブチレン - 、 - O - エチレン - O

-ヘキシレン-0-ブチレン-0-、-エチレン-0-ヘキシレン-0-ブチレン-、-
0-エチレン-0-ヘブチレン-0-エチレン-、-0-エチレン-0-ヘブチレン-0
-エチレン-0-、-エチレン-0-ヘブチレン-0-エチレン-、-0-エチレン-0
-ヘブチレン-0-プロピレン-、-0-エチレン-0-ヘブチレン-0-プロピレン-
0-、-エチレン-0-ヘブチレン-0-プロピレン-、-0-エチレン-0-オクチレ
ン-0-エチレン-、-0-エチレン-0-オクチレン-0-エチレン-0-、-エチレ
ン-0-オクチレン-0-エチレン-、-0-エチレン-0-エチレン-0-エチレン-
0-エチレン-、-0-エチレン-0-エチレン-0-エチレン-0-エチレン-0-、
-エチレン-0-エチレン-0-エチレン-0-エチレン-、-0-エチレン-0-エチ
レン-0-エチレン-0-プロピレン-、-0-エチレン-0-エチレン-0-エチレン
-0-プロピレン-0-、-エチレン-0-エチレン-0-エチレン-0-プロピレン-
、-0-エチレン-0-エチレン-0-エチレン-0-ブチレン-、-0-エチレン-0
-エチレン-0-エチレン-0-ブチレン-0-、-エチレン-0-エチレン-0-エチ
レン-0-ブチレン-、-0-エチレン-0-エチレン-0-エチレン-0-ペンチレン
-、-0-エチレン-0-エチレン-0-エチレン-0-ペンチレン-0-、-エチレン
-0-エチレン-0-エチレン-0-ペンチレン-、-0-エチレン-0-エチレン-0
-エチレン-0-ヘキシレン-0-、-0-エチレン-0-エチレン-0-エチレン-0
-ヘキシレン-、-エチレン-0-エチレン-0-エチレン-0-ヘキシレン-、-0-
エチレン-0-エチレン-0-プロピレン-0-エチレン-、-0-エチレン-0-エチ
レン-0-プロピレン-0-エチレン-0-、-エチレン-0-エチレン-0-プロピレ
ン-0-エチレン-、-0-エチレン-0-エチレン-0-プロピレン-0-プロピレン
-、-0-エチレン-0-エチレン-0-プロピレン-0-プロピレン-0-、-エチレ
ン-0-エチレン-0-プロピレン-0-プロピレン-、-0-エチレン-0-エチレン
-0-プロピレン-0-ブチレン-、-0-エチレン-0-エチレン-0-プロピレン-
0-ブチレン-0-、-エチレン-0-エチレン-0-プロピレン-0-ブチレン-、-
0-エチレン-0-エチレン-0-プロピレン-0-ペンチレン-、-0-エチレン-0
-エチレン-0-プロピレン-0-ペンチレン-0-、-エチレン-0-エチレン-0-
プロピレン-0-ペンチレン-、-0-エチレン-0-エチレン-0-ブチレン-0-エ
チレン-、-0-エチレン-0-エチレン-0-ブチレン-0-エチレン-0-、-エチ
レン-0-エチレン-0-ブチレン-0-エチレン-、-0-エチレン-0-エチレン-
0-ブチレン-0-プロピレン-、-0-エチレン-0-エチレン-0-ブチレン-0-
プロピレン-0-、-エチレン-0-エチレン-0-ブチレン-0-プロピレン-、-0
-エチレン-0-エチレン-0-ブチレン-0-ブチレン-、-0-エチレン-0-エチ
レン-0-ブチレン-0-ブチレン-0-、-エチレン-0-エチレン-0-ブチレン-
0-ブチレン-、-0-エチレン-0-エチレン-0-ペンチレン-0-エチレン-、-
0-エチレン-0-エチレン-0-ペンチレン-0-エチレン-0-、-エチレン-0-
エチレン-0-ペンチレン-0-エチレン-、-0-エチレン-0-エチレン-0-ペン
チレン-0-プロピレン-、-0-エチレン-0-エチレン-0-ペンチレン-0-プロ
ピレン-0-、-エチレン-0-エチレン-0-ペンチレン-0-プロピレン-、-0-
エチレン-0-エチレン-0-ヘキシレン-0-エチレン-、-0-エチレン-0-エチ
レン-0-ヘキシレン-0-エチレン-0-、-エチレン-0-エチレン-0-ヘキシレ
ン-0-エチレン-、-0-エチレン-0-プロピレン-0-エチレン-0-プロピレン
-、-0-エチレン-0-プロピレン-0-エチレン-0-プロピレン-0-、-エチレ
ン-0-プロピレン-0-エチレン-0-プロピレン-、-0-エチレン-0-プロピレ
ン-0-エチレン-0-ブチレン-、-0-エチレン-0-プロピレン-0-エチレン-
0-ブチレン-0-、-エチレン-0-プロピレン-0-エチレン-0-ブチレン-、-
0-エチレン-0-プロピレン-0-エチレン-0-ペンチレン-、-0-エチレン-0
-プロピレン-0-エチレン-0-ペンチレン-0-、-エチレン-0-プロピレン-0
-エチレン-0-ペンチレン-、-0-エチレン-0-プロピレン-0-プロピレン-0
-エチレン-、-0-エチレン-0-プロピレン-0-プロピレン-0-エチレン-0-

10

20

30

40

50

ン -、 - 0 - ブチレン - 0 - ペンチレン -、 - 0 - ブチレン - 0 - ヘキシレン -、 - 0 -
 ブチレン - 0 - ヘプチレン -、 - 0 - ブチレン - 0 - オクチレン -、 - 0 - ブチレン - 0
 - ブチレン - 0 -、 - 0 - ブチレン - 0 - ペンチレン - 0 -、 - 0 - ブチレン - 0 - ヘキ
 シレン - 0 -、 - 0 - ブチレン - 0 - ヘプチレン - 0 -、 - 0 - ブチレン - 0 - オクチレ
 ン - 0 -、 - ブチレン - 0 - ブチレン -、 - ブチレン - 0 - ペンチレン -、 - ブチレン -
 0 - ヘキシレン -、 - ブチレン - 0 - ヘプチレン -、 - ブチレン - 0 - オクチレン -、 -
 0 - ブチレン - 0 - エチレン - 0 - ブチレン -、 - 0 - ブチレン - 0 - エチレン - 0 - ブ
 チレン - 0 -、 - ブチレン - 0 - エチレン - 0 - ブチレン -、 - 0 - ブチレン - 0 - プロ
 ピレン - 0 - ブチレン -、 - 0 - ブチレン - 0 - プロピレン - 0 - ブチレン - 0 -、 - ブ
 チレン - 0 - プロピレン - 0 - ブチレン -、 - 0 - ブチレン - 0 - ブチレン - 0 - ブチレ
 ン -、 - 0 - ブチレン - 0 - ブチレン - 0 - ブチレン - 0 -、 - ブチレン - 0 - ブチレン
 - 0 - ブチレン -、 - 0 - ブチレン - 0 - ブチレン - 0 - ブチレン - 0 - ブチレン -、 -
 0 - ブチレン - 0 - ブチレン - 0 - ブチレン - 0 - ブチレン - 0 -、 - ブチレン - 0 - ブ
 チレン - 0 - ブチレン - 0 - ブチレン -、 - 0 - ブチレン - 0 - ブチレン - 0 - ブチレン
 - 0 - ブチレン - 0 - ブチレン -、 - 0 - ブチレン - 0 - ブチレン - 0 - ブチレン - 0 -
 ブチレン - 0 - ブチレン - 0 -、 - ブチレン - 0 - ブチレン - 0 - ブチレン - 0 - ブチレ
 ン - 0 - ブチレン -、 - 0 - ペンチレン -、 - 0 - ペンチレン - 0 -、 - 0 - ペンチレン
 - 0 - ペンチレン -、 - 0 - ペンチレン - 0 - ペンチレン - 0 -、 - ペンチレン - 0 - ペ
 ンチレン -、 - 0 - ペンチレン - 0 - ヘキシレン -、 - 0 - ペンチレン - 0 - ヘキシレン
 - 0 -、 - ペンチレン - 0 - ヘキシレン -、 - 0 - ペンチレン - 0 - ヘプチレン -、 - 0
 - ペンチレン - 0 - ヘプチレン - 0 -、 - ペンチレン - 0 - ヘキシレン -、 - ペンチレン
 - 0 - ヘプチレン -、 - 0 - ペンチレン - 0 - エチレン - 0 - ペンチレン -、 - 0 - ペン
 チレン - 0 - エチレン - 0 - ペンチレン - 0 -、 - ペンチレン - 0 - エチレン - 0 - ペン
 チレン -、 - 0 - ペンチレン - 0 - ペンチレン - 0 - ペンチレン -、 - 0 - ペンチレン -
 0 - ペンチレン - 0 - ペンチレン - 0 -、 - ペンチレン - 0 - ペンチレン - 0 - ペンチレ
 ン -、 - 0 - ペンチレン - 0 - ペンチレン - 0 - ペンチレン - 0 - ペンチレン -、 - 0 -
 ペンチレン - 0 - ペンチレン - 0 - ペンチレン - 0 - ペンチレン - 0 -、 - ペンチレン -
 0 - ペンチレン - 0 - ペンチレン - 0 - ペンチレン -、 - 0 - ヘキシレン -、 - 0 - ヘキ
 シレン - 0 -、 - 0 - ヘキシレン - 0 - ヘキシレン -、 - 0 - ヘキシレン - 0 - ヘキシレ
 ン - 0 -、 - ヘキシレン - 0 - ヘキシレン -、 - 0 - ヘキシレン - 0 - ヘキシレン - 0 -
 ヘキシレン -、 - 0 - ヘキシレン - 0 - ヘキシレン - 0 - ヘキシレン - 0 -、 - ヘキシレ
 ン - 0 - ヘキシレン - 0 - ヘキシレン -、 - 0 - ヘプチレン -、 - 0 - ヘプチレン - 0 -
 、 - 0 - ヘプチレン - 0 - ヘプチレン -、 - 0 - ヘプチレン - 0 - ヘプチレン - 0 -、 -
 ヘプチレン - 0 - ヘプチレン -、 - 0 - オクチレン -、 - 0 - オクチレン - 0 -、 - 0 -
 オクチレン - 0 - オクチレン -、 - 0 - オクチレン - 0 - オクチレン - 0 -、 - オクチレ
 ン - 0 - オクチレン -、 - 0 - ノニレン -、 - 0 - ノニレン - 0 -、 - 0 - ノニレン - 0
 - ノニレン -、 - 0 - ノニレン - 0 - ノニレン - 0 -、 - ノニレン - 0 - ノニレン -、 -
 0 - デシレン -、 - 0 - デシレン - 0 -、 - 0 - デシレン - 0 - デシレン -、 - 0 - デシ
 レン - 0 - デシレン - 0 -、 - デシレン - 0 - デシレン -、 - 0 - ウンデシレン -、 - 0
 - ウンデシレン - 0 -、 - 0 - ドデシレン -、 - 0 - ドデシレン - 0 -、 - 0 - トリデシ
 レン -、 - 0 - トリデシレン - 0 -、 - 0 - テトラデシレン -、 - 0 - テトラデシレン -
 0 -、 - 0 - ペンタデシレン -、 - 0 - ペンタデシレン - 0 -、 - 0 - ヘキサデシレン -
 、 - 0 - ヘキサデシレン - 0 -、 - 0 - ヘプタデシレン -、 - 0 - ヘプタデシレン - 0 -
 、 - 0 - オクタデシレン -、 - 0 - オクタデシレン - 0 -、 - 0 - ノナデシレン -、 - 0
 - ノナデシレン - 0 -、 - 0 - イコシレン -、 - 0 - イコシレン - 0 - 等を挙げることが
 できる。

【 0 0 4 9 】

前記「主鎖中に - 0 - を 1 以上有する置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数 2 ~
 2 0 のアルキレン基」の置換基としては、前記「置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭
 素数 1 ~ 2 0 のアルキレン基」の置換基と同様である。

10

20

30

40

50

り、さらに好ましくはエチレン、-エチレン-O-エチレン-、-エチレン-O-エチレン-O-エチレン-、-エチレン-O-エチレン-O-エチレン-O-エチレン-O-エチレン-、及び-エチレン-O-エチレン-O-エチレン-O-エチレン-O-エチレン-O-エチレン-O-エチレン-、並びに式1aで表される環状エーテルであり、最も好ましくは-エチレン-O-エチレン-O-エチレン-及び-エチレン-O-エチレン-O-エチレン-O-エチレン-、並びに式1aで表される環状エーテルにおいて n^5 及び n^6 が2又は3である環状エーテルである。

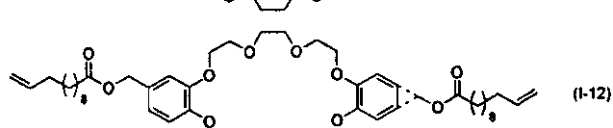
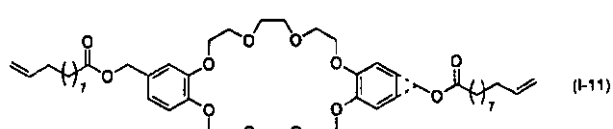
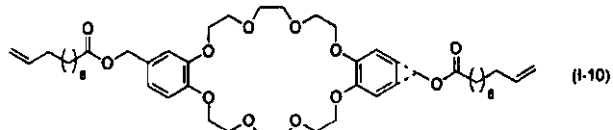
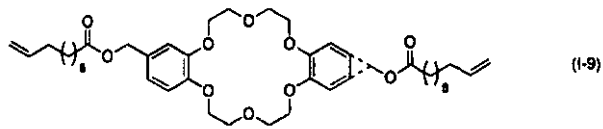
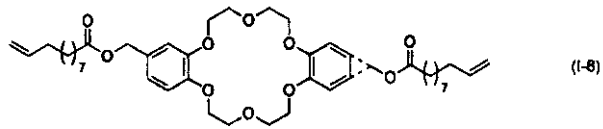
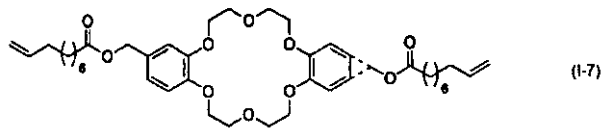
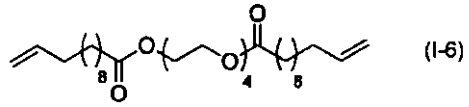
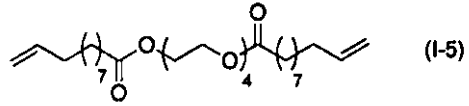
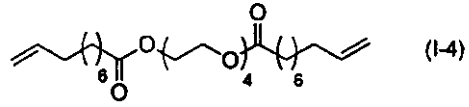
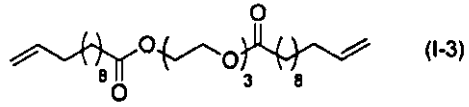
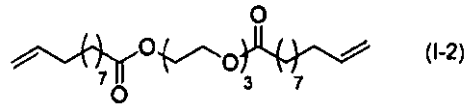
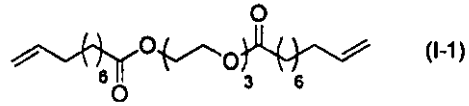
【0057】

上記一般式(I)で表される化合物は、前述の条件を満たす化合物であればいかなる化合物であっても構わないが、具体的には以下の化合物(I-1)~(I-12)を挙げる
ことができる。

10

【0058】

【化9】



【0059】

(モノアリル化合物)

前記、モノアリル化合物としては、以下の式(II)で表される化合物：

【0060】

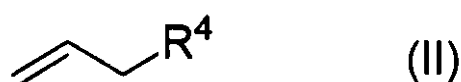
10

20

30

40

【化10】



【0061】

[式(II)中、 R^4 は、置換又は非置換の直鎖又は分枝の炭素数5～20のアルキル基を表す]である。

【0062】

前記「置換又は非置換の直鎖又は分枝の炭素数5～20のアルキル基」の「直鎖又は分枝の炭素数5～20のアルキル基」は、具体的にはn-ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,2-ジメチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、3-ペンチル基、n-ヘキシル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブタン-2-イル基、2,3-ジメチルブタン-2-イル基、3-ヘキシル基、2-エチルペンチル基、2-メチルペンタン-3-イル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等を挙げることができる。

10

20

【0063】

前記「置換又は非置換の直鎖又は分枝の炭素数1～20のアルキル基」の置換基としては、前記「置換若しくは非置換の直鎖又は分枝の炭素数1～20のアルキレン基」の置換基と同様である。

【0064】

前記 R^4 としては、前述のいかなる基であっても構わないが、好ましくは、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ヒドロキシヘプチル基、ヒドロキシオクチル基、及びヒドロキシノニル基、より好ましくは、ヘプチル基、オクチル基、及びノニル基、最も好ましくはオクチル基である。

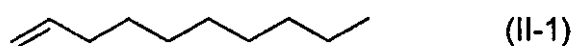
30

【0065】

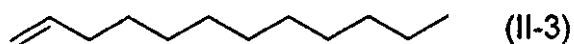
上記一般式(II)で表される化合物は、前述条件を満たす化合物であればいかなる化合物であっても構わないが、具体的には以下の化合物(II-1)～(II-3)を挙げることができる。

【0066】

【化11】



40



【0067】

一般式(I)及び(II)で表される化合物が不斉炭素原子をもつとき、かかる化合物は、考えられ得るすべての光学異性体を含み、それら光学異性体は任意の比であってよい。例えば、ある光学活性化合物は、エナンチオマーでもラセミでも任意の割合のエナンチオマー混合物でもよく、不斉点が複数存在するときは、任意の割合のジアステレオマー混合

50

物でもよい。

【0068】

(アリル化合物の製造法)

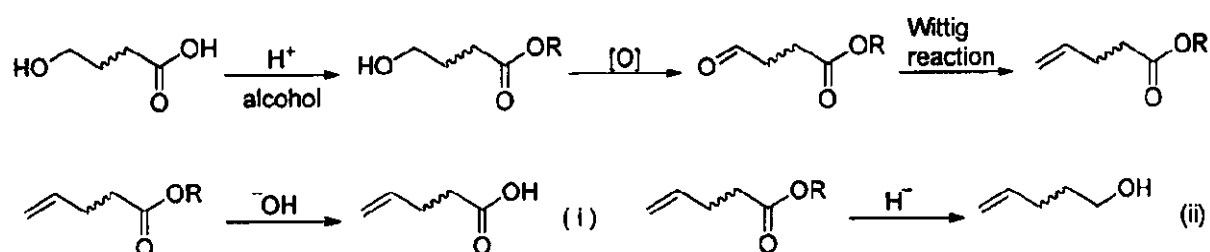
上記一般式(I)及び(II)で表される化合物の製造法の例について、以下に説明するが、これらの製造法に限定されるものではなく、また、市販品として入手可能な化合物もある。

【0069】

上記一般式(I)の R^1 又は R^3 で表される部位は、例えばセコ酸から調製することができる。下式に示すように、セコ酸を酸条件下アルコール中で反応させることにより、セコ酸のエステルを得ることができる(式中、波線部分は、炭素数2~12のメチレンを示す。以下同じ。)。前記酸としては、硫酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、カンファースルホン酸等を用いることができる。前記アルコールとしては、メタノール、エタノール等の1級アルコールを用いることが好ましい。前記反応は、室温から反応液の沸点までの任意の温度で行うことができる。次いで、得られたセコ酸のエステルの1級アルコール部分を酸化しアルデヒドを調製する。1級アルコールの酸化反応としては、Desse-Martin酸化、 SO_3 -ピリジン酸化、TEMPO酸化等の公知の手法を用いることができる。得られたアルデヒドをWittig反応によりオレフィンへと変換することで、アリル部位を有する R^1 又は R^3 を調整できる。得られた、化合物を(i)加水分解反応によりアリル部位を有するカルボン酸を、(ii)還元反応によりアリル部位を有するアルコールを調製することができる。前記加水分解反応としては、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリを、エタノール、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド等の含水溶媒中で、0~溶媒の沸点の間の温度で反応させる方法を挙げることができる。前記還元反応としては、水素化ホウ素ナトリウムをメタノール、エタノール等のアルコール溶媒中で作用させる方法や、水素化アルミニウムリチウム、水素化ジイソプロピルアルミニウム等の還元剤をテトラヒドロフラン中で作用させる方法を挙げることができる。

【0070】

【化12】



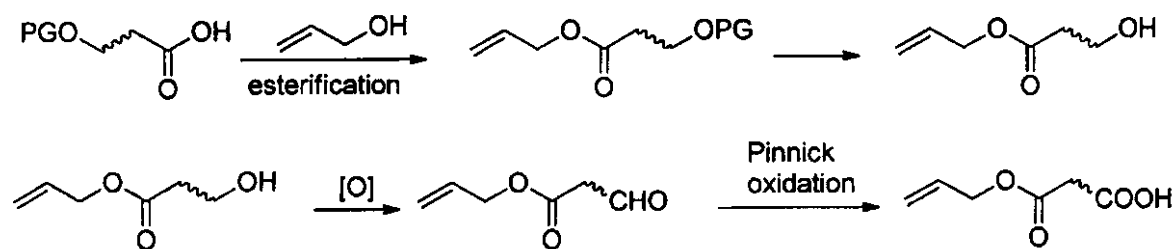
【0071】

また、上記一般式(I)の R^1 又は R^3 で表される部位は、アリルアルコールとセコ酸から調製することができる。アリルアルコールと、水酸基を保護したセコ酸とをエステル化し、得られたエステルの保護基を脱保護することにより、アリル部位を有するアルコールを調製することができる。水酸基の保護及び脱保護は、Green&Wuts, "PROTECTIVE GROUPS in ORGANIC SYNTHESIS" 3rd ed. John Wiley&Sons, Inc.を参照することができ、式中のPGは、例えばtert-ブチルジメチルシリル基、メチル基、メトキシメチル基、ベンジル基、アセチル基等の保護基を表す。前記エステル化としては、ジシクロヘキシルカルボジイミドやWSC I等のカルボジイミド系の縮合剤をジクロロメタン、トルエン、N,N-ジメチルアセトアミド等の溶媒中で、室温~反応溶液の沸点の間で反応させる反応を挙げることができる。前記反応において、ピリジン、ジメチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジン等を触媒として用いてもよい。前述の方法で得た、アリル部位を有するアルコールを前述の酸化反応によりアルデヒドへと酸化した後に、Pinnick (Kraus)酸化

により、アリル部位を有するカルボン酸を調製することができる。

【0072】

【化13】



10

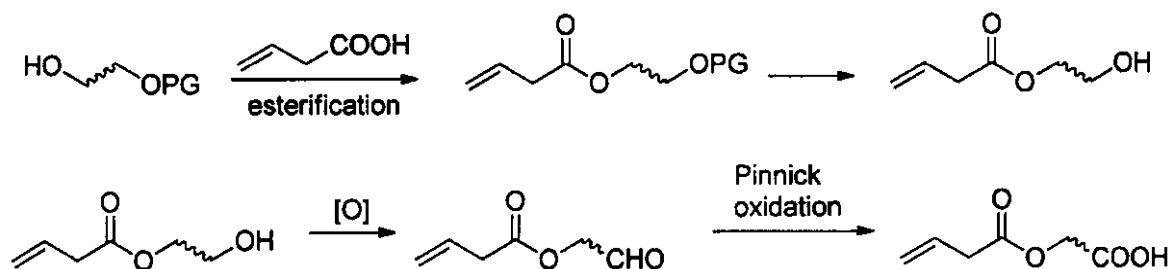
【0073】

さらに、上記一般式(I)の R^1 又は R^3 で表される部位は、3-ブテン酸とジオールから調製することができる。3-ブテン酸と、一方の水酸基を選択的に保護したセコ酸とをエステル化し、得られたエステルの保護基を脱保護することにより、アリル部位を有するアルコールを調製することができる。前記エステル化としては、前述の方法と同様の方法を用いることができる。前記、水酸基の保護及び脱保護は、Green&Wuts, "PROTECTIVE GROUPS in ORGANIC SYNTHESIS" 3rd ed. John Wiley&Sons, Inc.を参照することができる。式中のPGは、例えばtert-ブチルジメチルシリル基、メチル基、メトキシメチル基、ベンジル基、アセチル基等の保護基を表す。前述の方法で得た、アリル部位を有するアルコールから前述の方法でアリル部位を有するカルボン酸を調製することができる。

20

【0074】

【化14】



30

【0075】

上記一般式(I)の R^2 で表される部位は、ジオール、ジカルボン酸を用いることができる。また、 R^2 が R^1 又は R^3 と単結合で連結するときは、ジオール部分を脱離基へと変換し、 R^1 又は R^3 と連結することができる。前記脱離基としては、トシル基、臭素、ヨウ素等を挙げることができる。水酸基の脱離基への変換方法としては、ジオールをジクロロメタン中、トリエチルアミンやジイソプロピルエチルアミン等の有機塩基存在下、トシルクロリドと0~室温で反応させる方法を挙げることができる。こうして得た、ジトシルエステルをアセトン中加熱還流下、臭化カリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化カリウム、又はヨウ化ナトリウムと反応させることにより、ジハロ化合物を得る方法を挙げることができる。また、ジオールを直接Appel反応によりジハロ化合物へと変換することもできる。

40

【0076】

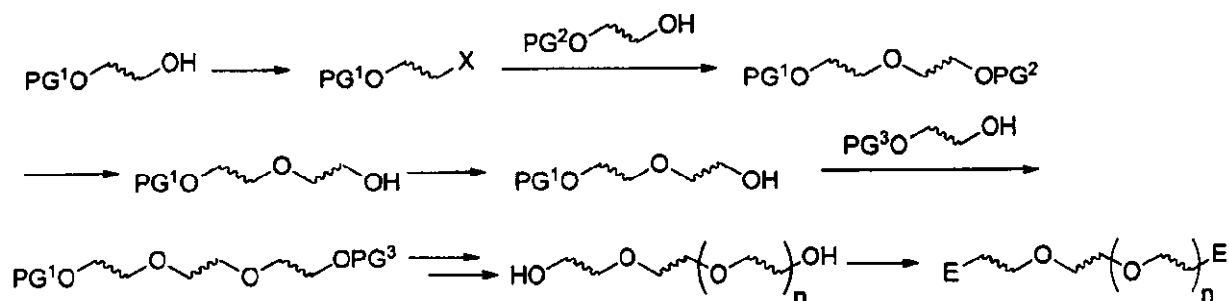
上記一般式(I)の R^2 で表される部位が、ポリエーテルである場合、ジオールを用いて調製することができる。一方の水酸基を選択的に保護したジオールを上記に示した反応によりハロゲン化物を調製する(式中、Xは臭素又はヨウ素を表す。)。前記ハロゲン化物と、一方の水酸基を選択的に保護したジオールをWilliamsonエーテル化反応により縮合し、エーテルを得る。保護基を選択的に除去した後に、水酸基をハロゲンへと変換する。

50

得られた化合物に一方の水酸基を選択的に保護したジオールをさらにWilliamsonエーテル化反応により縮合し、エーテルを得る。これを順次続けることにより、ポリエーテルを合成できる。その後保護基を除去することで、ジオールへと変換することができる。前記ジオールの水酸基は脱離基Eへと変換することができる。式中Eとしてはトシル基、臭素、ヨウ素等を挙げることができる。前記、水酸基の保護及び脱保護は、Green&Wuts, "PROTECTIVE GROUPS in ORGANIC SYNTHESIS" 3rded. John Wiley&Sons, Inc.を参照することができ、式中のPG¹、PG²、PG³は、例えばtert-ブチルジメチルシリル基、メチル基、メトキシメチル基、ベンジル基、アセチル基等の保護基を表す。

【0077】

【化15】



10

20

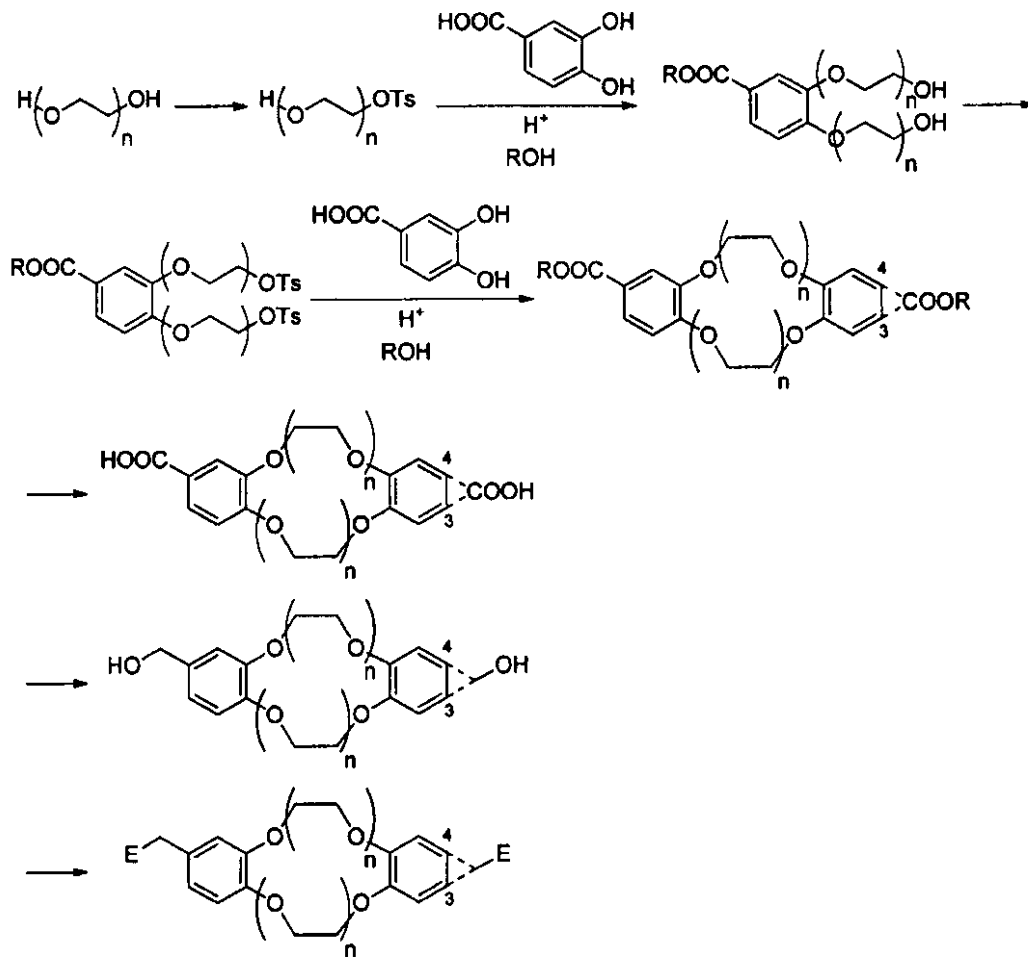
【0078】

上記一般式(I)のR²で表される部位が、式1aで表される環状エーテルである場合、前記環状エーテルは以下の方法で調製することができる。エチレングリコール(n=1)、ジエチレングリコール(n=2)、又はトリエチレングリコール(n=3)の一方の水酸基を選択的にトシル化し、これを触媒量の酸の存在下、3,4-ジヒドロキシ安息香酸とアルコール中加熱還流下で縮合反応させ、安息香酸のジポリエーテルを調製する。前記トシル化反応は前述の条件で行うことができる。前記反応溶媒として用いるに用いるアルコールは、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等を挙げることができる。触媒としての酸としては、硫酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、カンファースルホン酸等を挙げることができる。続いて、安息香酸のジポリエーテルの末端水酸基をトシル化し、再度3,4-ジヒドロキシ安息香酸と縮合させることで環状エーテルを合成することができる(式中、点線部はベンゼン環の3位又は4位に結合することを示す。)。得られた環状エーテル部は、前述の方法によりカルボン酸、アルコール、又は脱離基E(Eはトシル基、臭素、ヨウ素等を表す)へと変換することができる。

30

【0079】

【化16】



【0080】

上記の方法で得た R^1 、 R^2 、及び R^3 を連結する場合、エステル結合は前述のカルボジイミド系の縮合剤を用いる方法と同様の方法で連結することができる。 R^1 又は R^3 と R^2 が、エーテル結合で連結する場合、Williamsonエーテル化反応により連結することができる。

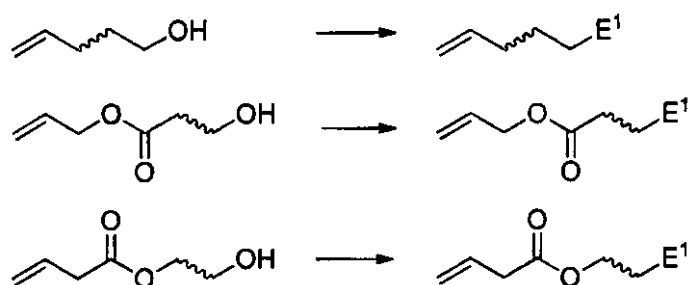
30

【0081】

また、 R^1 又は R^3 と R^2 が、炭素-炭素結合で連結する場合、上記で合成した R^1 及び R^3 の各アルコールの水酸基を下記に示す脱離基 E^1 (E^1 はトシル基、臭素、ヨウ素等を表す) を有する化合物へと変換し、 R^2 部位由来のアニオン化合物と反応させることにより、連結することができる。

【0082】

【化17】



40

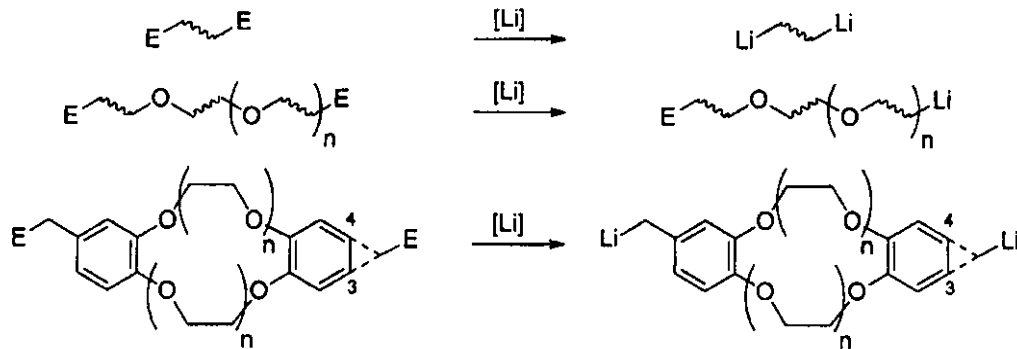
50

【0083】

上記 R² 部位由来のアニオン化合物は、下記に示すように、脱離基 E を有する化合物を、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒中で、-78 ~ 0 で有機リチウム試薬又は金属リチウム等と反応させることにより調製することができる。このように得たアニオン化合物はそのまま、又は臭化銅、ヨウ化銅、シアン化銅等の銅塩を触媒としたカップリング反応により、前記脱離基 E¹ を有する化合物と連結することができる。

【0084】

【化18】



10

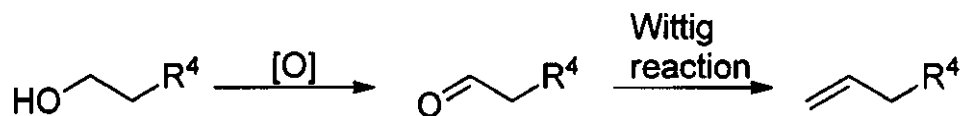
20

【0085】

上記一般式 (II) で表される化合物は、一級アルコールを前述の方法と同様にアルデヒドへと酸化した後に、Wittig反応によりオレフィンへと変換することで合成できる

【0086】

【化19】



30

【0087】

(含硫黄ポリマー)

本発明の含硫黄ポリマーは以下の方法で合成することができる。

含硫黄ポリマー合成の第一段階は、硫黄 (S₈) は、有機溶媒に不溶又は溶解しづらいため、反応容器中で加熱することにより硫黄を融解することである。硫黄は多くの同素体 (S₈ や S₆、S₁₂、S₁₈、S₂₀ 等) を持ち、それぞれが融点を有する。硫黄の最安定な同素体は環状構造をした硫黄 (S₈) であり、3つの結晶形 (硫黄、硫黄及び硫黄) をもち、その融点はそれぞれ 112.8、119.6 及び 106.8 である。そのため、少なくとも硫黄の融解には 120 以上の温度で加熱することが必要である。また、硫黄は安定構造の硫黄から温度の上昇とともに硫黄、硫黄、μ硫黄へと転移していき、159.4 以上で環状硫黄のラジカル開裂が進み、2価のラジカルができる。このようにして、硫黄 (S₈) は 159.4 以上の温度でラジカルを発生するため、融解温度は前記温度より低く設定する必要がある。硫黄 (S₈) の融解温度としては、好ましくは 120 ~ 155、より好ましくは 135 ~ 155、さらに好ましくは 145 ~ 155、最も好ましくは 150 ~ 155 である。

40

【0088】

含硫黄ポリマー合成の第二段階は、式 (I) 又は (II) で表されるアリル基を有する修飾剤と硫黄とのラジカル重合である。第一段階で調製した融解した硫黄に前記修飾剤を加

50

えることである。前記修飾剤を加える温度としては、硫黄が融解している温度であれば何でもよく、好ましくは130 ~ 155、より好ましくは135 ~ 155、さらに好ましくは145 ~ 155、最も好ましくは150 ~ 155である。前記修飾剤は単独重合性が低いため単独重合は行われず、硫黄のラジカルとの反応が進行していく。よって、硫黄(S₈)は159.4以上の温度でラジカルを発生するため、反応温度を160以上に設定して前記修飾剤とのラジカル重合反応を行う。この際、硫黄と前記修飾剤が均一に混ざりあっていることが好ましく、攪拌しながら反応を行うこともできる。前記ラジカル反応を行う温度としては、硫黄(S₈)がラジカルを発生する温度である159.4以上であれば何でも構わないが、好ましくは160 ~ 195、より好ましくは165 ~ 185、さらに好ましくは165 ~ 175、最も好ましくは165 ~ 170である。

10

【0089】

上記方法で合成された含硫黄ポリマーは、ほぼ定量的に反応が進行するため通常は精製作業を必要としない。しかし、非常に高純度の含硫黄ポリマーを必要とする場合は、本ポリマーが有機溶媒に溶解することを利用し、反応生成物をクロロホルム、N-メチル-2-ピロリドン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン等に溶解し、ろ過を行うことで、有機溶媒に不溶の硫黄を除くことができる。また、ろ過後の溶液を、ゲルろ過クロマトグラフィー等の分子ふるいに供することで、ポリマーとモノマーとを分離することが可能である。

20

【0090】

上記の方法で製造されたネットワークポリマーの構造は、含硫黄ポリマーであるにもかかわらず、溶媒に溶解するため、NMR測定や、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)測定、MALDI(マトリックス支援レーザー脱離イオン化法)/TOFMS(飛行時間型質量分析計)測定が可能である。また、IR測定等の他の分光学的手法により確認することもできる。

【0091】

本発明の含硫黄ポリマーは、n-ヘキサン等の炭化水素類；クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール等のアルコール類；アセトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類；アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、エチルアセテート等の溶媒に可溶である。

30

【0092】

本発明の含硫黄ポリマーの数平均分子量(M_n)は、300 ~ 10000、好ましくは1000 ~ 5000、もっとも好ましくは1000 ~ 2000である。また、本発明の含硫黄ポリマーの数平均分子量(M_n)は、GPCによって測定することができる。

【0093】

本発明の含硫黄ポリマーにおける、硫黄(S₈)と式(I)又は式(II)で表される化合物とのモル比は、好ましくは1:0.01 ~ 1:100であり、より好ましくは、1:0.05 ~ 1:20であり、さらに好ましくは1:0.5 ~ 1:10である。

40

【0094】

また、本発明の含硫黄ポリマーはガラス転移温度を有し、前記ガラス転移温度は、式(I)又は式(II)で表される化合物の構造により大きく異なることを特徴とする。本発明の含硫黄ポリマーのガラス転移温度としては、好ましくは40 ~ 50、より好ましくは30 ~ 45、さらに好ましくは20 ~ 40である。本発明の含硫黄ポリマーのガラス転移温度は、例えば、示差走査熱量測定(DSC)のような周知技術によって測定できる。

【0095】

本発明の含硫黄ポリマーは、電池材料として使用できる。電池材料に利用した場合、有機溶媒への優れた溶解性により、硫黄材料と導電助剤等を均一かつ自由な配合比で混練できるため、電池材料の調製・加工が容易となる。また、本発明の電池材料は、一次電池又

50

は多価カチオン電池を含む二次電池に使用することができる。特に、上記の電池材料は、マグネシウム二次電池の正極に用いることが好ましい。

さらに、本発明の含硫黄ポリマーを熱プレスすることで硬化反応を行なえる。その結果、電気化学的評価において反応サイクルを多く重ねてもポリスルフィドイオン(硫黄成分)の溶出を抑えることができる。

【0096】

また、本発明の電池材料は、本発明の含硫黄ポリマーに加えて、導電助剤やバインダーを含んでいることが好ましい。例えば、上記マグネシウム二次電池の正極は、本発明の硫黄系正極活物質、導電助剤、バインダーを混合した正極材料を、攪拌・圧着することによって製造できる。

【0097】

導電助剤としては、例えば、気相法炭素繊維(Vapor Grown Carbon Fiber: VGCF)、炭素粉末、カーボンブラック(CB)、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック(KB)、黒鉛、アルミニウムやチタンなどの正極電位において安定な金属の微粉末等が挙げられる。導電助剤は、多孔質カーボンであることが好ましく、ケッチェンブラック(KB)がより好ましい。

【0098】

バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(Polyvinylidene Difluoride: PVDF)、ポリ四フッ化エチレン(PTFE)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリイミド(PI)、ポリアミドイミド(PAI)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリ塩化ビニル(PVC)、メタクリル樹脂(PMA)、ポリアクリロニトリル(PAN)、変性ポリフェニレンオキシド(PPO)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリビニルアルコール(PVA)等が挙げられる。好ましくは、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリ四フッ化エチレン(PTFE)である。

【0099】

含硫黄ポリマー、導電助剤(KB)及びバインダー(PVDF、PTFE)の配合する重量比(含硫黄ポリマー:導電助剤(KB):バインダー(PVDF、PTFE))としては、1~20:1~10:1が好ましく、5~10:1~5:1がより好ましい。

【0100】

本発明の含硫黄ポリマーを使用した二次電池では、負極は、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、及びナトリウムから選ばれるいずれか一つが好ましく、マグネシウムがより好ましい。

【0101】

本発明の含硫黄ポリマーを使用した二次電池に用いる集電体としては、二次電池用正極に一般に用いられるものを使用すれば良い。例えば、集電体としては、ステンレス箔、ステンレスメッシュ、アルミニウム箔、アルミニウムメッシュ、パンチングアルミニウムシート、アルミニウムエキスパンドシート、ステンレススチール箔、ステンレススチールメッシュ、パンチングステンレススチールシート、ステンレススチールエキスパンドシート、発泡ニッケル、ニッケル不織布、銅箔、銅メッシュ、パンチング銅シート、銅エキスパンドシート、チタン箔、チタンメッシュ、カーボン不織布、カーボン織布等が挙げられる。好ましくはステンレスメッシュである。

【0102】

本発明の含硫黄ポリマーを使用した二次電池に用いる電解質は、1,2-ジメトキシエタン、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコール、プロピレングリコール、デエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチルラクトン、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、1,3-ジオキサラン、メチルホルメート、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メトキシオキサゾリデン-2-オン、スルホラン、テトラヒドロフラン、トリエチレングリコールジメチルエーテル(Triglyme)、水など

10

20

30

40

50

を含むことができる。特に、トリエチレングリコールジメチルエーテル (Tri gly me) が好ましい。これらは1種または混合して使用することができる。

【0103】

また、本発明の含硫黄ポリマーを使用した二次電池に用いる電解質は、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド (Li T F S A)、マグネシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド [Mg (T F S A)₂] などを含むことが好ましい。特に、マグネシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド [Mg (T F S A)₂] が好ましい。

【0104】

本発明の含硫黄ポリマーを含む電池材料を、マグネシウム二次電池の正極材料として用いる場合、該マグネシウム二次電池の負極には金属マグネシウムを、電解質に Mg (T F S A)₂ の Tri gly me 溶液を用いることができる。

10

【0105】

また、本発明の含硫黄ポリマーを含む一次電池又は多価カチオン電池を含む二次電池は、その形状などについても特に制限はない。例えば、コイン形、ボタン形、シート形、積層形、円筒形、偏平形、角形、電気自動車などに用いる大型のものなど、いずれであってもよい。

【0106】

さらに、本発明の含硫黄ポリマーは、高い弾性を有するため、建築や自動車産業のエラストマーやゴム材料への応用が可能である。

20

【実施例】

【0107】

以下に、実施例において本発明をより詳細に説明するが、本発明の技術範囲は、これらに限定されるものではない。

【0108】

実施例1．含硫黄ポリマーの合成

【0109】

[製造例1]

含硫黄ポリマーにおける、硫黄 (S₈) と式 (I) で表される化合物とのモル比が 1 : 0.2 のとき、硫黄 (S₈) (0.5 g, 1.95 mmol) を反応容器に入れ、155 で10分間攪拌した。硫黄が溶解した後に、化合物 I - 11 (0.328 g, 0.39 mmol) を加え、160 ~ 165 に加熱し攪拌した。当初、液状の反応混合物は、20分程度で固まるが、そのまま反応を続け、60分間、約160 で加熱反応を行う。さらに、170 に加熱し攪拌することで、黄褐色ゴム状の含硫黄ポリマーを定量的に得た。前記ポリマーの数平均分子量 (Mn) をGPCにより測定したところ、Mn = 1400であった。前記ポリマーの重クロロホルム中での¹H-NMRスペクトルを図1に、¹³C-NMRスペクトルを図2に示す。

30

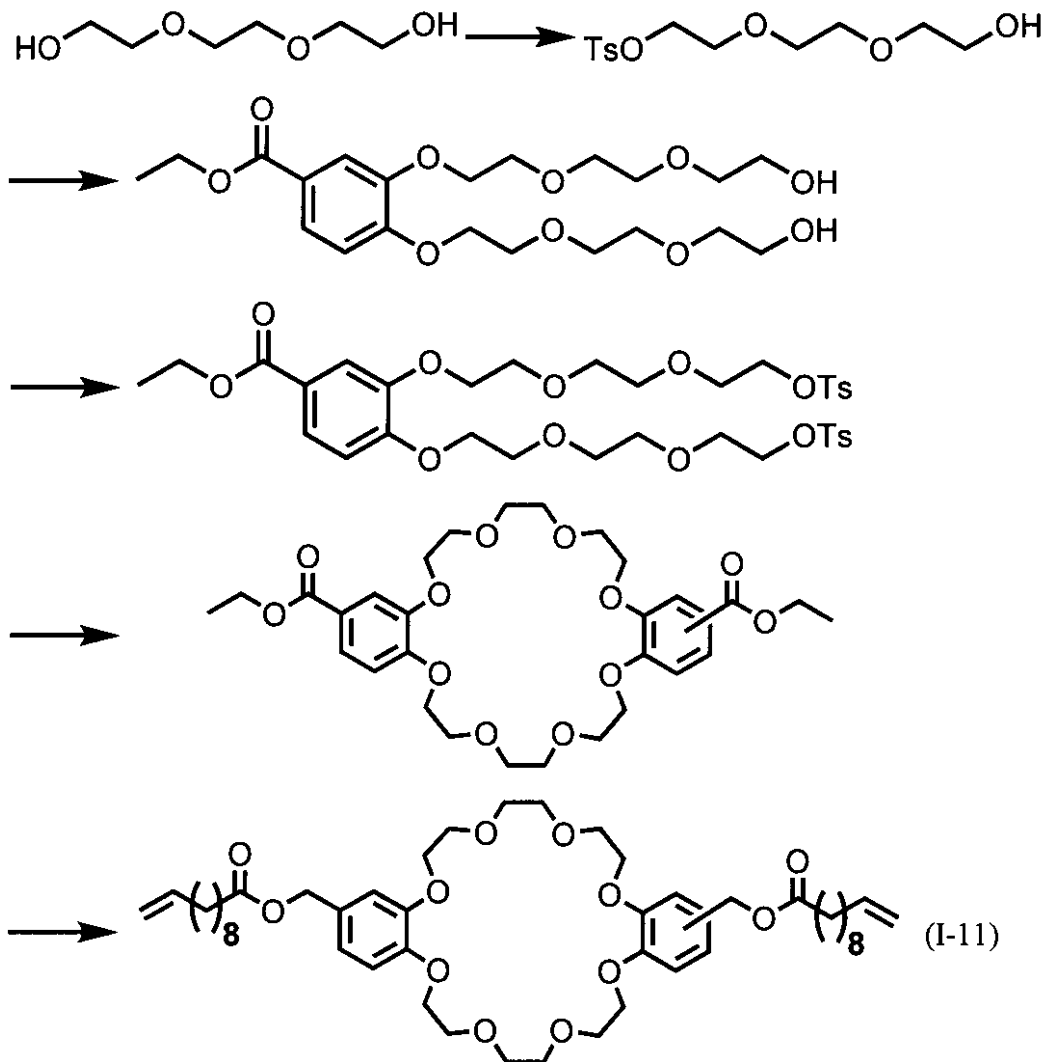
【0110】

なお、化合物 I - 11 は、国際公開 2013/099224号パンフレットに記載の合成手順を参考に合成した。具体的には、以下の手順で合成した。

40

【0111】

【化 2 0】



【0112】

トリエチレングリコールモノトシレートの合成

トリエチレングリコール (90.6 g、0.600 mol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン (0.147 g、1.21 mmol)、及びトリエチルアミン (50.4 mL、0.362 mol) を THF (120 mL) に溶解し、p-トルエンスルホニルクロライド (23.0 g、0.121 mol) の THF (100 mL) 溶液を添加した。室温で23時間攪拌し、反応混合液を濾過し、ろ液を濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することにより、トリエチレングリコールモノトシレートを得た (30.0 g、81%)。

【0113】

エチル3,4-ジヒドロキシベンゾエートの合成

3,4-ジヒドロキシ安息香酸 (8.0 g、0.052 mol) と触媒量の p-トルエンスルホン酸との混合物をエタノールに溶解し、6日間還流した。溶媒を減圧留去し、残渣を酢酸エチルに溶かし、水で洗浄した。有機層から溶媒を留去し、エチル3,4-ジヒドロキシベンゾエートを得た (8.43 g、89%)

【0114】

4-エチル-1,2-ビス[2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]ベンゾエートの合成

エチル3,4-ジヒドロキシベンゾエート (8.0 g、0.040 mol)、トリエチレングリコールモノトシレート (29.4 g、0.097 mol) 及び炭酸カリウム (1

5.3 g、0.10 mol) をアセトン (240 mL) に溶解し、17 時間加熱還流した。溶液を濾過し、ろ液を濃縮した。カラムクロマトグラフィーで精製することにより、目的物 (15.0 g、76%) を得た。

【0115】

4-エチル-1,2-ビス[2-[2-[2-[(4-トルエン)スルホニル]オキシ]エトキシ]エトキシ]エトキシ]ベンゾエートの合成

4-エチル-1,2-ビス[2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]ベンゾエート (15.0 g、33.6 mol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン (0.082 g、0.67 mmol)、及びトリエチルアミン (14.1 mL、100.0 mmol) を THF (80 mL) に溶解し、p-トルエンスルホニルクロライド (19.2 g、100.0 mmol) の THF (50 mL) 溶液を添加した。室温で165 時間攪拌し、反応混合液を濾過し、ろ液を濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することにより、目的物を得た (22.6 g、89%)。

10

【0116】

ビス(エトキシカルボニルベンゾ)-24-クラウン-8-エーテルの合成

4-エチル-1,2-ビス[2-[2-[2-[(4-トルエン)スルホニル]オキシ]エトキシ]エトキシ]エトキシ]ベンゾエート (7.5 g、9.9 mmol)、及び炭酸セシウム (16.1 g、49.5 mmol) のアセトニトリル (400 mL) 懸濁液を 60 で30分環攪拌した。その後、エチル3,4-ジヒドロキシベンゾエート (1.61 g、8.91 mmol) の THF (100 mL) 溶液を滴下し、100 時間加熱還流した。懸濁液を濾過し、ろ液を減圧下で濃縮した。残渣をジクロロメタンで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーで精製することによって、目的物を得た (2.99 g、57%)

20

【0117】

ビス(ヒドロキシメチルベンゾ)-24-クラウン-8-エーテルの合成

水素化リチウムアルミニウム (2.25 g、59.3 mmol) の THF 懸濁液に、ビス(エトキシカルボニルベンゾ)-24-クラウン-8-エーテル (2.93 g、4.94 mmol) の溶液を添加し、60 時間還流した。室温で飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた。反応溶液を濾過し、ろ液をジクロロメタンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧蒸留することで目的物を得た (2.47 g、98%)

30

【0118】

ビス(ウンデセノイルオキシメチル)-24-クラウン-8-エーテル (I-11) の合成

ビス(ヒドロキシメチルベンゾ)-24-クラウン-8-エーテル (2.46 g 4.84 mmol) を THF に溶解し、トリエチルアミン (2.70 mL、19.4 mmol) を添加した。10-ウンデセノイルクロリド (3.30 g、16.3 mmol) の THF 溶液を滴下した。室温で48 時間攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた。ジクロロメタンで抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することにより、目的物である化合物 I-11 を得た (2.78 g、68%)。

40

【0119】

製造例1で得たポリマーのガラス転移温度を DSC により測定したところ、-2.0 のガラス転移温度を確認した。また、融点は119.4 であった。硫黄は、100 付近に転移による吸熱ピークがみられるが、製造例1で得たポリマーでは前記ピークが確認されなかったことから、ポリマー中に硫黄は残存していないと考えられる。図3にその測定結果を示す。

【0120】

また、製造例1で得たポリマーの組成について、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び特性 X 線測定 (エネルギー分散型 X 線測定: EDS) によりマッピングを行った結果、硫黄原子が均一にポリマー中に分布していることが分かった。SEM EDS の測定結果を図4

50

に示す。

【0121】

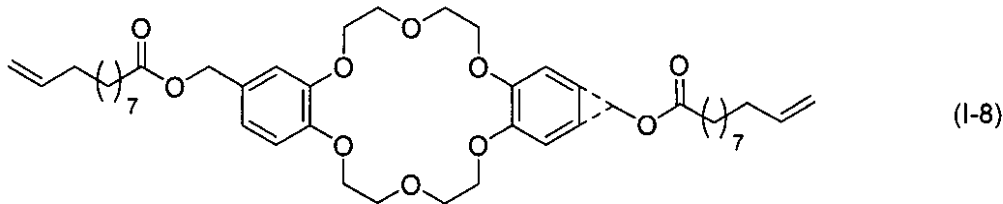
[製造例2~8]

製造例1と同条件で、式(I)で表される化合物の種類、及び硫黄とのモル比を変化させて製造例2~8のポリマーを得た。なお、式(I)で表されるモノマー化合物であるI-8、I-2、I-5は以下の手順で合成した。

【0122】

(モノマー化合物I-8の合成)

【化21】



10

【0123】

ビス(ホルミルベンゾ)-18-クラウン-6-エーテルの合成

ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル(2.0g, 5.55mmol)にヘキサメチレンテトラミン(3.89g, 27.8mmol)とトリフルオロ酢酸(12ml)を加え、80℃で27時間加熱撹拌した。その後、室温まで冷却し、蒸留水(3ml)を加え40時間撹拌した。クロロホルムで抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥・濃縮することで生成物(2.30g, 100%)を得た。

20

【0124】

ビス(ヒドロキシメチルベンゾ)-18-クラウン-6-エーテルの合成

ビス(ホルミルベンゾ)-18-クラウン-6-エーテル(2.30g, 5.52mmol)をメタノール/ジクロロメタンの混合液200ml(1:3の体積比)に溶解させ、水素化ホウ素ナトリウム(0.84g, 22.1mmol)を加え46時間還流した。反応後、氷冷しながら蒸留水(100ml)を加え、有機層を濃縮した後、ジクロロメタンで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥・濃縮することで生成物(2.22g, 96%)を得た。

30

【0125】

ビス(ウンデセノイルオキシメチル)-18-クラウン-6-エーテル(I-8)の合成

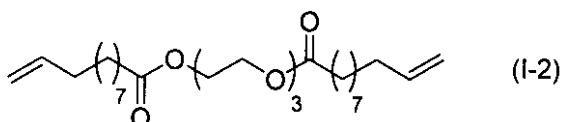
ビス(ヒドロキシメチルベンゾ)-18-クラウン-6-エーテル(2.22g, 5.28mmol)をTHFに溶解し、トリエチルアミン(6.63ml, 31.7mmol)を添加した。10-ウンデセノイルクロリド(6.42g, 31.7mmol)のTHF溶液を滴下した。室温で48時間撹拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた。ジクロロメタンで抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することにより、目的物であるI-8を得た(1.28g, 32%)。

40

【0126】

(モノマー化合物I-2(トリエチレングリコールビスウンデセノエート)の合成)

【化22】



【0127】

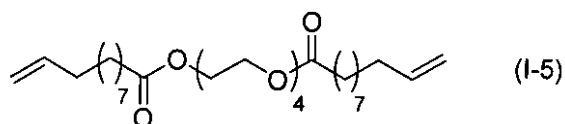
50

トリエチレングリコール(2.00 g、13.3 mmol)をTHFに溶解し、トリエチルアミン(5.56 mL、39.9 mmol)を添加した。10-ウンデセノイルクロリド(6.74 mL、33.3 mmol)のTHF溶液を滴下した。室温で48時間攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた。酢酸エチルで抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することにより、目的物であるI-2を得た(4.00 g、62%)。

【0128】

(モノマー化合物I-5(テトラエチレングリコールビスウンデセノエート)の合成)

【化23】



10

【0129】

テトラエチレングリコール(3.00 g、15.4 mmol)をTHFに溶解し、トリエチルアミン(6.44 mL、46.2 mmol)を添加した。10-ウンデセノイルクロリド(7.80 mL、38.5 mmol)のTHF溶液を滴下した。室温で15時間攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた。酢酸エチルで抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することにより、目的物であるI-5を得た(3.71 g、46%)。

20

【0130】

[製造例9]

硫黄(S₈)(1.0 g、3.9 mmol)と1-ウンデセン(II-2の化合物、0.967 g、6.26 mmol)を反応容器に入れ、175 で60分間攪拌した。得られた反応物にヘキサンを加え、可溶部と不溶部をろ過、分離して、含硫黄ポリマーを得た。前記ポリマーの数平均分子量(M_n)をGPCにより測定したところ、M_n = 450(ヘキサン可溶部)であった。なお、II-2の化合物は、市販の和光純薬社製の1-ウンデセンを用いた。

30

製造例2~9のポリマーの物性を以下の表にまとめる。

【0131】

【表1】

| | モノマー | 当量 (eq)* | ガラス転移 温度(°C) | 数平均分子量 (M _n) | 性状 |
|------|------|-------------|-----------------|-----------------------------|-----------|
| 製造例2 | I-11 | 0.1 | -3.1 | 1470 | ゴム弾性のある固体 |
| 製造例3 | I-11 | 0.2 | -1.8 | 1400 | ゴム弾性のある固体 |
| 製造例4 | I-11 | 0.3 | -2.4 | 1570 | ゴム弾性のある固体 |
| 製造例5 | I-11 | 0.5 | -2.4 | 1600 | ゴム弾性の高い固体 |
| 製造例6 | I-8 | 0.5 | 11.7 | 1140 | ゴム弾性の高い固体 |
| 製造例7 | I-2 | 0.5 | -38.2 | 1360 | ゴム弾性のある固体 |
| 製造例8 | I-5 | 0.5 | -38.2 | 1380 | ゴム弾性のある固体 |
| 製造例9 | II-2 | 1.6 | なし | 450 | 液体 |

40

【0132】

50

実施例 2 . 電極材料の調製

製造例 6 で得た含硫黄ポリマー (8 0 m g) を N - メチル - 2 - ピロリドン (1 . 1 g) に懸濁し、ポリマーが溶解するまで、超音波振動をかけ、100 以上で加熱した。ポリマーの溶解を確認後、ケッチェンブラック (1 2 m g) を加え、10 分間攪拌、5 分間脱泡する操作を 2 回繰り返した。この反応溶液に、融解した 8 w t % のポリフッ化ビニリデンの N - メチル - 2 - ピロリドン溶液 (1 . 1 g) を加え、10 分間攪拌、5 分間脱泡する操作を 2 回繰り返した。その後、反応液を 6 0 で 2 4 時間真空乾燥することにより、電極材料を調製した。

【 0 1 3 3 】

実施例 3 . 本発明の含硫黄ポリマーを用いた二次電極材料の評価

実施例 2 で製造した電極材料及びマグネシウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドのアセトニトリル溶液を用いて、サイクリックボルタンメトリー (C V) 測定を行ない電気化学的挙動の調査をした。測定には、電気化学測定システム [北斗電工株式会社 H Z - 5 0 0 0 もしくは H Z - 7 0 0 0] を使用し、電位走査範囲 0 . 2 V - 2 . 0 V、走査速度 5 m V s^{-1} として測定を行なった。結果を図 5 に示す。連続して 1 0 回測定を行ったところ、測定回数ごとの、それぞれの最大酸化電流値および還元電流値にはほとんど差がないことから、本発明の含硫黄ポリマーを、正極における電極材料として用いた場合、ポリスルフィドイオン (硫黄成分) の溶出が抑制されていることが分かった。このため、本発明の含硫黄ポリマーが二次電池用の正極材料として利用できることが分かった。

【 0 1 3 4 】

実施例 4 . 本発明の含硫黄ポリマーを用いたマグネシウム二次電池の作製及び評価

[マグネシウム二次電池用の電極の作製]

製造例 6 で得た含硫黄ポリマー (8 0 m g) (S - B U M B 1 8 C 6 と称す) をクロロホルム (0 . 8 g) に溶解した。ポリマーの溶解を確認後、ケッチェンブラック (4 0 m g) を加えた。この反応溶液に、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E、1 3 m g) を加えた後、混合物を集電体に圧着させることにより、S - B U M B 1 8 C 6 電極を作製した。

【 0 1 3 5 】

製造例 6 で得た含硫黄ポリマー (S - B U M B 1 8 C 6 と称す) を用いた S - B U M B 1 8 C 6 電極の作製と同様の手順によって、製造例 5 で得た含硫黄ポリマー (S - B U M B 2 4 C 8 と称す) を用いた S - B U M B 2 4 C 8 電極を作製した。

【 0 1 3 6 】

[マグネシウム二次電池の作製及び評価]

上記 (電極の調製) において作製した S - B U M B 1 8 C 6 電極又は S - B U M B 2 4 C 8 電極を用い、図 6 に示されるように、正極に上記電極、電解質に $\text{Mg}(\text{TFSA})_2$ / トリエチレングリコールジメチルエーテル (T r i g l y m e) 及びセパレータを備え、負極にマグネシウムを用いたマグネシウム二次電池を作製し、充放電測定を行った。S - B U M B 1 8 C 6 電極の充放電の測定結果を図 7 に示す。

【 0 1 3 7 】

上記 S - B U M B 1 8 C 6 電極を用いたマグネシウム二次電池は、レートが 0 . 0 0 5 C であり、放電容量が 3 5 0 m A h / g であり、放充電サイクルは 1 0 サイクルであった。上記 S - B U M B 2 4 C 8 電極を用いたマグネシウム二次電池は、レートが 0 . 0 0 5 C であり、放電容量が 6 5 0 m A h / g であり、放充電サイクルは 1 0 サイクルであった。

S - B U M B 1 8 C 6 電極及び S - B U M B 2 4 C 8 電極は、マグネシウム二次電池の正極として機能し、本発明の含硫黄ポリマーがマグネシウム二次電池の正極材料として利用できることが明らかとなった。

マグネシウム二次電池において、マグネシウムイオンは二価のイオンであるため、一価のリチウムイオンに比べて正極材料との相互作用が強く、電極反応 (マグネシウム挿入脱

10

20

30

40

50

離反応の速度)が遅いという問題があった。しかし、上述の結果より、本発明の含硫黄ポリマーを含む電池材料は、正極におけるマグネシウム挿入脱離反応が容易に起こる材料であり、正極に適した材料であることがわかった。

【0138】

また、 $MgFeSiO_4$ を正極に、マグネシウムを負極に、 $Mg(TFSA)_2 / Triglyme$ を電解液に用いたマグネシウム二次電池が報告されているが("High energy density rechargeable magnesium battery using earth-abundant and non-toxic elements" Scientific Reports 4, Article number: 5622 Published 11 July 2014)、その作動温度は100と高温である。しかし、本発明のS-BUMB18C6電極又はS-BUMB24C8電極を正極に用いたマグネシウム二次電池の作動温度は25であり、このことから本発明の電池材料を用いた二次電池は優れているといえる。

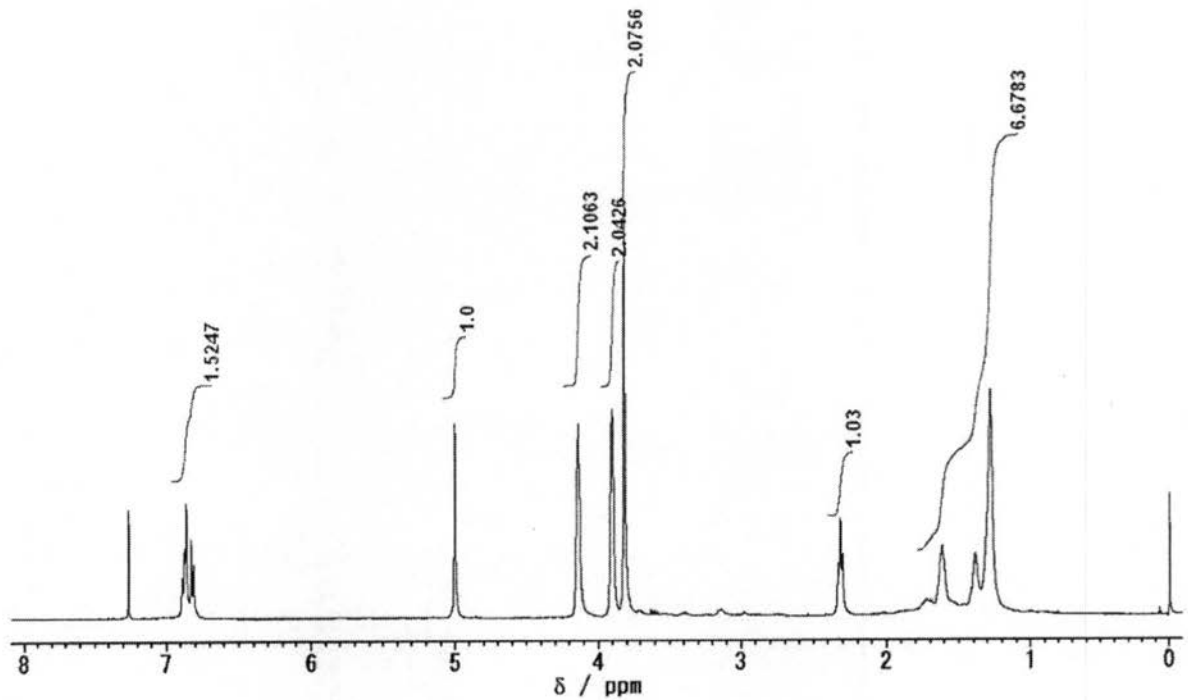
10

【産業上の利用可能性】

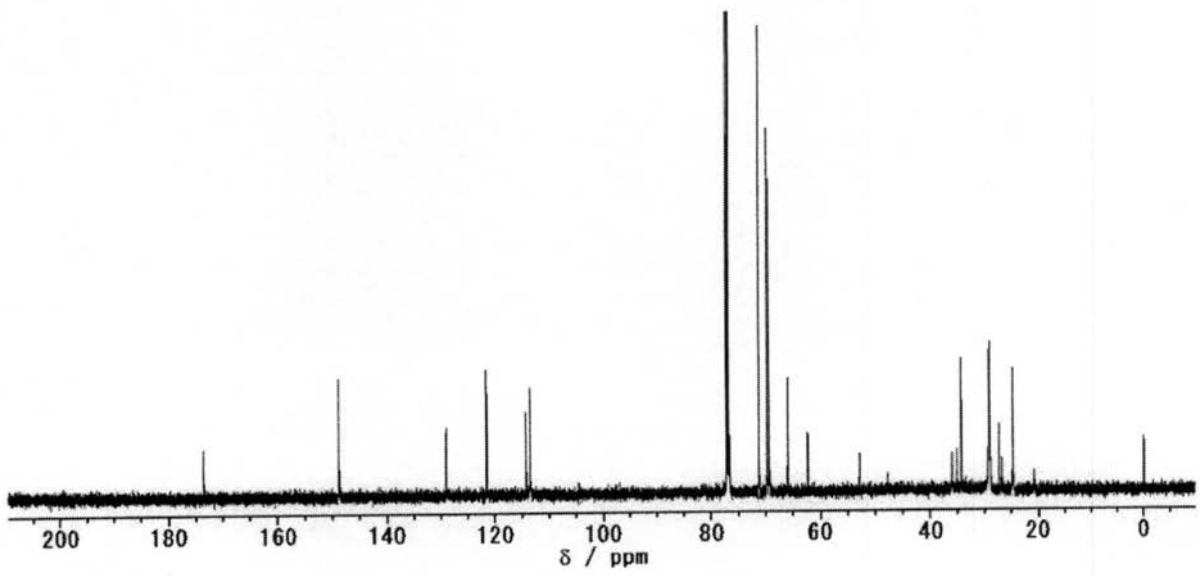
【0139】

本発明の含硫黄ポリマーは、二次電池を含む電池の電極材料、並びに建築産業又は自動車産業において、エラストマー及びゴム材料としての利用が可能である。また、本発明の含硫黄ポリマーをマグネシウム二次電池の正極材料として用いることができ、さらに上記マグネシウム二次電池は、室温で作動する。したがって、高温で作動するとき起こる電池の劣化を防ぐことができ、寿命が長い電池を得ることができる。

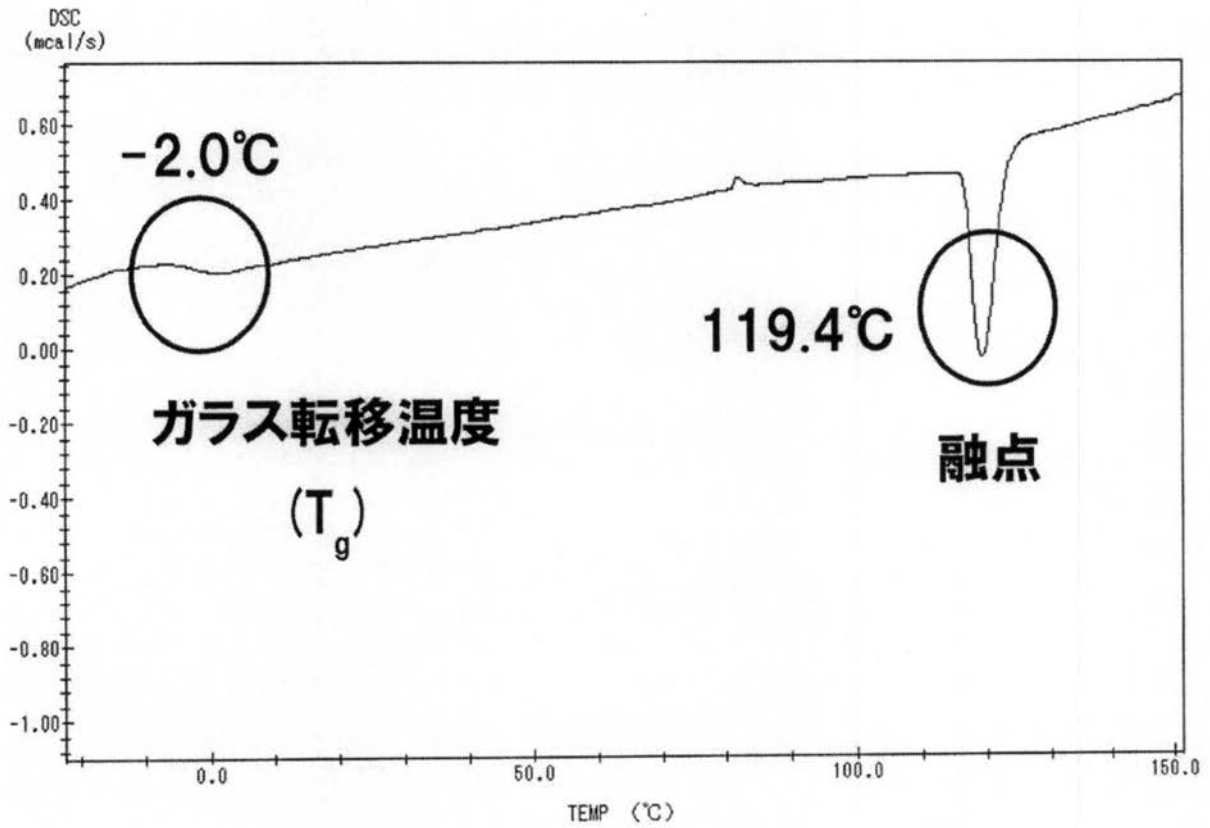
【図1】



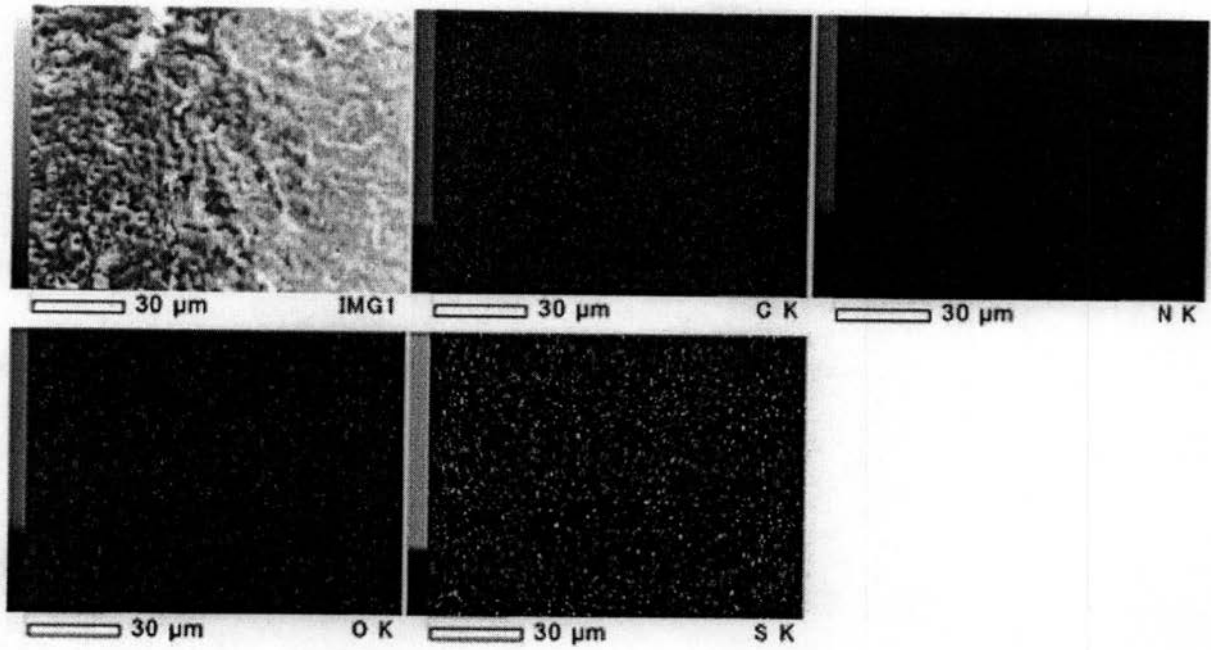
【 図 2 】



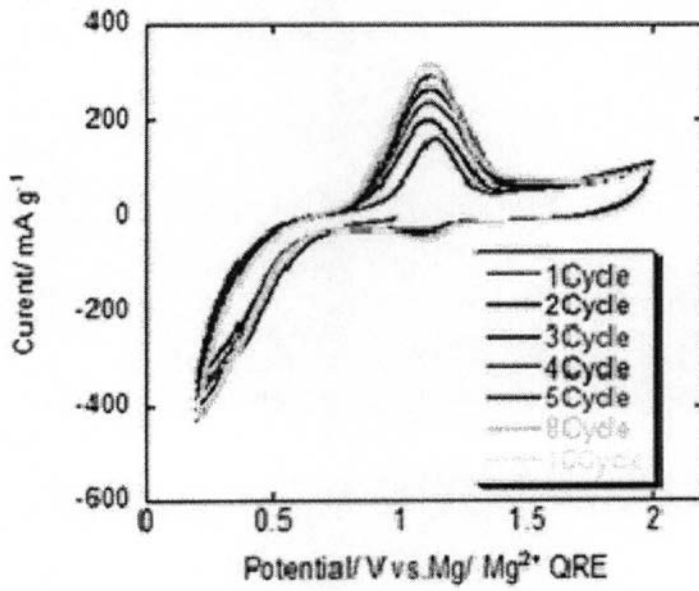
【 図 3 】



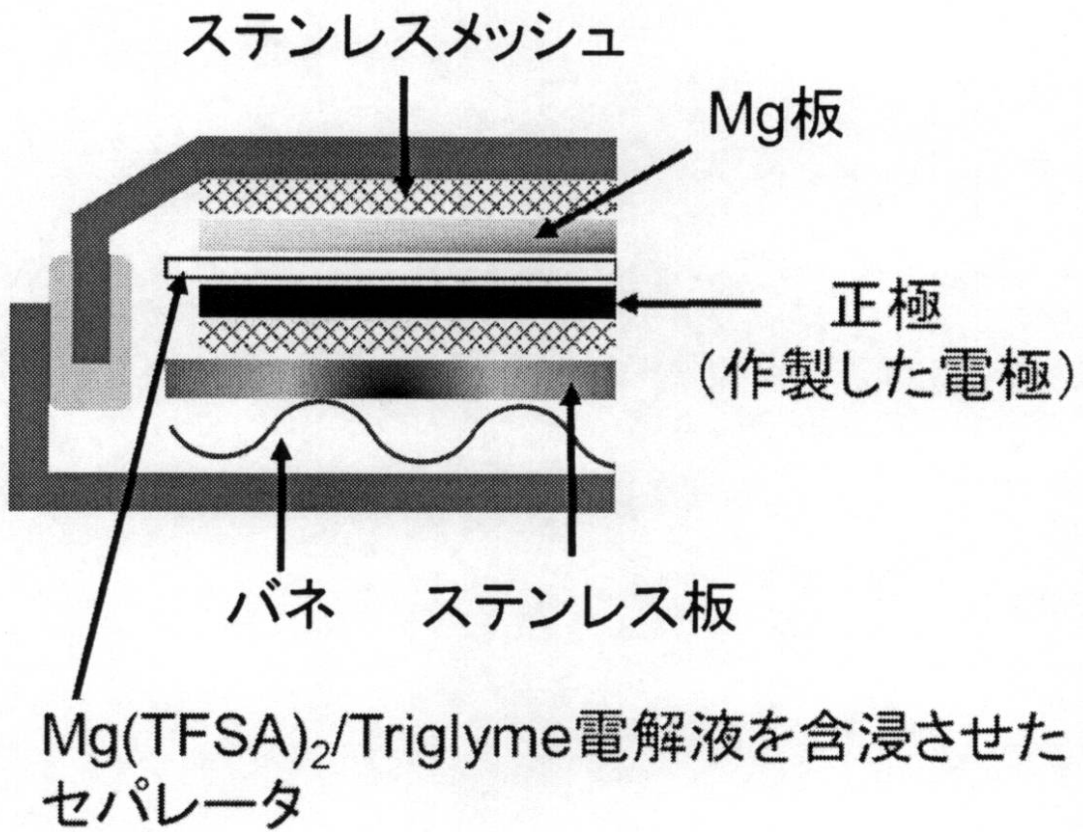
【 図 4 】



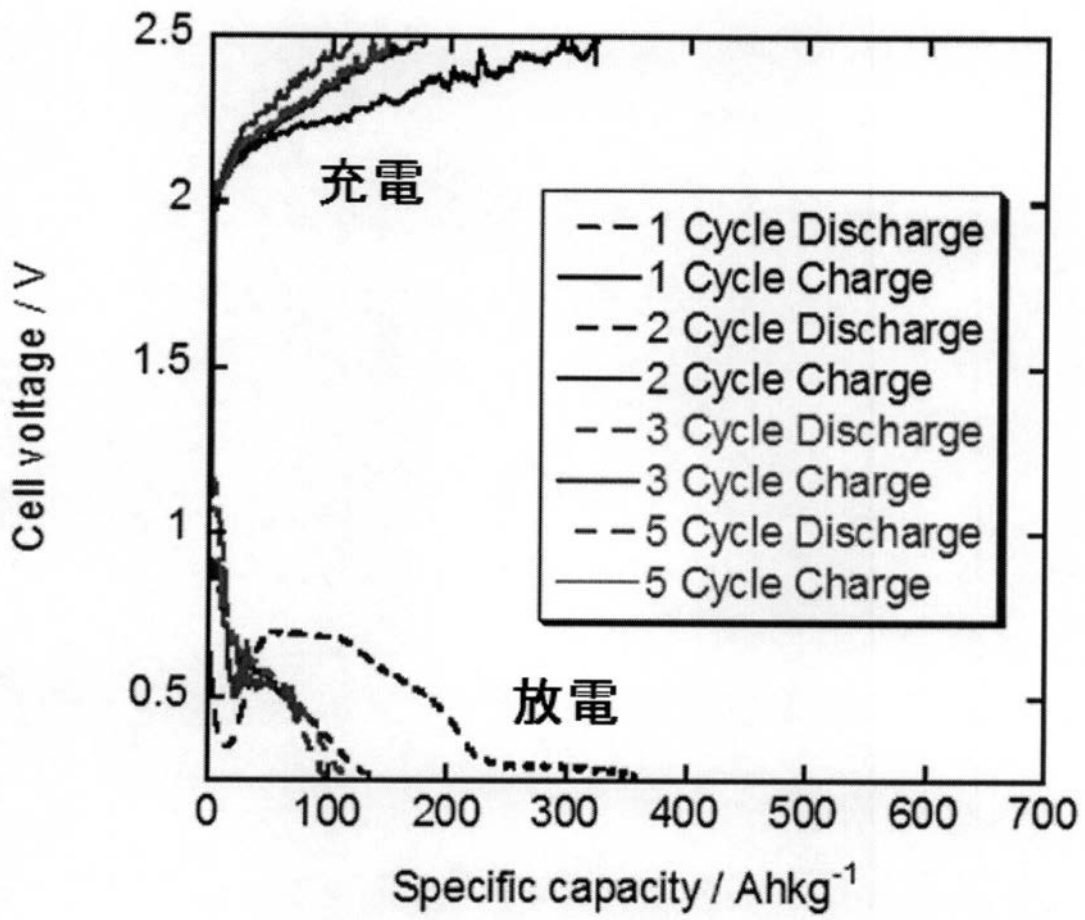
【 図 5 】



【図6】



【 図 7 】



フロントページの続き

特許法第30条第2項適用申請有り (1)平成26年9月27日～28日に開催された「2014年電気化学秋季大会」の口頭発表 (2)平成26年9月27日に公益社団法人電気化学会が発行した「2014年電気化学秋季大会講演要旨集」 (3)平成26年12月1日に掲載された「ナノテクノロジー・材料新技術説明会」ウェブサイト URL: <http://jstshingi.jp/abst/2014/nano/program.html#4> (4)平成27年1月30日に開催された「ナノテクノロジー・材料新技術説明会」の口頭発表 (5)平成27年1月30日に独立行政法人科学技術振興機構が発行した「ナノテクノロジー・材料新技術説明会」資料集

(出願人による申告)平成24年度、独立行政法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業(先端的低炭素化技術開発)における委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(74)代理人 100177714

弁理士 藤本 昌平

(74)代理人 100141391

弁理士 園元 修一

(72)発明者 堤 宏守

山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立大学法人山口大学工学部内

(72)発明者 吉本 信子

山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立大学法人山口大学工学部内

(72)発明者 山吹 一大

山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立大学法人山口大学工学部内

(72)発明者 金 仁泰

山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立大学法人山口大学工学部内

(72)発明者 板岡 加成恵

山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立大学法人山口大学工学部内

Fターム(参考) 4J015 EA09

4J100 AL66P BA02P BC43P CA01 FA03 FA28 JA43

5H029 AJ02 AJ03 AK16 AL11 AL12 AM02 AM07 BJ03 BJ12 HJ02

5H050 AA02 AA08 BA06 BA15 CA20 CA26 CB11 CB12 EA10 EA24

FA02 HA02