(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年11月14日(14.11.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/232344 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 8/44 (2006.01) *C08L 33/02* (2006.01)
C08F 220/04 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
C08K 5/00 (2006.01) *H01M 10/0565* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/016903

(22) 国際出願日： 2024年5月2日(02.05.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-076618 2023年5月8日(08.05.2023) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1036020 東京都中央区日本橋二丁目7番1号 Tokyo (JP). 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 Kyoto (JP).

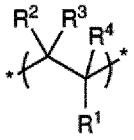
(72) 発明者: 中島 秀人 (NAKAJIMA Hideto); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 Ehime (JP). 大内誠 (OUCHI Makoto); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

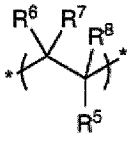
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

(54) **Title:** POLYMER, ELECTROLYTE COMPOSITION, AND BATTERY

(54) 発明の名称： 重合体、電解質組成物、及び電池



(A)



(B)

(57) **Abstract:** The present disclosure provides a polymer which comprises a structural unit (A) represented by formula (A) and a structural unit (B) represented by formula (B), wherein the half-value width of the peak associated with a carbonyl carbon atom in the -COOA group (wherein A represents an alkali metal element) is 1,380 Hz or less if a solid-state ^{13}C NMR analysis of the polymer is carried out at 25°C. (In formula (A), R^1 represents a -COOA group or a monovalent organic group having a -COOA group, and R^2 to R^4 each independently represent a hydrogen atom or a monovalent substituent, or alternatively, one of R^2 and R^3 is combined with R^4 to form a ring.) (In formula (B), R^5 represents a hydrogen atom or a monovalent substituent, and R^6 to R^8 each independently represent a hydrogen atom or a monovalent substituent, or alternatively, one of R^6 and R^7 is combined with R^8 to form a ring.)

(57) 要約：本開示は、式（A）で表される構造単位（A）と、式（B）で表される構造単位（B）と、を含む重合体であって、２５℃において重合体の固体^{13}ＣＮＭＲの測定を行った際に、－ＣＯＯＡ基（Ａはアルカリ金属元素である）のカルボニル炭素に由来するピークの半値幅が１３８０Ｈｚ以下である、重合体を提供する。（式（Ａ）中、R^1は－ＣＯＯＡ基又は－ＣＯＯＡ基を有する１価の有機基であり、R^2～R^4は、それぞれ独立に水素原子若しくは１価の置換基である、又はR^2及びR^3の一方はR^4と一緒になって環を形成している。）（式（Ｂ）中、R^5は水素原子又は１価の置換基であり、R^6～R^8は、それぞれ独立に水素原子若しくは１価の置換基である、又はR^6及びR^7の一方はR^8と一緒になって環を形成している。）

WO 2024/232344 A1

［続葉有］

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国（表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能）：ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 重合体、電解質組成物、及び電池

技術分野

[0001]　本開示は、重合体、電解質組成物及び電池に関する。

背景技術

[0002]　リチウムイオン電池等の正極及び負極間の金属イオンの移動に伴い充放電を行う電池は、高容量であることから盛んに研究が進められている。リチウムイオン電池等の電解質としては、有機溶媒又はイオン液体を含むリチウム塩の溶液などが知られている。一方、安全性とプロセス性の観点から、固体電解質、高分子電解質等の研究が進められている（特許文献１）。また、リチウムイオン電池以外にも、リチウムよりも存在量の大きいナトリウム、カリウム等の他のアルカリイオンを使用した電池に関する研究も進められている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００１－１７６５５６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　しかし、高分子電解質には、依然としてイオン伝導度の点で改善の余地がある。

[0005]　本開示は、上述の事情に鑑みてなされたものであり、イオン伝導度の高い重合体、電解質組成物、及びそれを用いた電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006]　本開示は、例えば、以下の［１］～［８］を提供する。

［１］

下記式（Ａ）で表される構造単位（Ａ）と、

下記式（Ｂ）で表される構造単位（Ｂ）と、を含む重合体であって、

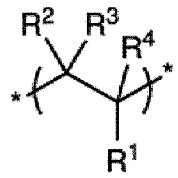
下記（１）～（３）の少なくとも一つを満たす、重合体。

（１）２５℃において前記重合体の固体^{13}ＣＮＭＲの測定を行った際に、－ＣＯＯＡ基（Ａはアルカリ金属元素である）のカルボニル炭素に由来するピークの半値幅が１３８０Ｈｚ以下である。

（２）５５℃において前記重合体の^{13}ＣＮＭＲの測定を重メタノール中にて行った際に、前記－ＣＯＯＡ基のカルボニル炭素に由来するピークの半値幅が８０Ｈｚ以下である。

（３）５５℃において前記重合体の^{13}ＣＮＭＲの測定を重メタノール中にて行った際に、前記－ＣＯＯＡ基のカルボニル炭素に由来するピークの半値幅に対するピーク高さの比が０．４×１０$^{-4}$ａｂｎ／Ｈｚ以上である。

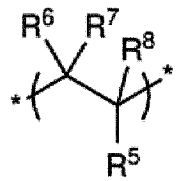
[化1]



(A)

（式（Ａ）中、Ｒ^{1}は－ＣＯＯＡ基又は－ＣＯＯＡ基を有する１価の有機基であり、Ｒ^{2}～Ｒ^{4}は、それぞれ独立に水素原子若しくは１価の置換基である、又はＲ^{2}及びＲ^{3}の一方は水素原子若しくは１価の置換基であり、他方はＲ^{4}と一緒になって環を形成している。＊は、構造単位（Ａ）の他の構造単位との結合部分である。）

[化2]



(B)

（式（Ｂ）中、Ｒ^{5}は水素原子又は１価の置換基であり、Ｒ^{6}～Ｒ^{8}は、それぞ

れ独立に水素原子若しくは１価の置換基である、又はＲ^{6}及びＲ^{7}の一方は水素原子若しくは１価の置換基であり、他方はＲ^{8}と一緒になって環を形成している。＊は、構造単位（Ｂ）の他の構造単位との結合部分である。）

［２］

前記Ａがナトリウム又はリチウムを含む、［１］の重合体。

［３］

［１］又は［２］の重合体を含む、電解質組成物。

［４］

可塑剤を更に含み、

前記可塑剤がカーボネート系溶媒、エーテル系溶媒、フッ素系溶媒、及びリン酸エステル系溶媒からなる群より選ばれる少なくとも１種以上を含む、［３］の電解質組成物。

［５］

アニオンレセプターを更に含む、［３］又は［４］の電解質組成物。

［６］

アルカリ金属塩を更に含む、［３］～［５］のいずれか一つの電解質組成物。

［７］

－ＣＯＯＡ基（Ａはアルカリ金属元素である）を有するモノマー（Ａ）と、モノマー（Ａ）以外のモノマー（Ｂ）とを含む単量体混合物を重合させてなる重合体であって、モノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）との重合反応におけるモノマー（Ａ）の反応性比ｒ１及びモノマー（Ｂ）の反応性比ｒ２が共に０．５以下である、重合体。

［８］

［３］～［６］のいずれか一つの電解質組成物を含む、電池。

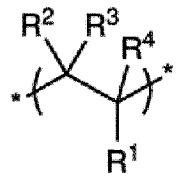
発明の効果

[0007] 本開示によれば、イオン伝導度の高い重合体、電解質組成物、及びそれを用いた電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 本実施形態の重合体は、－ＣＯＯＡ基（Ａはアルカリ金属元素である）を有する。上記重合体は、下記式（Ａ）で表される構造単位（Ａ）と、下記式（Ｂ）で表される構造単位（Ｂ）と、を含む。上記重合体は、構造単位（Ａ）と構造単位（Ｂ）とが交互に配列している傾向が高いものであってよく、交互共重合体であってもよい。上記重合体を構成する構造単位は、上記構造単位（Ａ）のほかにカルボニル基を有する構造単位を有しなくてよく、また構造単位（Ａ）及び構造単位（Ｂ）からなってもよい。

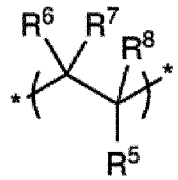
[化3]



(A)

（式（Ａ）中、Ｒ^{1}は－ＣＯＯＡ基又は－ＣＯＯＡ基を有する１価の有機基であり、Ｒ^{2}～Ｒ^{4}は、それぞれ独立に水素原子若しくは１価の置換基である、又はＲ^{2}及びＲ^{3}の一方は水素原子若しくは１価の置換基であり、他方はＲ^{4}と一緒になって環を形成している。＊は、構造単位（Ａ）の他の構造単位との結合部分である。）

[化4]



(B)

（式（Ｂ）中、Ｒ^{5}は水素原子又は１価の置換基であり、Ｒ^{6}～Ｒ^{8}は、それぞれ独立に水素原子若しくは１価の置換基である、又はＲ^{6}及びＲ^{7}の一方は水素原子若しくは１価の置換基であり、他方はＲ^{8}と一緒になって環を形成している。＊は、構造単位（Ｂ）の他の構造単位との結合部分である。）

[0009] 上記重合体は、重合体の分子鎖中に、各構造単位が比較的均一に分散されて導入されており、特に重合体中の各構造単位（Ａ）が置かれた環境の均一性が高いものとなっている。このため、上記重合体は所定条件下で測定されるＮＭＲスペクトルにおいて、カルボニル炭素に由来するピークの半値幅が狭いものとなっている。このように上記重合体の分子鎖中に似たような環境で分散された構造単位（Ａ）が存在することで、構造単位（Ａ）間でのアルカリ金属元素のカチオンの移動が容易なものとなり、優れたイオン伝導性を発揮することができる。一方、重合体の分子鎖内で構造単位（Ａ）と構造単位（Ｂ）とがランダムに配列している等、各構造単位（Ａ）が置かれた環境が構造単位ごとに異なる場合、重合体の分子鎖中に構造単位（Ａ）が存在しない部分が生じるなど構造単位（Ａ）間の距離等もばらつくと考えられ、アルカリ金属元素のカチオンがひとたび重合体の有する－ＣＯＯ$^-$基と強く相互作用すると、その後の移動にエネルギーを要し、全体としてイオン伝導性は構造から期待されるほどに発揮されない。また、上述のように、環境の異なる構造単位（Ａ）が存在する場合、各構造単位（Ａ）のカルボニル炭素の共鳴周波数が異なり、ピークの幅が広くなる。換言すれば、重合体に固定化されたアニオンをポリマー鎖上に均一に分布させることで、Ｌｉ$^+$が隣の－ＣＯＯ$^-$基と相互作用しやすくなり、隣の－ＣＯＯ$^-$基へと移動することが容易になる。一方で、固定化アニオンが不均一になると、ポリマー鎖上に－ＣＯＯ$^-$基が存在しない部分が生じてしまうことになり、その部分をＬｉ$^+$が移動することが困難になる。そのため、ポリマー鎖に沿ったＬｉ$^+$移動を考えた際には、アニオンは均一に分散していることが重要であると考えられる。一方、構造単位（Ａ）のみからなるホモポリマーでは、一般的に固定化されたアニオンが互いに近い距離に存在することになる。その結果、イオン相互作用が強く作用することになり、対カチオンでアルカリ金属元素のカチオンの移動は困難となる。本実施形態の重合体は、構造単位（Ａ）と構造単位（Ｂ）とが交互配列した領域を有していてよい。

[0010] 上記重合体は、上記重合体は所定条件下で測定されるＮＭＲスペクトルに

おいて、カルボニル炭素に由来するピークの半値幅が狭く、下記（１）～（３）の少なくとも一つを満たす。換言すれば、本開示は、ＮＭＲスペクトルのカルボニル炭素に由来するピークの半値幅が、重合体中の構造単位（Ａ）の分子内における分布を把握する指標として有用であるとの思想に基づくものであるともいえる。

（１）２５℃において上記重合体の固体^{13}ＣＮＭＲの測定を行った際に、－ＣＯＯＡ基のカルボニル炭素に由来するピークの半値幅が１３８０Ｈｚ以下である。

（２）５５℃において上記重合体の^{13}ＣＮＭＲの測定を重メタノール中にて行った際に、上記－ＣＯＯＡ基のカルボニル炭素に由来するピークの半値幅が８０Ｈｚ以下である。

（３）５５℃において上記重合体の^{13}ＣＮＭＲの測定を重メタノール中にて行った際に、上記－ＣＯＯＡ基のカルボニル炭素に由来するピークの半値幅に対するピーク高さの比が０．４×１０$^{-4}$ａｂｎ／Ｈｚ以上である。

[0011] 条件（１）について、固体^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルにおけるカルボニル炭素に由来するピークの半値幅は、１３５０Ｈｚ以下であってよく、１３３０Ｈｚ以下であってよく、１３００Ｈｚ以下であってよく、１２８０Ｈｚ以下であってよく、１２５０Ｈｚ以下であってよい。また、固体^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルにおけるカルボニル炭素に由来するピークの半値幅は、５００Ｈｚ以上であってよく、６００Ｈｚ以上であってよく、７００Ｈｚ以上であってよく、７５０Ｈｚ以上であってよく、８００Ｈｚ以上であってよい。１０００Ｈｚ以上であってよく、１０５０Ｈｚ以下であってよく、１１００Ｈｚ以上であってよく、１１５０Ｈｚ以上であってよく、１２００Ｈｚ以下であってよい。なお、本明細書において、特に断らない限り半値幅は半値全幅（ＦＷＨＭ）である。カルボニル炭素に由来するピークが複数観測される場合、最も強度の大きいピークの半値幅が上記範囲であってよい。

[0012] 条件（２）について、重メタノール（CD_3OD）中で測定した重合体の－ＣＯＯＡ基のカルボニル炭素に由来するピークの半値幅は、７０Ｈｚ以下で

あってよく、６０Ｈｚ以下であってよく、５０Ｈｚ以下であってよく、４０Ｈｚ以下であってよい。重メタノール（CD_3OD）中で測定した重合体の－ＣＯＯＡ基のカルボニル炭素に由来するピークの半値幅は、５Ｈｚ以上であってよく、７Ｈｚ以上であってよく、１０Ｈｚ以上であってよい。

[0013] 条件（３）についてピークの半値幅に対するピーク高さの比（ピーク高さ／半値幅）が０．５×10^{-4}ａｂｎ／Ｈｚ以上であってよく、０．７５×10^{-4}ａｂｎ／Ｈｚ以上であってよく、１．０×10^{-4}ａｂｎ／Ｈｚ以上であってよく、１．２×10^{-4}ａｂｎ／Ｈｚ以上であってよい。条件（３）についてピークの半値幅に対するピーク高さの比（ピーク高さ／半値幅）が５．０×10^{-4}ａｂｎ／Ｈｚ以下であってよく、３．０×10^{-4}ａｂｎ／Ｈｚ以下であってよい。

[0014] 本実施形態の重合体は、アルカリ金属化されたカルボキシル基を有するアルカリ金属含有重合体である。本明細書においてアルカリ金属化されたカルボキシル基とは、－ＣＯＯＨ基のＨがアルカリ金属元素に置換された基を意味する。

[0015] －ＣＯＯＡ基におけるＡは、カリウム、ナトリウム及びリチウムからなる群から選択される少なくとも１種を含んでいてよく、ナトリウム及びリチウムの少なくとも一方を含んでいてよく、リチウムを含んでいてよい。

[0016] 重合体に含まれるアルカリ金属元素のうち１種のアルカリ金属元素の含有量が、８０モル％以上であってよく、８５モル％であってよく、９０モル％であってよい。当該１種のアルカリ金属元素は、カリウム、ナトリウム又はリチウムであってよく、ナトリウム又はリチウムであってよく、リチウムであってよい。

[0017] 上記式（Ａ）においてR^1は、－ＣＯＯＡ基自体であってよいが、－ＣＯＯＡ基を有する１価の有機基であってよい。上記１価の有機基が有する炭素原子の個数は、１～２０個であってよく、１～１５個であってよく、１～１０個であってよく、１～５個であってよく、１～３個であってよい。１価の有機基は、一つ又は複数個の－ＣＯＯＡ基を有していてよく、１つの－ＣＯＯ

Ａ基を有していてよい。上記有機基としては、－ＣＯＯＡ基を置換基として有する基であって、炭化水素基、当該炭化水素基における一つ以上の炭素原子（メチレン基）が－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－の連結基により置換されて形成された化学構造を有する基等、複素環を有する基等の１価の基が挙げられる。上記－ＣＯＯＡ基は、$Ｒ^{1}$における他の部分の炭素原子に結合している。また、上記１価の基は、炭素原子に結合する水素原子を置換する置換基を有していてもよい。上記置換基としては、例えば、ハロゲン原子等の電子求引基が挙げられる。上記炭化水素基としては特に限定されず、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。上記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状炭化水素基、分岐鎖状炭化水素基、及び環式炭化水素基のいずれであってもよい。また、上記炭化水素基は、飽和炭化水素基及び不飽和炭化水素基のいずれであってもよい。なお、本明細書において、芳香族炭化水素基は、ベンゼン環等の芳香族部分を有する炭化水素基であって、脂肪族部分を有していてもよい。また、本明細書において、環式炭化水素基は、脂肪族の炭素環部分を有する炭化水素基であって、直鎖又は分岐鎖の脂肪族部分を有していてもよい。

[0018] 上記式（Ａ）において$Ｒ^{1}$は、$－Ｒ^{9}－$ＣＯＯＡで表される基であってよい。ここで$Ｒ^{9}$は、２価の有機基である。２価の有機基が有する炭素原子の個数は、１～１９個であってよく、１～１４個であってよく、１～９個であってよく、１～４個であってよく、１又は２個であってよい。上記２価の有機基としては、炭化水素基、当該炭化水素基における一つ以上の炭素原子（メチレン基）が－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－の連結基により置換されて形成された化学構造を有する基等、複素環を有する基等の１価の基が挙げられる。また、上記２価の基は、炭素原子に結合する水素原子を置換する置換基を有していてもよい。上記置換基としては、例えば、ハロゲン原子等の電子求引基が挙げられる。上記炭化水素基としては特に限定されず、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。上記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状炭化水素基、分岐鎖状炭化水素

基、及び環式炭化水素基のいずれであってもよい。また、上記炭化水素基は、飽和炭化水素基及び不飽和炭化水素基のいずれであってもよい。

[0019] 上記式（Ａ）においてＲ^{1}が含み得る電子求引基はハロゲン原子、スルホン酸基又はその塩、スルホン酸エステル、ニトロ基、ニトリル基、カルボキシル基又はその塩などが挙げられる。ハロゲン原子としては、ＣＩ及びＦの少なくとも一方であってよく、Ｆであってよい。

[0020] 上記式（Ａ）においてＲ^{4}が、１価の置換基である場合、当該置換基としては、１価の有機基が挙げられる。１価の有機基が有する炭素原子の個数は、１～２０個であってよく、１～１５個であってよく、１～１０個であってよく、１～５個であってよく、１～３個であってよい。上記１価の有機基としては、炭化水素基、当該炭化水素基における一つ以上の炭素原子（メチレン基）が－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－の連結基により置換されて形成された化学構造を有する基等、複素環を有する基等の１価の基が挙げられる。上記式（Ａ）におけるＲ^{4}は、水素原子又はメチル基であってよい。上記式（Ａ）におけるＲ^{4}が、１価の有機基である場合、Ｒ^{2}又はＲ^{3}は、－ＣＯＯＡ基を有する基であってよく、－ＣＯＯＡ基であってもよい。

[0021] 上記式（Ａ）においてＲ^{2}又はＲ^{3}が、１価の置換基である場合、当該置換基としては、１価の有機基が挙げられる。上記１価の有機基としては、上述のＲ^{4}として例示したものが挙げられる。Ｒ^{2}及びＲ^{3}の少なくとも一方は水素原子であってよく、Ｒ^{2}及びＲ^{3}の両方が水素原子であってよい。上記式（Ａ）におけるＲ^{2}又はＲ^{3}が、１価の有機基である場合、Ｒ^{4}は、－ＣＯＯＡ基を有する基であってよく、－ＣＯＯＡ基であってもよい。

[0022] 上記式（Ａ）においてＲ^{2}及びＲ^{3}の一方がＲ^{4}と一緒になって環を形成している場合、当該環の環員としては、４～１０であってよく、５～８であってよく、５又は６であってよい。環員である炭素原子には置換基が結合していてもよい。上記置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子などが挙げられる。

[0023] 構造単位（Ｂ）は、構造単位（Ａ）以外の構造単位であり、－ＣＯＯＡ基を含まない。

[0024] 上記式（Ｂ）においてＲ^{5}が１価の置換基である場合、１価の有機基であってよい。上記１価の有機基が有する炭素原子の個数は、１～２０個であってよく、２～１５個であってよく、４～１０個であってよい。上記有機基としては、炭化水素基、当該炭化水素基における一つ以上の炭素原子（メチレン基）が－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－の連結基により置換されて形成された化学構造を有する基等、複素環を有する基等の１価の基が挙げられ、芳香環を有する基であってよい。上記芳香環としては、炭素環及び複素環の少なくとも一方を有していてよく、炭素環であってよい。上記式（Ｂ）におけるＲ^{5}が有する芳香環の環員である原子が式（Ｂ）におけるエチレン基の炭素原子（式（Ｂ）においてＲ^{5}が直接結合している炭素原子）に結合していてよく、Ｒ^{5}が有する芳香環の環員である炭素原子が式（Ｂ）におけるエチレン基の炭素原子に結合していてよい。上記芳香環を有する基としては、単環系及び縮合環系のいずれであってもよく、ベンゼン環を有する基であってよい。上記芳香環を有する基は、１価の置換基を有していてよく、当該１価の置換基は、芳香環の環員である炭素原子に結合していてよい。

[0025] 上記式（Ｂ）において、Ｒ^{5}が芳香環を有する基であって、上記芳香環を有する基が芳香環に結合する１価の置換基を有している場合、芳香環に結合する１価の置換基としては、１価の有機基、ハロゲン原子等の電子求引基（１価の有機基であるものを除く）、アミノ基（－ＮＨ$_{2}$）等の電子供与基（１価の有機基であるものを除く）などが挙げられる。上記芳香環に結合する１価の置換基としては、１価の有機基としては、置換又は未置換の炭化水素基、式：－Ｒ^{41}－（Ｗ^{1}－Ｒ^{42}）$_{n}$－Ｗ^{2}Ｒ^{43}で表される基が挙げられる。上記式：－Ｒ^{41}－（Ｗ^{1}－Ｒ^{42}）$_{n}$－Ｗ^{2}Ｒ^{43}で表される基は、ベンゼン環のパラ位に結合していてよい。Ｗ^{1}は、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－等の２価基であってよく、－Ｏ－であってよい。Ｗ^{2}は、－Ｏ－、－

Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－等の２価基であってよく、－Ｏ－であってよい。

[0026] 上記式：－R^{41}－（W^{1}－R^{42}）$_{n}$－$W^{2}$$R^{43}$で表される基において$R^{41}$は、共有結合、又は２価の有機基である。２価の有機基は２価の炭化水素基であってよい。２価の炭化水素基が有する炭素原子の個数は、１～８個であってよく、１～５個であってよく、１～３個であってよい。２価の炭化水素基に結合する水素原子は１価の置換基等の置換基によって置換されていてもよい（すなわち、置換された炭化水素基であってよい）。上記置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子などが挙げられる。上記２価の炭化水素基は、芳香族炭化水素基及び脂肪族炭化水素基のいずれであってもよく、脂肪族炭化水素基であってよい。上記脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であってよく、直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素基であってよい。上記２価の炭化水素基として具体的には、メチレン基、エチレン基、１，２－プロピレン基、１，３－プロピレン基、又はこれらが有する水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子で置換した基であってよく、メチレン基であってよい。

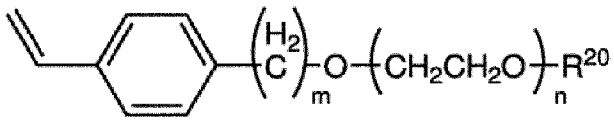
[0027] 上記式：－R^{41}－（W^{1}－R^{42}）$_{n}$－$W^{2}$$R^{43}$で表される基において$R^{42}$は、２価の有機基であり、２価の炭化水素基であってよい。上記２価の炭化水素基が有する炭素原子の個数は、１～８個であってよく、１～５個であってよく、１～３個であってよい。上記２価の炭化水素基に結合する水素原子は１価の置換基等の置換基によって置換されていてもよい（すなわち、置換された炭化水素基であってよい）。上記置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子などが挙げられる。上記２価の炭化水素基は、芳香族炭化水素基及び脂肪族炭化水素基のいずれであってもよく、脂肪族炭化水素基であってよい。上記脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であってよく、直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素基であってよい。上記２価の炭化水素基として具体的には、メチレン基、エチレン基、１，２－プロピレン基、１，３－プロピレン基、又はこれらが有する水素原子の一部又は全部をフッ素原子等のハ

ロゲン原子で置換した基であってよく、エチレン基であってよい。上記式：－R^{41}－（W^1－R^{42}）$_n$－W^2R^{43}で表される基において、ｎは、１～１０であってよく、１～５であってよく、１～３であってよい。上記ｎは、整数であってもよく、有理数（例えば、ｎが、重合体が有する構造単位（Ｂ）に渡る平均値である場合等）であってもよい。一つの構造単位内に上記R^{42}が複数ある場合、それらは異なっていても同一であってもよい。

[0028] 上記式：－R^{41}－（W^1－R^{42}）$_n$－W^2R^{43}で表される基において、R^{43}は、水素原子又は２価の炭化水素基であってよい。上記１価の炭化水素基が有する炭素原子の個数は、１～８個であってよく、１～５個であってよく、１～３個であってよい。上記１価の炭化水素基に結合する水素原子は１価の置換基等の置換基によって置換されていてもよい（すなわち、置換された炭化水素基であってよい）。上記置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子などが挙げられる。上記１価の炭化水素基は、芳香族炭化水素基及び脂肪族炭化水素基のいずれであってもよく、脂肪族炭化水素基であってよい。上記脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であってよく、直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素基であってよい。上記２価の炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ｎ－プロピル基、又はこれらが有する水素原子の一部又は全部をフッ素原子等のハロゲン原子で置換した基であってよく、メチル基であってよい。

[0029] 構造単位（Ｂ）は、下記式（Ｂ１）で表される単量体に由来する構造単位のうち少なくとも１種を含んでいてよい。

[化5]



（Ｂ１）

（式中、ｍは０～４であり、ｎは０～１０である。R^{20}は、水素原子又は、炭素数１～４のアルキル基であってよい。アルキル基は、メチル基又はエチル基であってよく、メチル基であってよい。）

[0030] 上記式（Ｂ１）において、ｍは１～３であってよく、１～２であってよく、１であってよい。上記ｍは整数であってよく、重合体に含まれる式（Ｂ１）で表される単量体に由来する構造単位全体に渡る平均値（この場合、ｍは、有理数である。）であってもよい。式（Ｂ１）において、ｎは１～４であってよく、１～３であってよい。上記ｎは整数であってよく、重合体に含まれる式（Ｂ１）で表される単量体に由来する構造単位全体に渡る平均値（この場合、ｎは、有理数である。）であってもよい。

[0031] 上記式（Ｂ）においてＲ^{6}～Ｒ^{8}の少なくとも一つが１価の置換基である場合、当該置換基としては、１価の有機基が挙げられる。上記１価の有機基としては、上述のＲ^{4}として例示したものが挙げられる。上記式（Ｂ）におけるＲ^{6}～Ｒ^{8}の少なくとも一つは水素原子であってよく、Ｒ^{6}～Ｒ^{8}のすべてが水素原子であってよい。

[0032] 本開示に係る重合体は、構造単位（Ａ）を複数含むが、複数の構造単位（Ａ）は互いに同一であっても異なってもよく、化学構造の異なる複数種の構造単位（Ａ）を含んでいてよい。また、本開示に係る重合体は、構造単位（Ｂ）を複数含んでよく、複数の構造単位（Ｂ）が含まれる場合、複数の構造単位（Ｂ）は、互いに同一であっても異なってもよく、化学構造の異なる複数種の構造単位（Ｂ）を含んでいてよい。

[0033] 本開示に係る重合体の数平均分子量（Ｍｎ）は、５０００～４０００００であってよく、８０００～２０００００であってよく、１００００～１５００００であってよく、１００００～１０００００であってよく、１００００～５００００であってよい。重合体の数平均分子量は、ゲルパーミエイションクロマトグラフィーにより測定することができる。

[0034] 上記ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）は、以下に示す条件の下で測定するものとする。なお、検量線の作成には、標準物質としては、ポリメチルメタクリレートの標準サンプル（Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ社製、Ｍｎが８００～２２００００）を用いるものとする。

＜ＧＰＣ測定条件＞

装置：ＧＰＣ－１０４（Ｓｈｏｄｅｘ）

ＤＵ－Ｈ２０００ ｐｒｅｃｉｓｉｏｎ ｐｕｍｐ

７４Ｓ－ＲＩ ｒｅｆｒａｃｔｉｖｅ－ｉｎｄｅｘ ｄｅｔｅｃｔｏｒ

４１－ＵＶ ＵＶ／ｖｉｓ ｄｅｔｅｃｔｏｒ

カラム：Ｓｈｏｄｅｘ ＬＦ－４０４

温度：４０℃

溶媒：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

流量：０．３ｍＬ／分

背圧：３．０ＭＰａ

検出：ＲＩ

サンプル濃度：０．５質量％のＴＨＦ溶液

注入量：１０μＬ

[0035] 本実施形態の重合体の製造方法としては、モノマーの反応性比が０．５以下となるような単量体を含む単量体組成物をラジカル重合させる方法が挙げられる。なお、モノマーの反応性比は、Ｆｉｎｅｍａｎ－Ｒｏｓｓ法又はＫｅｌｅｎ-Ｔｕｅｄｏｓ法にて算出することができる。重合体の製造方法としては、具体的には、以下の２つの製造方法（製造方法（Ｉ）及び製造方法（ＩＩ））が例示できる。

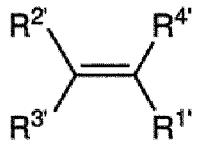
（Ｉ）－ＣＯＯＡ基を誘導できる官能基を有するモノマー（Ａ’）と、モノマー（Ａ’）及びモノマー（Ａ’）の上記官能基を－ＣＯＯＡ基に変換したモノマー以外のモノマー（Ｂ）とを含む単量体混合物を重合させて原料重合体を得る工程と、原料重合体における上記官能基を－ＣＯＯＡ基に変換する工程とを備える方法。モノマー（Ａ’）とモノマー（Ｂ）とは、モノマー（Ａ’）とモノマー（Ｂ）との重合反応におけるモノマー（Ａ’）の反応性比ｒ１’及びモノマー（Ｂ）の反応性比ｒ２’が共に０．５以下であるように選択できる。

（ＩＩ）－ＣＯＯＡ基を有するモノマー（Ａ）と、モノマー（Ａ）以外のモノマー（Ｂ）とを含む単量体混合物を重合させる工程を含み、モノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）との重合反応におけるモノマー（Ａ）の反応性比ｒ１及びモノマー（Ｂ）の反応性比ｒ２が共に０．５以下である方法。

[0036] ここで、製造方法（Ｉ）においては、モノマー（Ａ’）に由来する構造単位は、原料重合体に構造単位として組み込まれた後に－ＣＯＯＡ基を誘導できる官能基を－ＣＯＯＡ基に変換することにより、上記構造単位（Ａ）となる。なお、本明細書において、特に断らない限り、モノマーに由来する構造単位とは、ラジカル重合の場合、当該モノマーをラジカル重合することにより直接得られる化学構造を有する構造単位を意味する。

[0037] モノマー（Ａ’）としては、以下の式（ＭＡ’）で表されるものが挙げられる。式（ＭＡ’）においてＲ^{1}’～Ｒ^{4}’は、それぞれ、式（Ａ）のＲ^{1}～Ｒ^{4}に対応してよい。

[化6]

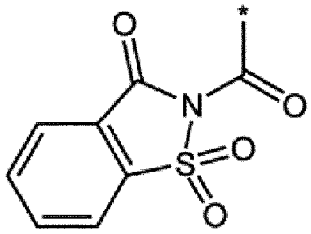


(MA')

（式（ＭＡ’）中、Ｒ^{1}’は－ＣＯＯＡ基を誘導できる官能基であり、Ｒ^{2}～Ｒ^{4}は、それぞれ独立に水素原子若しくは１価の置換基である、又はＲ^{2}及びＲ^{3}の一方は水素原子若しくは１価の置換基であり、他方はＲ^{4}と一緒になって環を形成している。上記Ａはアルカリ金属元素である。）

[0038] 上記モノマー（Ａ’）が有する－ＣＯＯＡ基を誘導できる官能基としては、加水分解されて－ＣＯＯＨ基となる基が挙げられる。上記加水分解されて－ＣＯＯＨ基となる基としては、例えば、－ＣＯＯＲ基（Ｒは、１価の有機基であり、置換又は未置換の炭化水素基であってよく、置換又は未置換のアルキル基であってよい。）であってよく、以下の官能基等が挙げられる。

[化7]



（式中、＊は上記官能基の結合部位であり、ベンゼン環の水素原子は置換基により置換されていてもよい。）

[0039] 製造方法（ｉ）におけるモノマー（Ａ’）とモノマー（Ｂ）との重合反応におけるモノマー（Ａ’）の反応性比ｒ１’は０．４以下であってよく、０．３以下であってよく、０．２以下であってよく、０．０５以下であってよい。モノマー（Ａ’）とモノマー（Ｂ）との重合反応におけるモノマー（Ｂ）の反応性比ｒ２’は０．４以下であってよく、０．３以下であってよく、０．２以下であってよく、０．０５以下であってよい。

[0040] 製造方法（ｉｉ）においては、モノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）との重合反応におけるモノマー（Ａ）の反応性比ｒ１が０．４以下であってよく、０．３以下であってよく、０．２以下であってよく、０．０５以下であってよい。モノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）との重合反応におけるモノマー（Ｂ）の反応性比ｒ２が０．４以下であってよく、０．３以下であってよく、０．２以下であってよく、０．０５以下であってよい。

[0041] 製造方法（ｉｉ）においてｒ１及びｒ２が大きい場合（例えば、共に０．５より大きい場合）であっても、モノマー（Ａ）に由来する構造単位と同じ構造単位を誘導できるモノマー（Ａ’）のうち、モノマー（Ｂ）との重合反応において、反応性比が低いものを選択することにより得られた重合体の上記ＮＭＲスペクトルの半値幅を所定の範囲とすることができる。

[0042] エチレン性不飽和基を有する単量体２種以上の重合においては、一般に、単量体のモノマー反応性比が１より小さいことで、交互共重合性が高まる。また、エチレン性不飽和基が電子不足であるモノマーＸと、エチレン性不飽和基が電子豊富であるモノマーＹとを重合させた場合、モノマーＸとモノマ

ーＹとが交互に配列された共重合体が得られやすい。

[0043] 製造方法（Ｉ）においては、モノマー（Ａ’）におけるエチレン性不飽和基が電子不足であり、モノマー（Ｂ）のエチレン性不飽和基が電子豊富であると、モノマー（Ａ’）に由来する構造単位とモノマー（Ｂ）に由来する構造単位とが交互に配列した重合体が得られやすい。そのため、モノマー（Ａ’）として電子求引基を有するものを使用してよい。また、モノマー（Ｂ）として、エチレン性不飽和基に直接結合した芳香環を有するものを使用してよい。モノマー（Ｂ）は更に電子供与基を有するものであってよい。

[0044] 製造方法（ＩＩ）においては、モノマー（Ａ）におけるエチレン性不飽和基が電子不足であり、モノマー（Ｂ）のエチレン性不飽和基が電子豊富であると、モノマー（Ａ）に由来する構造単位とモノマー（Ｂ）に由来する構造単位とが交互に配列した重合体が得られやすい。そのため、モノマー（Ａ）として電子求引基を有するものを使用してよい。また、モノマー（Ｂ）として、エチレン性不飽和基に直接結合した芳香環を有するものを使用してよい。モノマー（Ｂ）は更に電子供与基を有するものであってよい。

[0045] 本実施形態の製造方法によって得られる重合体は、電解質組成物の成分として使用することができる。電解質組成物の一実施形態は、上記重合体と、必要に応じて、上記重合体以外の成分とを含んでいてよい。そのような成分としては、アニオンレセプター、可塑剤、アルカリ金属塩、フッ素系樹脂等のその他の樹脂（結着樹脂等）、不織布等の布帛、多孔質材料、粘度調整材などが挙げられる。

[0046] 電解質組成物は、アニオンレセプターを含んでいてもよい。上記アニオンレセプターは、アニオンと静電相互作用、水素結合、酸塩基錯体等を形成することによりアニオンを捕捉する化学種を言う。上記アニオンレセプターは、アルカリ金属イオンの対アニオンを捕捉し、当該対アニオンとアルカリ金属イオンとの解離を促す。これにより、金属イオンの移動度が増す。これにより、電解質組成物のアルカリ金属イオンの伝導性及び輸率も向上する傾向にある。

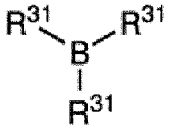
[0047] 上記アニオンレセプターとして機能する低分子の化学種（化合物等）は知られており、そのようなものとしては、例えば、米国特許６０２２６４３号明細書、米国特許５７０５６８９号明細書、米国特許６１２０９４１号明細書等に記載の化合物が挙げられる。アニオンレセプターは、例えば、式量（分子量）が１０００以下であってよく、８００以下であってよく、５００以下であってよい。

[0048] 上記アニオンレセプターは、ルイス酸性を有するものであってよい。この場合、上記アニオンレセプターは、アニオンの非共有電子対を受容し、酸塩基錯体を形成することによりアニオンを捕捉することができる。このような化合物としては、電子不足の原子を有する化合物が挙げられる。なお、電子不足の原子とは、他の原子と共有結合しているものの、当該原子の最外殻の電子が８個より少ないものをいう。上記電子不足の原子としては、周期表第１３族に属する原子が挙げられ、より具体的には、アルミニウム原子及びホウ素原子の少なくとも一方であってよく、ホウ素原子であってよい。

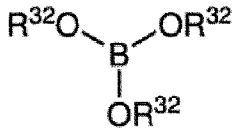
[0049] ホウ素原子を有するアニオンレセプターとしては、ルイス酸として機能するホウ素化合物が挙げられ、ジボラン、以下の化学式ＩＡ～ＩＥで表される化合物等であってよい。

[0050]

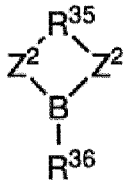
[化8]



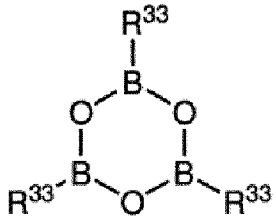
IA



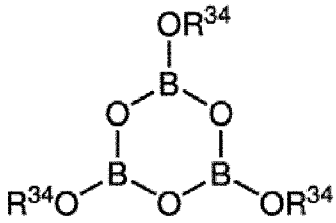
IB



IC



ID



IE

[0051] 式ＩＡにおいて、Ｒ^{31}は、ハロゲン原子、又は１価の有機基である。上記ハロゲン原子は、フッ素原子、又は塩素原子であってよく、フッ素原子であってよい。上記１価の有機基が有する炭素原子の個数は、１～２０個であってよく、１～１５個であってよく、２～１０個であってよく、２～６個であってよい。上記１価の有機基は、特に制限はなく、炭化水素基、炭化水素基における一つ以上の炭素原子（メチレン基）が－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－の連結基により置換された化学構造を有する１価の基等であってよい。上記１価の有機基における炭化水素部分に結合する水素原子は置換基により置換されていてよい。ここで、上記１価の有機基は、当該１価の有機基が有する炭素原子により式ＩＡにおけるホウ素原子（Ｂ）と結合している。上記置換基としては、ハロゲン原子等の一価の置換基であってよく、１価の電子求引基であってよく、フッ素原子であってよい。上記１価の有機基は、炭化水素基、又はハロゲン置換炭化水素基であってよく、ハロゲン置換炭化水素基は、部分又は全フッ素化炭化水素基であってよい。一つの分子内において、複数あるＲ^{31}は、それぞれ異なっていても、すべて

同一であってもよい。

[0052] 式ＩＢにおいて、R^{32}は、水素原子、又は１価の有機基である。上記１価の有機基が有する炭素原子の個数は、１～２０個であってよく、１～１５個であってよく、２～１０個であってよく、２～６個であってよい。上記１価の有機基は、特に制限はなく、炭化水素基、炭化水素基における一つ以上の炭素原子（メチレン基）が－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－の連結基により置換された化学構造を有する１価の基等であってよい。ここで、上記１価の有機基は、当該１価の有機基が有する炭素原子により式ＩＢにおける酸素原子（Ｏ）と結合している。上記１価の有機基における炭化水素部分に結合する水素原子は置換基により置換されていてよい。上記置換基としては、ハロゲン原子等の１価の置換基であってよく、１価の電子求引基であってよく、フッ素原子であってよい。上記１価の有機基は、炭化水素基、又はハロゲン置換炭化水素基であってよく、ハロゲン置換炭化水素基は、部分又は全フッ素化炭化水素基であってよい。一つの分子内において、複数あるR^{32}は、それぞれ異なっていても、すべて同一であってもよい。

[0053] 式ＩＣにおいて、R^{35}は、２価の有機基であり、Z^{2}は、共有結合又は酸素原子である。２価の有機基が有する炭素原子の個数は、１～１５個であってよく、２～１０個であってよく、３～８個であってよい。式ＩＣにおいて、R^{35}、２つのZ^{2}及びホウ素原子（Ｂ）は環を形成しており、当該環の環員は４～８であってよく、５又は６であってよい。上記２価の有機基は、特に制限はなく、炭化水素基、炭化水素基における一つ以上の炭素原子（メチレン基）が－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－の連結基により置換された化学構造を有する２価の基等であってよい。ここで、上記Z^{2}が酸素原子である場合、上記２価の有機基は当該２価の有機基が有する炭素原子により式ＩＣにおけるZ^{2}と結合しており、上記Z^{2}が共有結合である場合、上記２価の有機基は当該２価の有機基が有する炭素原子により式ＩＣにおけるホウ素原子（Ｂ）と結合している。上記２価の有機基における炭化水素部分に結合する水素原子は置換基により置換されていてよい。上記置換基と

しては、ハロゲン原子等の１価の置換基であってよく、１価の電子求引基であってよく、フッ素原子であってよい。上記２価の有機基は、炭化水素基、又はハロゲン置換炭化水素基であってよく、ハロゲン置換炭化水素基は、部分又は全フッ素化炭化水素基であってよい。式ＩＣで示される一つの分子内において、複数あるＺ^{2}は、それぞれ異なっていても、すべて同一であってもよい。

[0054] 式ＩＣにおいて、Ｒ^{36}は、水素原子、又は１価の有機基である。上記１価の有機基は、当該１価の有機基が有する炭素原子により式ＩＣにおけるホウ素原子（Ｂ）と結合する基であってもよいが、－ＯＲ^{37}で表される基であってもよい。上記－ＯＲ^{37}で表される基におけるＲ^{37}は、水素原子、又は１価の有機基である。上記Ｒ^{37}としての１価の有機基は、当該１価の有機基が有する炭素原子により－ＯＲ^{37}の酸素原子と結合している。上記Ｒ^{36}が１価の有機基である場合、当該有機基が有する炭素原子の個数は、１～２０個であってよく、１～１５個であってよく、２～１０個であってよく、２～６個であってよい。上記Ｒ^{37}としての１価の有機基が有する炭素原子の個数は、１～２０個であってよく、１～１５個であってよく、２～１０個であってよく、２～６個であってよい。上記１価の有機基は、特に制限はなく、炭化水素基、炭化水素基における一つ以上の炭素原子（メチレン基）が－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－の連結基により置換された化学構造を有する１価の基等であってよい。上記１価の有機基における炭化水素部分に結合する水素原子は置換基により置換されていてよい。ここで、上記１価の有機基は、当該１価の有機基が有する炭素原子により式ＩＡにおけるホウ素原子（Ｂ）と結合している。上記置換基としては、ハロゲン原子等の一価の置換基であってよく、１価の電子求引基であってよく、フッ素原子であってよい。上記１価の有機基は、炭化水素基、又はハロゲン置換炭化水素基であってよく、ハロゲン置換炭化水素基は、部分又は全フッ素化炭化水素基であってよい。

[0055] 式ＩＤにおいて、Ｒ^{33}は、水素原子、ハロゲン原子、又は１価の有機基で

ある。上記ハロゲン原子は、フッ素原子、又は塩素原子であってよく、フッ素原子であってよい。上記１価の有機基が有する炭素原子の個数は、１～２０個であってよく、１～１５個であってよく、２～１０個であってよく、２～６個であってよい。上記１価の有機基は、特に制限はなく、炭化水素基、炭化水素基における一つ以上の炭素原子（メチレン基）が－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－の連結基により置換された化学構造を有する１価の基等であってよい。上記１価の有機基における炭化水素部分に結合する水素原子は置換基により置換されていてよい。ここで、上記１価の有機基は、当該１価の有機基が有する炭素原子により式ＩＤにおけるホウ素原子（Ｂ）と結合している。上記置換基としては、ハロゲン原子等の１価の置換基であってよく、１価の電子求引基であってよく、フッ素原子であってよい。上記１価の有機基は、炭化水素基、又はハロゲン置換炭化水素基であってよく、ハロゲン置換炭化水素基は、部分又は全フッ素化炭化水素基であってよい。式ＩＤで示される一つの分子内において、複数あるＲ^{33}は、それぞれ異なっていても、すべて同一であってもよい。

[0056] 式ＩＥにおいて、Ｒ^{34}は、水素原子、又は１価の有機基である。上記１価の有機基が有する炭素原子の個数は、１～２０個であってよく、１～１５個であってよく、２～１０個であってよく、２～６個であってよい。上記１価の有機基は、特に制限はなく、炭化水素基、炭化水素基における一つ以上の炭素原子（メチレン基）が－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｏ）－又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－の連結基により置換された化学構造を有する１価の基等であってよい。上記１価の有機基における炭化水素部分に結合する水素原子は置換基により置換されていてよい。ここで、上記１価の有機基は、当該１価の有機基が有する炭素原子により式ＩＥにおける酸素原子（Ｏ）と結合している。上記置換基としては、ハロゲン原子等の１価の置換基であってよく、１価の電子求引基であってよく、フッ素原子であってよい。上記１価の有機基は、炭化水素基、又はハロゲン置換炭化水素基であってよく、ハロゲン置換炭化水素基は、部分又は全フッ素化炭化水素基であってよい。式ＩＥで示される一つ

の分子内において、複数あるＲ^{34}は、それぞれ異なっていても、すべて同一であってもよい。

[0057] ホウ素化合物の具体例としては、ジボラン、三フッ化ホウ素、ホウ酸、ボロキシン、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリｎ－プロピルボラン、トリイソプロピルボラン、トリフェニルボラン、トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリフェニルボレート、トリｎ－プロピルボレート、トリイソプロピルボレート、２－メトキシ－４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン、２－エトキシ－４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン、２，４，６－トリメチルボロキシン、２，４，６－トリエチルボロキシン、２，４，６－トリビニルボロキシン、２，４，６－トリメトキシボロキシン、２，４，６－トリメトキシボロキシン、トリフェニルボロキシン等の有機ホウ素化合物、トリス（２，２，２－トリフルオロエチル）ボレート、２，４，６－トリス（４－フルオロフェニル）ボロキシン、２，４，６－トリス（３，４，５－トリフルオロフェニル）ボロキシン等のハロゲン置換炭化水素基などが挙げられる。

[0058] アルミニウム原子を有するアニオンレセプターとしては、ルイス酸として機能するアルミニウム化合物が挙げられ、式ＡｌＸ$^{1}_{3}$（当該式におけるＸ^{1}はハロゲン原子であり、フッ素原子であってよい。）、式：Ａｌ（ＯＲ^{35}）$_{3}$（当該式におけるＲ^{35}は炭化水素基であり、アルキル基であってよい。）で表される化合物などが挙げられる。

[0059] また、アニオンレセプターは、アザエーテルであってもよい。アザエーテルは、エーテル化合物の－Ｏ－を－ＮＲ^{E}－（ここで、Ｒ^{E}は水素原子又は有機基である）で置き換えた化合物である。アザエーテルは鎖状アザエーテル及び環状アザエーテルのいずれであってもよい。アザエーテルは、例えば炭化水素部分等に、電子求引基を有していてもよい。

[0060] 電解質組成物におけるアニオンレセプターの含有量は、本実施形態の重合体１００質量部に対して１０～２００質量部であってよく、３０～１８０質量部であってよく、５０～１５０質量部であってよく、８０～１３０質量部

であってよい。

[0061] 可塑剤としては有機溶媒が挙げられる。有機溶媒としては、非プロトン性溶媒が挙げられる。有機溶媒はカーボネート系溶媒、エーテル系溶媒、フッ素系溶媒、ニトリル系溶媒、及びリン酸エステル系溶媒からなる群より選ばれる１種以上の有機溶媒を含んでいてよく、リン酸エステルを含んでいてよい。

[0062] カーボネート系溶媒としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート；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、ビニレンカーボネート等の環状カーボネートなどが挙げられる。

[0063] エーテル系溶媒としては、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、１，３－ジオキソラン等の環状エーテル；１，２－ジエトキシエタン、及びエトキシメトキシエタン等の鎖状エーテルなどが挙げられる。

[0064] フッ素系溶媒としては、パーフルオロオクタン等のハイドロフルオロカーボン類；メチルノナフルオロブチルエーテル、エチルノナフルオロブチルエーテル等のハイドロフルオロエーテル類、１，３，３，３－テトラフルオロプロペン等のハイドロフルオロオレフィン類などが挙げられる。

[0065] リン酸エステルとしては、リン酸トリメチル（ＴＭＰ）、リン酸トリエチル（ＴＥＰ）、リン酸トリス（２，２，２－トリフルオロエチル）（ＴＦＥＰ）等が挙げられる。

[0066] 有機溶媒としては、上述のほかに、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）等のスルホニル基を有する溶媒；ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡ）等のアミド系溶媒；アセトン等のカルボニル基を有する有機溶媒（－Ｃ（＝Ｏ）－、エステル、ケトン、アルデヒド等のアミド化合物以外のカルボニル化合物を指す。）、ピリジン等の含窒素芳香族化合物（芳香環の環員として窒素を含む化合物であり、単環系及び縮合環系のいずれであってもよい。）などの有機溶媒も挙げられる。有機溶媒は、１種の

み、又は２種以上の有機溶媒を含む混合溶媒として使用してもよい。

[0067] 電解質組成物における有機溶媒の含有量は、本実施形態の重合体１００質量部に対して１００～５００質量部であってよく、１５０～４５０質量部であってよく、２００～４００質量部であってよく、２５０～３５０質量部であってよい。

[0068] 電解質組成物における有機溶媒の含有量は、電解質組成物の総量に対して、３０～９０質量％であってよく、３５～８５質量％であってよく、４０～８０質量％であってよく、４５～７５質量％であってよく、５０～７０質量％であってよく、６０～７０質量％であってよい。

[0069] 電解質組成物は、更に、フッ素系樹脂等のその他の樹脂（結着樹脂等）、不織布等の布帛、多孔質材料、粘度調整材等を含んでいてもよい。電解質組成物は、フッ素系樹脂として、炭素鎖を主鎖として有する樹脂を含んでいてよい。炭素鎖はエチレン性不飽和基のラジカル重合により形成されたものであってよい。フッ素樹脂としては、ポリ（フッ化ビニリデン－ｃｏ－ヘキサフルオロプロピレン）（ＰＶＤＦ－ＨＦＰ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）等が挙げられる。

[0070] 電解質組成物におけるその他の樹脂の含有量は、本実施形態の重合体１００質量部に対して１０～１００質量部であってよく、２０～８０質量部であってよく、３０～７０質量部であってよく、４０～６０質量部であってよい。

[0071] 電解質組成物は、アルカリ金属塩を含んでいてよい。アルカリ金属塩としては、アルカリ金属をＭとして、ＭＦ、ＭＣｌ、ＭＢｒ、ＭＩ、$MClO_4$、MPF_6、MBF_4、M_2SO_4、$M[(C_hF_{2h+1})SO_3]$（ｈは、０～３）、$M[(C_hF_{2h+1})SO_2]_2N$（ｈは、０～３）、$M\{[(C_hF_{2h+1})SO_2]N[(C_iF_{2i+1})SO_2]\}$（ｈ、ｉは、０～３）等が挙げられる。１種又は複数種のアルカリ金属塩を使用してもよい。アルカリ金属塩に含まれるアルカリ金属は、本開示の重合体についての説明に記載した上記構造単位（Ａ）が有するアルカリ金属元素と同じアルカリ金属元素であってよい。

[0072] 電解質組成物におけるアルカリ金属塩の含有量は、本実施形態の重合体１００質量部に対して１０～２００質量部であってよく、２０～１５０質量部であってよく、３０～１００質量部であってよく、４０～７５質量部であってよい。

[0073] 電解質組成物の製造方法としては特に制限されないが、本実施形態の重合体の乾燥膜又は本実施形態の重合体と結着樹脂とを混合して乾燥膜を作製した後、当該乾燥膜に有機溶媒を染み込ませることにより製造する方法が挙げられる。電解質組成物がアルカリ金属塩又はアニオンレセプターを含む場合、重合体と任意に結着樹脂とアルカリ金属塩又はアニオンレセプターを混合して乾燥膜を作製した後、有機溶媒を添加してもよく、アルカリ金属塩又はアニオンレセプターを有機溶媒に溶かして乾燥膜に添加してもよい。

[0074] 本実施形態の電解質組成物は、電池、キャパシタ等の電解質形成用の組成物として使用できる。すなわち、本実施形態の電解質は、上記電解質組成物を含む。電池としては、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池等のアルカリ金属イオンの移動により充放電を行う電池が挙げられる。電池は一次電池であっても二次電池であってもよく、固体電池であってもよい。

[0075] 本実施形態の電池は、正極、負極、及び、正極と負極との間に配置された電解質を含む。正極は、正極材料を含む層が集電体上に形成されたものであってよい。また、負極は、負極材料を含む層が集電体上に形成されたものであってよい。以下、リチウムイオン電池を例にとって説明する。

[0076] リチウムイオン電池の負極としては特に限定されず、負極活物質を含み、且つ必要に応じて導電助剤、結合剤等を含むものであってよい。上記負極活物質としては、例えば、Ｌｉ、Ｓｉ、Ｐ、Ｓｎ、Ｓｉ－Ｍｎ、Ｓｉ－Ｃｏ、Ｓｉ－Ｎｉ、Ｉｎ、Ａｕなどの元素の単体及びこれらの元素を含む合金、又は複合体、グラファイト等の炭素材料、当該炭素材料の層間にリチウムイオンが挿入された物質、チタンを含む酸化物などを挙げることができる。

[0077] リチウムイオン電池の正極としては特に限定されず、正極活物質を含み、且つ必要に応じて導電助剤、結合剤等を含むものであってよい。上記正極活

物質としては、例えば、リチウムと、遷移金属元素とを含むリチウム複合金属酸化物が挙げられる。上記遷移金属元素は、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ａｌからなる群から選択される少なくとも１種であってよく、Ｎｉを含んでいてよい。上記リチウム複合金属酸化物としては、例えば、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$、Li_2MnO_3、$LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$［０＜ｘ＋ｙ＜１］）、$LiNi_xCo_yAl_{1-x-y}O_2$［０＜ｘ＋ｙ＜１］）、$LiCr_{0.5}Mn_{0.5}O_2$、$LiFePO_4$、$Li_2FeP_2O_7$、$LiMnPO_4$、$LiFeBO_3$、$Li_3V_2(PO_4)_3$、Li_2CuO_2、Li_2FeSiO_4、Li_2MnSiO_4などが挙げられる。上記正極活物質が、Ｌｉ以外のアルカリ金属元素を含む場合、その具体例としては、上記具体例のＬｉを他のアルカリ金属に置き換えたものが挙げられる。

[0078] 本実施形態の負極（負極材料）および正極（正極材料）は、更に、固体電解質材料、結着性樹脂（バインダー）、導電助剤等を含んでいてもよい。

[0079] 電池はセパレータを有していてもよい。セパレータとしては、多孔質材料であってよく、樹脂製の多孔質材料であってよい。具体的には多孔質ポリオレフィン膜、多孔セラミック膜などが挙げられる。

実施例

[0080]（実施例１）

以下の方法により、実施例１のリチウム化されたカルボキシル基含有共重合体を製造した。

[0081] サッカリンメタクリルアミド（ＳａｃＭ）（１．８８４８ｇ、７．５ｍｍｏｌ）と、スチレン（Ｓｔ）（０．８６ｍＬ、７．５ｍｍｏｌ）、テトラリン（０．１５ｍＬ）とアゾビスイソブチロニトリル（２４．７ｍｇ、０．１５ｍｍｏｌ）とをジオキサンとアセトニトリルとの混合溶媒（ジオキサン：アセトニトリル＝１：１（体積比））（１２．１ｍＬ）に溶解させ、６０℃で２４時間撹拌し、サッカリンメタクリルアミドとスチレンとの共重合体（原料共重合体）の溶液を得た。

[0082] 次に、得られた重合溶液に２５ｍＭフェノチアジンの１，４－ジオキサン溶液（４５．０ｍＬ、１．１３ｍｍｏｌ）と１００当量の水を加え、一晩撹拌した。これにより、原料共重合体におけるサッカリンメタクリルアミドに由来する構造単位が加水分解され、サッカリン部分を含むアミド結合が－ＣＯＯＨ基に変換され（つまり、サッカリンメタクリルアミドに由来する構造単位がメタクリル酸（ＭＡＡ）単位に変換された）、－ＣＯＯＨ基含有共重合体が得られた（０．６１ｇ）。

[0083] 重合体における構造単位の組成比は、ＭＡＡ：Ｓｔ＝４８：５２（モル比）であった。組成比は、重合体を重ジメチルスルホキシドに溶かし、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを測定することにより算出された。

[0084] そして、－ＣＯＯＨ基含有共重合体（０．６１ｇ、３．２１ｍｍｏｌ）をジメチルホルムアミド（１２ｍＬ）に溶解させ、溶液を得た。当該溶液に、原料共重合体を製造する際に最初に仕込んだＳａｃＭの量に対して２．５当量のＬｉＯＨ（４４９．１ｍｇ、１８．８２ｍｍｏｌ）を添加し、室温（２５℃）で３日間撹拌した。これにより、－ＣＯＯＨ基含有共重合体の－ＣＯＯＨ基が－ＣＯＯＬｉに変換された共重合体（リチウム化されたカルボキシル基含有共重合体）が得られた（０．４３ｇ）。

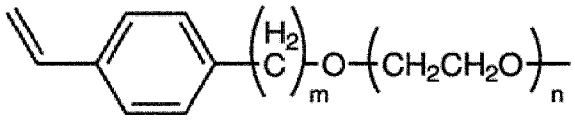
[0085] なお、原料共重合体を、水の代わりにメタノールでアルコリシスさせてＭＡとＳｔとの共重合体を合成し、ゲルパーミエイションクロマトグラフィーにより当該共重合体の分子量の測定を行った。共重合体の数平均分子量は１８２００であった。

[0086]（実施例２）

以下の方法により、実施例２のリチウム化されたカルボキシル基含有共重合体を製造した。

[0087] 実施例２では、実施例１におけるスチレンに代えて下記の式で表される単量体（つまり、４－（２－メトキシエトキシ）メトキシスチレン）を使用した。

[化9]



（ここで、ｍ＝１、ｎ＝１である）

[0088] サッカリンメタクリルアミド（ＳａｃＭ）（６２８．８ｍｇ、２．５ｍｍｏｌ）と、４－（２－メトキシエトキシ）メトキシスチレン）（０．４９ｍＬ、２．５ｍｍｏｌ）とアゾビスイソブチロニトリル（８．８ｍｇ、０．０５ｍｍｏｌ）と（テトラリン（０．０５ｍＬ））をジオキサンとアセトニトリルとの混合溶媒（ジオキサン：アセトニトリル＝１：１（体積比））（３．７５ｍＬ）に溶解させ、６０℃で２４時間撹拌し、ＳａｃＭと４－（２－メトキシエトキシ）メトキシスチレン）との共重合体（原料共重合体）を得た。

[0089] 次に、得られた原料共重合体に２５ｍＭフェノチアジンの１，４－ジオキサン溶液（１５．０ｍＬ、０．３８ｍｍｏｌ）と１００当量の水を加え、一晩撹拌した。これにより、原料共重合体におけるサッカリンメタクリルアミドに由来する構造単位が加水分解され、サッカリン部分を含むアミド結合が－ＣＯＯＨ基に変換され（つまり、サッカリンメタクリルアミドに由来する構造単位がメタクリル酸（ＭＡＡ）単位に変換された）、－ＣＯＯＨ基含有共重合体が得られた（０．２８ｇ）。

[0090] 重合体における構造単位の組成比は、ＭＡＡ：４－（２－メトキシエトキシ）メトキシスチレン）＝４７：５３（モル比）であった。組成比は、重合体を重ジメチルスルホキシドに溶かし、^{1}ＨＮＭＲスペクトルを測定することにより算出された。

[0091] そして、－ＣＯＯＨ基含有共重合体（０．２８ｇ、１．００ｍｍｏｌ）をジメチルホルムアミド（４．６ｍＬ）に溶解させ、溶液を得た。当該溶液に、原料共重合体を製造する際に最初に仕込んだＳａｃＭの量に対して２．５当量のＬｉＯＨ（１４９．０ｍｇ、６．２２ｍｍｏｌ）を添加し、室温（２５℃）で３日間（２４時間）撹拌した。これにより、－ＣＯＯＨ基含有共重

合体の－ＣＯＯＨ基が－ＣＯＯＬｉに変換された共重合体（リチウム化されたカルボキシル基含有共重合体）が得られた（０．２３ｇ）。合成された共重合体では、リチウムイオンの対アニオンである－ＣＯＯ⁻基が共重合体上に固定されているため、電圧を印加しても移送することはなく、リチウムイオンの輸率が十分に高かった。

[0092] なお、原料共重合体を、水の代わりにメタノールでアルコリシスさせてＭＭＡとＳｔとの共重合体を合成し、ゲルパーミエイションクロマトグラフィーにより当該共重合体の分子量の測定を行った。共重合体の数平均分子量は３０１００であった。

[0093]（比較例１）

以下の方法により、比較例１のリチウム化されたカルボキシル基含有共重合体を製造した。

[0094] ｔｅｒｔ－ブチルメタクリレート（ｔＢＭＡ）（１．２２ｍＬ、７．５ｍｍｏｌ）と、スチレン（Ｓｔ）（０．８６ｍＬ、７．５ｍｍｏｌ）とアゾビスイソブチロニトリル（２０．０ｍｇ、０．１２ｍｍｏｌ）とをトルエン（１３．０ｍＬ）に溶解させ、６０℃で２４時間撹拌し、ｔｅｒｔ－ブチルメタクリレートとスチレンとの共重合体（原料共重合体）（０．５９ｇ）を得た。原料重合体における構造単位の組成比は、ｔＢＭＡ：Ｓｔ＝４６：５４（モル比）であった。なお、組成比は、原料重合体を重クロロホルムに溶解させ、^{1}ＨＮＭＲスペクトルを測定することにより行われた。

[0095] 次に、得られた原料共重合体（０．５９ｇ）に過剰のトリフルオロ酢酸（１５．０ｍＬ、１９６ｍｍｏｌ）を加え、４０℃で２４時間撹拌した。これにより、原料共重合体における－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｃ（CH_3）$_3$基が－ＣＯＯＨ基に置換され（つまり、ｔＢＭＡに由来する構造単位がメタクリル酸（ＭＡＡ）単位に変換された）、－ＣＯＯＨ基含有共重合体が得られた（０．３６ｇ）。

[0096] そして、－ＣＯＯＨ基含有共重合体（０．３６ｇ）をジメチルホルムアミド（３．０ｍＬ）に溶解させ、溶液を得た。当該溶液に、原料共重合体を製

造する際に最初に仕込んだｔＢＭＡの量に対して２．５当量のＬｉＯＨを添加し、室温（２５℃）で３日間撹拌した。これにより、－ＣＯＯＨ基含有共重合体の－ＣＯＯＨ基が－ＣＯＯＬｉに変換された共重合体（リチウム化されたカルボキシル基含有共重合体）が得られた（０．２６ｇ）。得られたリチウム化されたカルボキシル基含有共重合体を重ジメチルスルホキシドに溶解させ、^{1}ＨＮＭＲスペクトルを測定することにより、リチウム化されたカルボキシル基含有共重合体における構造単位の組成比は、リチウム化されたＭＡＡ：Ｓｔ＝４７：５３（モル比）であった。

[0097] ＜固体^{13}ＣＮＭＲ測定＞

固体ＮＭＲは、Ｂｒｕｋｅｒ社製のＡＶＡＮＣＥＩＩＩ　８００により固体ＭＡＳ　ＢＬ４プローブを用いて、２０１ＭＨｚの共鳴周波数（外部磁場）、室温（２５℃）／８ＫＨｚＭＡＳの条件にて測定を行った。得られた固体^{13}ＣＮＭＲスペクトルから、各共重合体におけるリチウム化されたＭＡＡ単位のカルボニル炭素に由来するピークの半値幅を求めた。結果を表１に示す。

[0098] ＜溶液^{13}ＣＮＭＲ測定＞

使用した装置はＪＮＭ－ＥＣＡ５００　ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｅｒ（日本電子株式会社製）であり、^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定は、室温（２５℃）、５００．１６ＭＨｚの共鳴周波数（外部磁場）の条件で行い、^{13}Ｃ－ＮＭＲの測定は、５５℃、１２５．０４ＭＨｚの共鳴周波数（外部磁場）の条件で行った。実施例１については、共重合体１００ｍｇを０．６ｍＬのCD_3ODに溶解して試料を調製した。比較例１については、共重合体１２０ｍｇを０．６ｍＬのCD_3ODに溶解して試料を調製した。結果を表１に示す。

[0099] [表1]

重合体	固体 NMR	液体 NMR(in CD_3OD)	
	半値幅(Hz)	半値幅(Hz)	ﾋﾟｰｸ高さ/半値幅 (abn/Hz)
実施例１	1230	34.1	1.53×10^{-4}
実施例２	1145	－	－
比較例１	1404	83.6	0.35×10^{-4}

[0100] （電解質組成物の製造）

表２の組成で各成分を混合し、各電解質組成物を製造した。

[0101] ここで、表２における略号等は以下のとおりである。

ＴＭＰ：リン酸トリメチル

ＴＥＰ：リン酸トリエチル

ＥＣ：エチレンカーボネート

ＰＣ：プロピレンカーボネート

ＰＶＤＦ－ＨＦＰ：フッ化ビニリデン－ｃｏ－ヘキサフルオロプロピレン

[0102] ＜イオン伝導度の測定＞

以下に示す方法で、電解質組成物のイオン伝導度の測定を行った。２５℃におけるイオン伝導度（σ_{25}）を表２に示す。

[0103] まず、グローブボックス内、乾燥アルゴン雰囲気下にて、コイン型電池ＣＲ２０３２の評価セルを組み立てた。具体的には、評価セル内に、ステンレス板／電解質組成物／ステンレス板の順に各層を積層して試験用積層体を作製した。

[0104] インピーダンス測定装置を用いて、２５℃、周波数範囲０．１Ｈｚ～１ＭＨｚ、印加電圧１０ｍＶ（ｖｓ．開回路電圧）の条件で測定する。イオン伝導度σは次の式で算出できる。下記式中、Ｒはインピーダンスの値を表し、Ａはサンプルの面積を表し、ｔはサンプルの厚さを表す。

σ（Ｓ・ｃｍ$^{-1}$）＝ｔ（ｃｍ）／（Ｒ（Ω）×Ａ（ｃｍ^{2}））

[0105] ＜活性化エネルギー＞

上記評価セルを用いたイオン伝導度測定を２５、３０、４０、５０、６０、及び７０℃の条件においても実施し、温度に対するイオン伝導度の変化を測定した。イオン伝導度の常用対数値と温度の逆数のグラフの傾きからアレニウスの式（ｌｏｇｋ＝ｌｏｇＡ－Ｅａ／ＲＴ、ｋ：反応速度定数、Ａ：頻度因子、Ｅａ：活性化エネルギー、Ｒ：気体定数、Ｔ：絶対温度）により活性化エネルギーを算出した。結果を表２に示す。

[0106]

[表2]

電解質組成物	電解質組成物の成分					σ_{25} [S/cm]	Ea [kJ/mol]
	共重合体		PVDF-HFP	有機溶媒			
	種類	含有量	含有量	組成	含有量		
実施例A1	実施例1	100	50	TMP:EC:PC=50:25:25	300	0.84×10^{-5}	18.1
比較例A1	比較例1					0.42×10^{-5}	14.5
実施例A2	実施例1			TEP:EC:PC=50:25:25		2.50×10^{-5}	15.2
比較例A2	比較例1					0.72×10^{-5}	17.7

＊各成分の含有量及び混合溶媒の組成はすべて質量比である。

[0107] （電解質組成物の製造）

表３及び表４の組成で各成分を混合し、アニオンレセプターを含む各電解質組成物を製造し、上述の方法により２５℃におけるイオン伝導度、及び活性化エネルギーを求めた。

[0108] ここで、表３及び表４における略号等は以下のとおりである。また、表４のリチウム塩として、リチウム（ビストリフルオロメタンスルホニル）イミド（ＬｉＴＦＳＩ）を使用した。

ＭＴＤ：２－メトキシ－４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン

ＴＥＢ：トリス（２，２，２－トリフルオロエチル）ボレート

ＴＦＢ：２，４，６－トリス（４－フルオロフェニル）ボロキシン

ＰＶＤＦ－ＨＦＰ：フッ化ビニリデン－ｃｏ－ヘキサフルオロプロピレン

[0109] なお、実施例Ａ８及びＡ９の電解質組成物は、重合体とＰＶＤＦ－ＨＦＰとを混合して乾燥膜を作製し、当該乾燥膜にリチウム塩とアニオンレセプターを溶かした有機溶媒を染み込ませることにより製造した。

[0110] また、実施例Ａ１０の電解質組成物は、重合体とＰＶＤＦ－ＨＦＰとリチウム塩とアニオンレセプターとを混合して乾燥膜を作製し、当該乾燥膜に有機溶媒を染み込ませることにより製造した。

[0111]

[表3]

電解質組成物	電解質組成物の成分								σ_{25} [S/cm]	Ea [kJ/mol]
	共重合体		PVDF-HPF	アニオンレセプター		有機溶媒				
	種類	含有量	含有量	種類	含有量	組成		含有量		
実施例 A2	実施例1	100	50	–	0	TEP:EC:PC=50:25:25		300	2.5×10^{-5}	15.2
実施例 A5				TEB	100				2.6×10^{-5}	19.2
実施例 A6						EC:PC=50:50			1.2×10^{-5}	28.5
実施例 A7				TFB		TEP:EC:PC=50:25:25			6.1×10^{-5}	22.3

＊各成分の含有量及び有機溶媒の組成は質量比である。

[0112]

[表4]

電解質組成物	電解質組成物の成分									σ_{25} [S/cm]	Ea [kJ/mol]
	共重合体		PVDF-HPF	アニオンレセプター		有機溶媒		リチウム塩			
	種類	含有量	含有量	種類	含有量	組成	含有量	含有量			
実施例 A8	実施例1	100	50	MTD	100	TEP:EC:PC=50:25:25	450	50		3.6×10^{-4}	15.9
実施例 A9				TEB						4.5×10^{-5}	16.3
実施例 A10				TFB						1.4×10^{-3}	14.2

＊各成分の含有量及び有機溶媒の組成は質量比である。

[0113] （電解質組成物の製造）

表５の組成で各成分を混合し、アニオンレセプターを含む各電解質組成物を製造し、上述の方法により２５℃におけるイオン伝導度、及び活性化エネルギーを求めた。

[0114] [表5]

電解質組成物	電解質組成物の成分					σ_{25} [S/cm]	Ea [kJ/mol]
	共重合体		PVDF-HFP	有機溶媒			
	種類	含有量	含有量	組成	含有量		
実施例B1	実施例2	100	50	TEP:EC:PC=50:25:25	300	2.7×10^{-5}	14.9

＊各成分の含有量及び混合溶媒の組成はすべて質量比である。

[0115] ＜リチウムイオン輸率の測定＞

以下の方法により、上記のとおり製造した電解質組成物のリチウムイオン輸率を測定した。結果を表６に示す。

[0116] まず、グローブボックス内、乾燥アルゴン雰囲気下にて、コイン型リチウム電池ＣＲ２０３２の評価セルを組み立てた。具体的には、評価セル内に、リチウム／電解質組成物／リチウムの順に各層を積層して試験用積層体を作製した。

[0117] リチウムイオン輸率測定法は、Ｐｏｌｙｍｅｒ，２８，２３２４（１９８７）に紹介されているものである。すなわち、室温（２５℃）において、試験用積層体に１０ｍＶを印加し、初期電流値（I_0）および定常電流値（I_{ss}）を測定し、さらに電圧印加前の界面抵抗測定値R_0と電圧印加後の界面抵抗測定値R_{SS}とを複素インピーダンス法により求めた。そして、得られた値を次式に導入してリチウムイオン輸率（t_{Li+}）を求めた。式中のＶは印加電圧である。

$$t_{Li+}=I_{ss}(V-I_0R_0)/I_0(V-I_{SS}R_{SS})$$

[0118]

[表6]

電解質組成物	Li^+輸率
実施例A10	0. 85
実施例A2	0. 81
実施例B1	0. 94
実施例A6	0. 80

請求の範囲

[請求項1] 下記式（Ａ）で表される構造単位（Ａ）と、

下記式（Ｂ）で表される構造単位（Ｂ）と、を含む重合体であって、

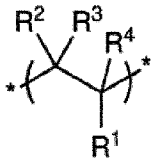
下記（１）～（３）の少なくとも一つを満たす、重合体。

（１）２５℃において前記重合体の固体^{13}ＣＮＭＲの測定を行った際に、－ＣＯＯＡ基（Ａはアルカリ金属元素である）のカルボニル炭素に由来するピークの半値幅が１３８０Ｈｚ以下である。

（２）５５℃において前記重合体の^{13}ＣＮＭＲの測定を重メタノール中にて行った際に、前記－ＣＯＯＡ基のカルボニル炭素に由来するピークの半値幅が８０Ｈｚ以下である。

（３）５５℃において前記重合体の^{13}ＣＮＭＲの測定を重メタノール中にて行った際に、前記－ＣＯＯＡ基のカルボニル炭素に由来するピークの半値幅に対するピーク高さの比が０．４×１０$^{-4}$ａｂｎ／Ｈｚ以上である。

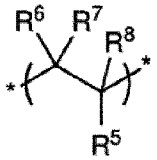
[化1]



(A)

（式（Ａ）中、Ｒ^{1}は－ＣＯＯＡ基又は－ＣＯＯＡ基を有する１価の有機基であり、Ｒ^{2}～Ｒ^{4}は、それぞれ独立に水素原子若しくは１価の置換基である、又はＲ^{2}及びＲ^{3}の一方は水素原子若しくは１価の置換基であり、他方はＲ^{4}と一緒になって環を形成している。＊は、構造単位（Ａ）の他の構造単位との結合部分である。）

[化2]



(B)

（式（Ｂ）中、Ｒ[5]は水素原子又は１価の置換基であり、Ｒ[6]～Ｒ[8]は、それぞれ独立に水素原子若しくは１価の置換基である、又はＲ[6]及びＲ[7]の一方は水素原子若しくは１価の置換基であり、他方はＲ[8]と一緒になって環を形成している。＊は、構造単位（Ｂ）の他の構造単位との結合部分である。）

[請求項2] 前記Ａがナトリウム及びリチウムの少なくとも一方を含む、請求項１に記載の重合体。

[請求項3] 請求項１又は２に記載の重合体を含む、電解質組成物。

[請求項4] 可塑剤を更に含み、

前記可塑剤がカーボネート系溶媒、エーテル系溶媒、フッ素系溶媒、及びリン酸エステル系溶媒からなる群より選ばれる少なくとも１種以上を含む、請求項３に記載の電解質組成物。

[請求項5] アニオンレセプターを更に含む、請求項３に記載の電解質組成物。

[請求項6] アルカリ金属塩を更に含む、請求項３に記載の電解質組成物。

[請求項7] －ＣＯＯＡ基（Ａはアルカリ金属元素である）を有するモノマー（Ａ）と、モノマー（Ａ）以外のモノマー（Ｂ）とを含む単量体混合物を重合させてなる重合体であって、モノマー（Ａ）とモノマー（Ｂ）との重合反応におけるモノマー（Ａ）の反応性比ｒ１及びモノマー（Ｂ）の反応性比ｒ２が共に０．５以下である、重合体。

[請求項8] 請求項３に記載の電解質組成物を含む、電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/016903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 8/44(2006.01)i; ***C08F 220/04***(2006.01)i; ***C08K 5/00***(2006.01)i; ***C08L 33/02***(2006.01)i; ***H01M 10/052***(2010.01)i; ***H01M 10/0565***(2010.01)i
FI: C08F8/44; C08F220/04; C08K5/00; C08L33/02; H01M10/052; H01M10/0565

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F8/44; C08F220/04; C08K5/00; C08L33/02; H01M10/052; H01M10/0565

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-176556 A (ILION TECHNOLOGY CORP.) 29 June 2001 (2001-06-29) claims, examples	1-6, 8
A	JP 2022-174686 A (KYOTO UNIVERSITY) 24 November 2022 (2022-11-24) claims, examples	1-6, 8
A	WO 2008/056704 A1 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 15 May 2008 (2008-05-15) claims, examples	1-6, 8
A	JP 59-230046 A (KURARAY CO., LTD.) 24 December 1984 (1984-12-24) claims, examples	1-6, 8
A	JP 2006-185744 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 13 July 2006 (2006-07-13) claims, examples	1-6, 8

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 July 2024	**23 July 2024**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/016903

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-517779 A (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 16 June 2005 (2005-06-16) claims, examples	1-6, 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/016903

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: JP 2001-176556 A (ILION TECHNOLOGY CORP.) 29 June 2001 (2001-06-29)

The claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) Claims 1-6 and 8

Claim 1 has the special technical feature of "a polymer including structural unit (A) represented by formula (A), and structural unit (B) represented by formula (B), wherein the polymer satisfies at least one among (1) to (3) below. ((1) when measurement of solid ^{13}CNMR of the polymer is performed at 25°C, the half width of the peak derived from carbonyl carbon of a -COOA group (where A is an alkali metal element) is 1380 Hz or lower; (2) when measurement of ^{13}CNMR of the polymer is performed at 55°C in heavy methanol, the half width of the peak derived from carbonyl carbon of the -COOA group is 80 Hz or lower; (3) when measurement of ^{13}CNMR of the polymer is performed at 55°C in heavy methanol, the ratio of peak height to the half width of the peak derived from carbonyl carbon of the -COOA group is 0.4×10^{-4}abn/Hz or higher)". Claims 2-6 and 8 share the same features with claim 1.

Therefore, claims 1-6 and 8 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claim 7

Claim 7 shares, with claim 1 classified as invention 1, the feature of a polymer obtained by polymerizing a monomer mixture containing a monomer (A) having a -COOA group (A is an alkali metal element), and a monomer (B) other than the monomer (A). However, this feature does not make a contribution over the prior art in light of the content disclosed in document 1, and thus this feature cannot be said to be a special technical feature. Furthermore, there are no other identical or corresponding special technical features between these inventions.

Additionally, claim 7 does not depend from claim 1. Moreover, claim 7 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, claim 7 cannot be classified as invention 1.

Accordingly, claim 7 is classified as invention 2.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☑ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: **Claims 1-6 and 8**

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/016903

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2001-176556 A	29 June 2001	EP 1098382 A2 claims, examples	
JP 2022-174686 A	24 November 2022	(Family: none)	
WO 2008/056704 A1	15 May 2008	US 2010/0104917 A1 claims, examples EP 2081195 A1 CN 101536115 A	
JP 59-230046 A	24 December 1984	(Family: none)	
JP 2006-185744 A	13 July 2006	(Family: none)	
JP 2005-517779 A	16 June 2005	US 2003/0170394 A1 claims, examples JP 2005-517776 A JP 2007-297638 A JP 2007-321154 A JP 2009-155663 A US 6787597 B1 US 2004/0176558 A1 US 2004/0249077 A1 EP 1474453 A1 EP 1474456 A1 CN 1643008 A CN 1642996 A KR 10-0586127 B1 KR 10-0618741 B1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/016903

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 8/44(2006.01)i; C08F 220/04(2006.01)i; C08K 5/00(2006.01)i; C08L 33/02(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0565(2010.01)i
FI: C08F8/44; C08F220/04; C08K5/00; C08L33/02; H01M10/052; H01M10/0565

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F8/44; C08F220/04; C08K5/00; C08L33/02; H01M10/052; H01M10/0565

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2001-176556 A (イリオン テクノロジー コーポレイション) 29.06.2001 (2001-06-29) 特許請求の範囲、実施例	1-6, 8
A	JP 2022-174686 A (国立大学法人京都大学) 24.11.2022 (2022-11-24) 特許請求の範囲、実施例	1-6, 8
A	WO 2008/056704 A1 (トヨタ自動車株式会社) 15.05.2008 (2008-05-15) 請求の範囲、実施例	1-6, 8
A	JP 59-230046 A (株式会社クラレ) 24.12.1984 (1984-12-24) 特許請求の範囲、実施例	1-6, 8
A	JP 2006-185744 A (住友ベークライト株式会社) 13.07.2006 (2006-07-13) 特許請求の範囲、実施例	1-6, 8

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
10.07.2024	23.07.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
尾立　信広 4J 2670
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2005-517779 A (ピーピージー インダストリーズ オハイオ, インコーポレイテッド) 16.06.2005 (2005-06-16) 特許請求の範囲、実施例	1-6, 8

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/016903

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献１：JP 2001-176556 A（イリオン テクノロジー コーポレイション）29.06.2001（2001-06-29）

請求の範囲は、以下の２つの発明に区分される。

（発明１）請求項１－６、８

請求項１は、「式（Ａ）で表される構造単位（Ａ）と式（Ｂ）で表される構造単位（Ｂ）とを含む重合体であって、下記（１）～（３）の少なくとも一つを満たす、重合体。（（１）２５℃において前記重合体の固体^{13}ＣＮＭＲの測定を行った際に、－ＣＯＯＡ基（Ａはアルカリ金属元素である）のカルボニル炭素に由来するピークの半値幅が１３８０Ｈｚ以下である。（２）５５℃において前記重合体の^{13}ＣＮＭＲの測定を重メタノール中にて行った際に、前記－ＣＯＯＡ基のカルボニル炭素に由来するピークの半値幅が８０Ｈｚ以下である。（３）５５℃において前記重合体の^{13}ＣＮＭＲの測定を重メタノール中にて行った際に、前記－ＣＯＯＡ基のカルボニル炭素に由来するピークの半値幅に対するピーク高さの比が０．４×１０$^{-4}$ａｂｎ／Ｈｚ以上である。）」という特別な技術的特徴を有しており、請求項２－６、８は、請求項１と同一の技術的特徴を有している。

したがって、請求項１－６、８は、発明１に区分する。

（発明２）請求項７

請求項７は、発明１に区分された請求項１と、－ＣＯＯＡ基（Ａはアルカリ金属元素である）を有するモノマー（Ａ）と、モノマー（Ａ）以外のモノマー（Ｂ）とを含む単量体混合物を重合させてなる重合体という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献１の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項７は、請求項１の従属請求項ではない。また、請求項７は、発明１に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項７は発明１に区分できない。

よって、請求項７は発明２に区分する。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

4. ☑ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。 請求項１－６、８

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/016903

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-176556 A	29.06.2001	EP 1098382 A2 請求の範囲、実施例	
JP 2022-174686 A	24.11.2022	（ファミリーなし）	
WO 2008/056704 A1	15.05.2008	US 2010/0104917 A1 請求の範囲、実施例 EP 2081195 A1 CN 101536115 A	
JP 59-230046 A	24.12.1984	（ファミリーなし）	
JP 2006-185744 A	13.07.2006	（ファミリーなし）	
JP 2005-517779 A	16.06.2005	US 2003/0170394 A1 請求の範囲、実施例 JP 2005-517776 A JP 2007-297638 A JP 2007-321154 A JP 2009-155663 A US 6787597 B1 US 2004/0176558 A1 US 2004/0249077 A1 EP 1474453 A1 EP 1474456 A1 CN 1643008 A CN 1642996 A KR 10-0586127 B1 KR 10-0618741 B1	