

(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
2017年8月31日(31.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/145690 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 77/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/003756
- (22) 国際出願日: 2017年2月2日(02.02.2017)
- (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 2016-035903 2016年2月26日(26.02.2016) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人 鹿児島大学(KAGOSHIMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒8908580 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目2番24号 Kagoshima (JP).
- (72) 発明者: 金子 芳郎(KANEKO Yoshiro); 〒8908580 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目2番24号 国立大学法人 鹿児島大学内 Kagoshima (JP).
- (74) 代理人: 木村 満(KIMURA Mitsuru); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町二丁目7番地 協販ビル2階 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, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

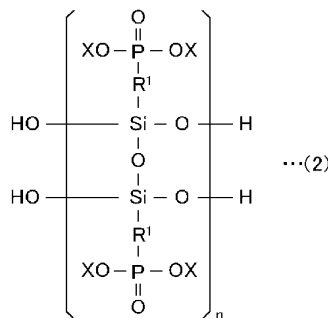
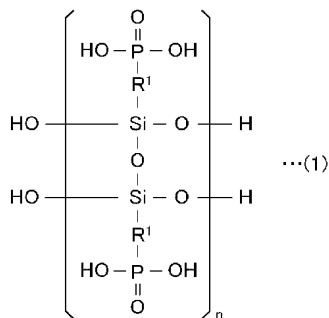
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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:

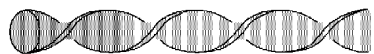
- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LADDER-TYPE POLYSILSESQUIOXANE HAVING PHOSPHONIC ACID GROUP AND PHOSPHONATE GROUP IN SIDE CHAINS THEREOF, LADDER-TYPE POLYSILSESQUIOXANE LAMINATE, METHOD FOR PRODUCING LADDER-TYPE POLYSILSESQUIOXANE, AND METHOD FOR PRODUCING LADDER-TYPE POLYSILSESQUIOXANE LAMINATE

(54) 発明の名称: ホスホン酸基およびホスホネート基を側鎖に有するラダー型ポリシルセスキオキサン、ラダー型ポリシルセスキオキサン積層体、ラダー型ポリシルセスキオキサンの製造方法、及び、ラダー型ポリシルセスキオキサン積層体の製造方法



[図1]



(57) Abstract: A ladder-type polysilsesquioxane is represented by formula 1 or formula 2. In formula 1 and formula 2, R¹ represents an alkylene group having 1 to 6 carbon atoms, and n represents a positive real number. In formula 2, X represents an alkali metal cation, an alkali earth metal cation, an ammonium cation or an imidazolium cation.

(57) 要約: ラダー型ポリシルセスキオキサンは、式1又は式2で表される。式1及び式2中、R¹は炭素数1~6のアルキレン基、nは正の実数を表し、式2中、Xはアルカリ金属陽イオン、アルカリ土類金属陽イオン、アンモニウム陽イオン、又はイミダゾリウム陽イオンを表す。

WO 2017/145690 A1

明 細 書

発明の名称：

ホスホン酸基およびホスホネート基を側鎖に有するラダー型ポリシルセスキオキサン、ラダー型ポリシルセスキオキサン積層体、ラダー型ポリシルセスキオキサンの製造方法、及び、ラダー型ポリシルセスキオキサン積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ホスホン酸基およびホスホネート基を側鎖に有するラダー型ポリシルセスキオキサン、ラダー型ポリシルセスキオキサン積層体、ラダー型ポリシルセスキオキサンの製造方法、及び、ラダー型ポリシルセスキオキサン積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] シルセスキオキサンは、ケイ素原子（Si）に対して1つの有機置換基（R）と平均1.5個の酸素原子（O）が結合した $(RSiO_{1.5})_n$ の構造を持つ化合物の総称である。シルセスキオキサンは耐熱性、耐久性に優れるとともに、有機置換基の存在により有機材料との相溶性に優れることから、有機-無機ハイブリッド材料の分野を中心に近年注目されている。

[0003] ラダー型ポリシルセスキオキサンは、一次元的にポリマー主鎖が延びており、側鎖にプロトン伝導性を示す置換基（例えばスルホ基やホスホン酸基）を含むラダー型ポリシルセスキオキサンは、熱安定性に優れ、かつ良好なプロトン伝導性を示すことが期待されている。このため、このようなラダー型ポリシルセスキオキサンは、固体高分子形燃料電池の固体電解質としての利用が検討されている。ラダー型ポリシルセスキオキサンの固体電解質への応用に関し、例えば、特許文献1、2などにプロトン伝導性膜が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-339961号公報

特許文献2：特開2006-73357号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

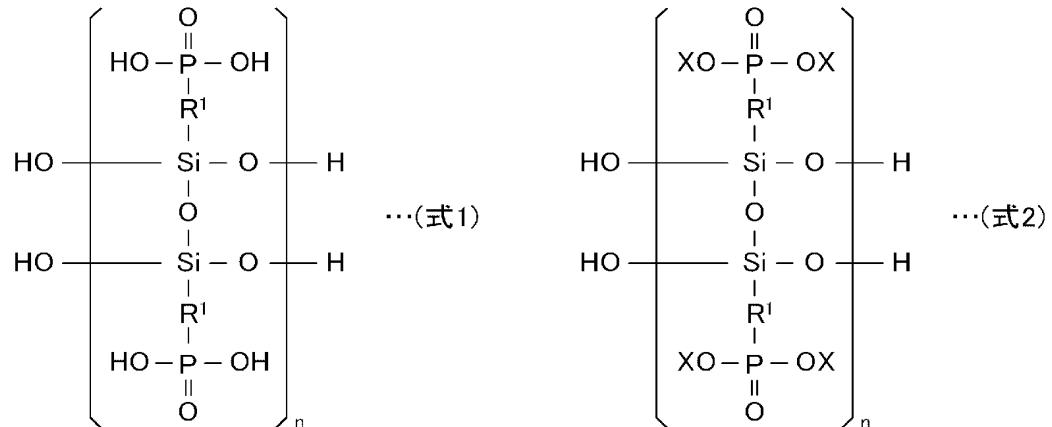
[0005] 特許文献1、2のプロトン伝導性膜は、スルホン酸基を有する炭素を主骨格とする有機高分子材料にラダー型も含む種々のシルセスキオキサンが複合化されたものである。このプロトン伝導性膜のプロトン伝導を担う部分は、主に有機高分子材料である。一部、スルホン酸基を含むシルセスキオキサンも用いられているが、その構造については不明瞭である。

[0006] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、より耐熱性に優れるホスホン酸基およびホスホネート基を側鎖に有するラダー型ポリシルセスキオキサン、ラダー型ポリシルセスキオキサン積層体、ラダー型ポリシルセスキオキサンの製造方法、及び、ラダー型ポリシルセスキオキサン積層体の製造方法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

[0007] 本発明の第1の観点に係るラダー型ポリシルセスキオキサンは、式1又は式2で表される、

[化1]



(式1及び式2中、R¹は炭素数1～6のアルキレン基、nは正の実数を表し

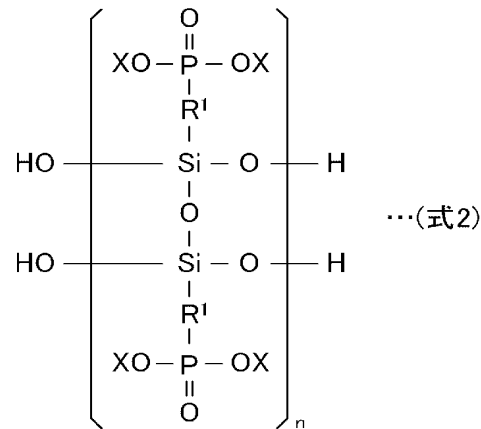
、式2中、Xはアルカリ金属陽イオン、アルカリ土類金属陽イオン、アンモニウム陽イオン、又はイミダゾリウム陽イオンを表す。)

ことを特徴とする。

[0008] また、主鎖がねじれたロッド構造になっていてもよい。

[0009] 本発明の第2の観点に係るラダー型ポリシルセスキオキサン積層体は、式2で表され、主鎖がねじれたロッド構造になっている複数のラダー型ポリシルセスキオキサンがヘキサゴナルに積層されている、

[化2]

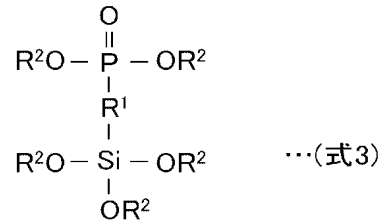


(式2中、Xはアルカリ金属陽イオン、アルカリ土類金属陽イオン、アンモニウム陽イオン、又はイミダゾリウム陽イオン、R'は炭素数1～6のアルキレン基、nは正の実数を表す。)

ことを特徴とする。

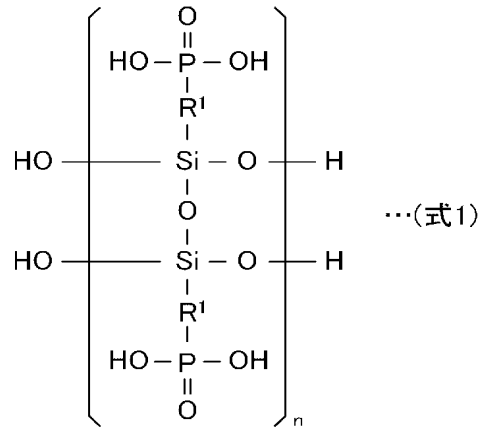
[0010] 本発明の第3の観点に係るラダー型ポリシルセスキオキサンの製造方法は、
、
式3で表される化合物を加水分解、縮合させて、式1で表されるラダー型ポリシルセスキオキサンを得る、

[化3]



(式3中、R¹は炭素数1～6のアルキレン基、R²は炭素数1～4のアルキル基を表す。)

[化4]



(式1中、R¹は炭素数1～6のアルキレン基、nは正の実数を表す。)

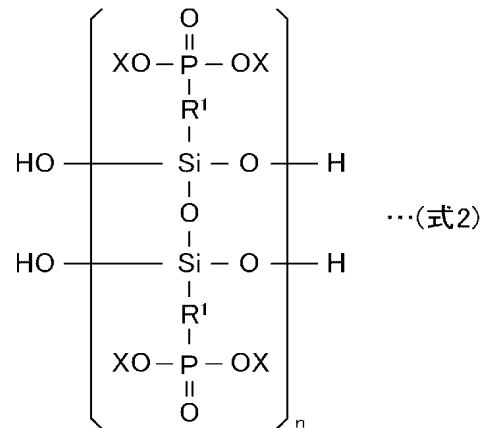
ことを特徴とする。

[0011] 本発明の第4の観点に係るラダー型ポリシルセスキオキサン積層体の製造方法は、

本発明の第3の観点に係るラダー型ポリシルセスキオキサンの製造方法で得られたラダー型ポリシルセスキオキサンを塩基で処理し、

式2で表され、主鎖がねじれたロッド構造になっている複数のラダー型ポリシルセスキオキサンがヘキサゴナルに積層された積層体を得る、

[化5]



(式2中、Xはアルカリ金属陽イオン、アルカリ土類金属陽イオン、アンモニウム陽イオン、又はイミダゾリウム陽イオン、R¹は炭素数1～6のアルキレン基、nは正の実数を表す。)

ことを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明では、より耐熱性に優れるホスホン酸基或いはホスホネート基を側鎖に有するラダー型ポリシルセスキオキサンを提供できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]ラダー型ポリシルセスキオキサンのねじれ構造を模式的に示す図である。

[図2]ラダー型ポリシルセスキオキサン積層体の構造を模式的に示す図である。

[図3]実施例における生成物の¹H NMRスペクトルを示す図である。

[図4]実施例における生成物のIRスペクトルを示す図である。

[図5]実施例における生成物の²⁹Si NMRスペクトルを示す図である。

[図6]実施例におけるPSQ-PO(OH)₂の酸素雰囲気下でのTGA分析結果を示す図である。

[図7]実施例におけるPSQ-PO(OH)₂の窒素雰囲気下でのTGA分析結果を示す図である。

[図8]実施例におけるPSQ-PO(OH)₂のIRスペクトルを示す図である。

[図9]実施例におけるPSQ-PO(OH)₂及びPSQ-PO(OK)₂のXRDパターンを示す図である。

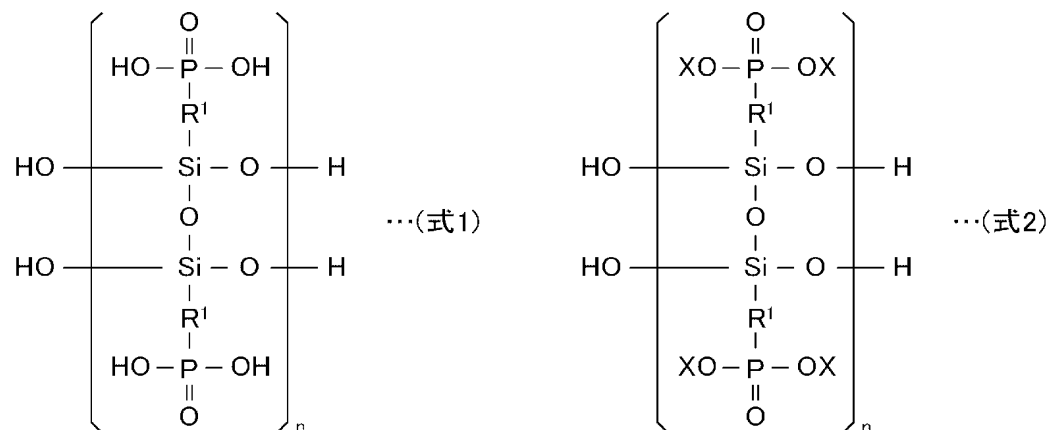
[図10]PSQ-PO(OK)₂のTEM写真である。

発明を実施するための形態

[0014] (ラダー型ポリシルセスキオキサン、ラダー型ポリシルセスキオキサン積層体)

本実施の形態に係るラダー型ポリシルセスキオキサンは、式1又は式2で表される。式1及び式2中、R¹は炭素数1～6のアルキレン基、nは正の実数を表す。また、式2中Xはアルカリ陽イオン、アルカリ土類金属陽イオン、アンモニウム陽イオン、又はイミダゾリウム陽イオンを表す。

[0015] [化6]



[0016] 式1及び式2で表されるラダー型ポリシルセスキオキサンは、ポリマー主鎖のSiにそれぞれ側鎖としてホスホン酸基或いはホスホネート基が結合している。即ち、ポリマー主鎖の一つのSiに対して一つのホスホン酸基或いはホスホネート基が結合している。この側鎖同士の電荷の反発により、式1及び式2で表されるラダー型ポリシルセスキオキサンは、図1に示すように、ポリマー主鎖が一次的に延びるとともに、主鎖がねじれたロッド構造となっている。

[0017] そして、式1で表されるラダー型ポリシルセスキオキサンでは、側鎖のホスホン酸基が連続的なプロトン伝達経路を形成し、高いプロトン伝導性を発揮する。

[0018] また、本実施の形態に係るラダー型ポリシルセスキオキサンは、主鎖のSi-O-Si結合に由来する優れた耐熱性、耐久性、並びに、二重鎖構造の剛直な主鎖に由来する高いガラス転移点を備える。このため、ラダー型ポリシルセスキオキサンは、100℃を超える高温下（例えば、150℃～200℃）での固体高分子形燃料電池の固体電解質として好適に利用され得る。

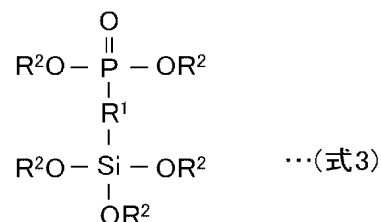
[0019] 更には、本実施の形態に係るラダー型ポリシルセスキオキサンは、ホスホン酸基或いはホスホネート基に由来する難燃性も備える。このため、本実施の形態に係るラダー型ポリシルセスキオキサンは、難燃性材料としても好適に利用され得る。そして、ラダー型ポリシルセスキオキサンは、水性溶媒や極性の高い有機溶媒に対する相溶性に優れ、可溶である。例えば、ラダー型ポリシルセスキオキサンを溶媒に溶解した溶液を種々の素材にコーティングして製膜することが可能であり、難燃性のコーティング材料としても利用可能である。

[0020] また、式2で表されるホスホネート基を有するラダー型ポリシルセスキオキサンでは、図2に示すように、ロッド構造が規則的に配列してヘキサゴナルに積層された構造が構築される。

[0021] (ラダー型ポリシルセスキオキサン、ラダー型ポリシルセスキオキサン積層体の製造方法)

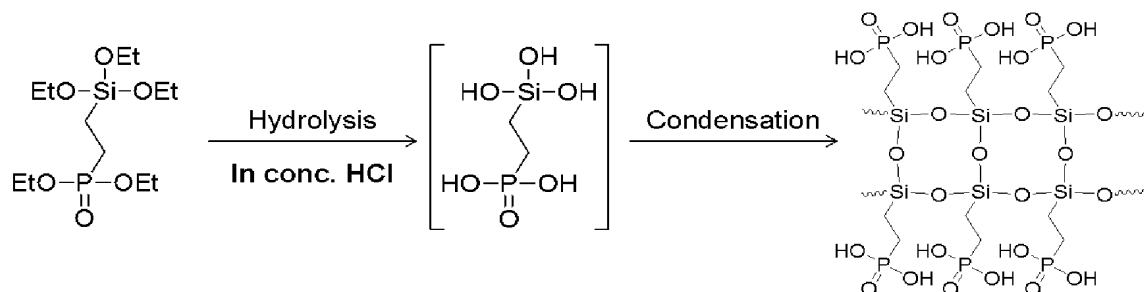
上述した式1で表されるラダー型ポリシルセスキオキサンは、式3で表される化合物の加水分解、重縮合により得られる。

[0022] [化7]



- [0023] 式3中、R¹は炭素数1～6のアルキレン基である。アルキレン基がこれより長い場合、規則的な立体配位が困難になり、ラダー構造の形成を妨げるおそれがある。更に、得られるラダー型ポリシルセスキオキサンの耐熱性、耐久性が低くなるおそれがある。
- [0024] また、R²は炭素数1～4のアルキル基である。アルキル鎖が長いと後述の加水分解が生じにくくなるおそれがある。
- [0025] 式3で表される化合物として、2-ジエチルホスフェートエチルトリエトキシシラン、2-ジエチルホスフェートブチルトリエチルシラン、2-ジエチルホスフェートヘキシルトリエチルシラン、2-ジメチルホスフェートメチルトリメトキシシラン、2-ジプロピルホスフェートプロピルトリプロピルシラン、2-ジブチルホスフェートブチルトリブチルシランなど種々の化合物が挙げられる。
- [0026] 式3で表される化合物の加水分解、重縮合は、式3で表される化合物を濃塩酸等の強酸性水溶液と混合し、還流攪拌することで行うことができる。また、その温度は100℃程度、反応時間は12時間程度とすればよい。なお、濃塩酸は式3で表される化合物に対し、過剰量（例えば、モル比で120倍）加えることが好ましい。濃塩酸が少ない場合、リンに結合しているアルコキシ基の水酸化が進行し難くなるためである。
- [0027] そして、反応させた後、開放系で加熱（50～60℃程度）し、溶媒を蒸発させて除去することで、式1で表されるラダー型ポリシルセスキオキサンが得られる。
- [0028] 以下に、式3で表される化合物として、2-ジエチルホスフェートエチルトリエトキシシラン（DPETES）を用いて式1で表されるラダー型ポリシルセスキオキサンの合成例を示す。
- [0029]

[化8]



[0030] 更に、式1で表されるラダー型ポリシルセスキオキサンを、塩基で中和することで、下記の合成例に示すように、水酸基のHが種々の陽イオンに置換され、ホスホン酸基がホスホネート基になった式2で表されるラダー型ポリシルセスキオキサンが得られる。そして、式2で表されるラダー型ポリシルセスキオキサンは、図2に示したように、ポリマー主鎖が規則的に配列したヘキサゴナルな積層体を構築する。

[0031] 以下に、式1で表されるラダー型ポリシルセスキオキサンをKOHで処理し、式2で表されるラダー型ポリシルセスキオキサンの合成例を示す。

[0032] [化9]



実施例

[0033] 以下の実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は実施例によって限定されるものではない。

[0034] 1. 0 mmolのDPETESに10 mLの濃塩酸(120 mmol)を加え、100°Cで12時間還流撹拌した。その後、この溶液を開放系で加熱

(約50～60℃、2～3時間)し、溶媒を蒸発させて除去し、生成物を得た(収率93%)。

[0035] 得られた生成物が各種溶媒に溶解するか否か試みた。その結果を表1に示す。生成物は、水及びジメチルスルホキシド(DMSO)に可溶であった。

[0036] [表1]

water	DMSO	DMF	MeOH	EtOH	Acetone	Chloroform	Toluene	Hexane
+	+	-	+-	-	-	-	-	-

(+: Soluble, +-: Partially soluble, -: Insoluble)

[0037] 得られた生成物を重水に溶解させ、 ^1H NMRスペクトルを測定した。また、生成物のIRスペクトル、 ^{29}Si NMRスペクトルを測定した。 ^1H NMRスペクトル、IRスペクトル、 ^{29}Si NMRスペクトルをそれぞれ図3、図4、図5に示す。

[0038] 図3の ^1H NMRスペクトルを見ると、ホスホン酸エステルに由来するピークは観測されず、エチル基由来の2本のブロードなピークのみが観測された。

[0039] 図4のIRスペクトルを見ると、 938 cm^{-1} 、 1010 cm^{-1} 、及び、 1187 cm^{-1} に、ホスホン酸基のP-OH、P(=O)O⁻およびP=Oに由来する吸収ピークがそれぞれ観測された。

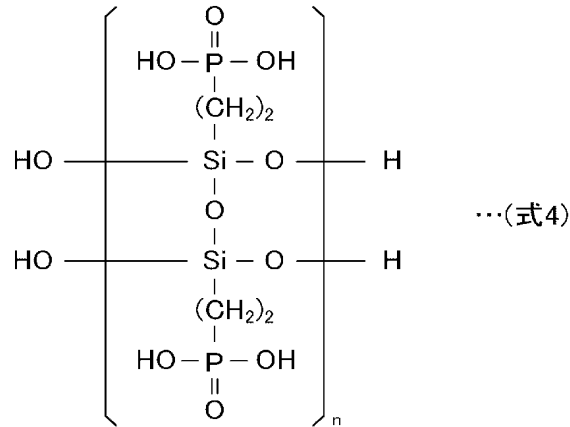
[0040] これらの結果から、ホスホン酸エステル基の加水分解反応が進行したことにより、生成物がホスホン酸基を有することを確認した。

[0041] また、図4のIRスペクトルを見ると、 1041 cm^{-1} および 1135 cm^{-1} にSi-O-Si結合由来の吸収ピークが観測された。また、図5の ^{29}Si NMRスペクトルを見ると、3つのSi-O-Si結合を有するSi原子に由来するブロードなT³ピークが主に観測された。これらのことから、DPETESの加水分解/縮合反応が進行し、Si-O-Si結合が形成されたことが確認できる。

[0042] これらの結果から、生成物は式4で示される側鎖にホスホン酸基を有するラダー型ポリシルセスキオキサン(以下、PSQ-PO(OH)₂)であるこ

とを確認した。

[0043] [化10]



[0044] また、 PSQ-PO(OH)_2 について、酸素雰囲気下、及び、窒素雰囲気下にて、TGA (Thermogravimetric Analysis) 測定を行った。その結果を図6、図7に示す。

[0045] 図6、図7のいずれにおいても、 210°C 付近から若干の重量減少が見られる。これは、以下のように、考えられる。図8の PSQ-PO(OH)_2 の 250°C での加熱後のIRスペクトルを見ると、 1279 cm^{-1} にP-O-P=O結合のP=O結合に由来するピークが生じている。即ち、側鎖のホスホン酸基の脱水縮合が起こったため、重量が減少したものである。

[0046] また、図6、図7のいずれにおいても、 460°C 付近から大幅な重量減少が見られるが、これは主鎖に結合する側鎖のエチレン基が分解したためと考えられる。

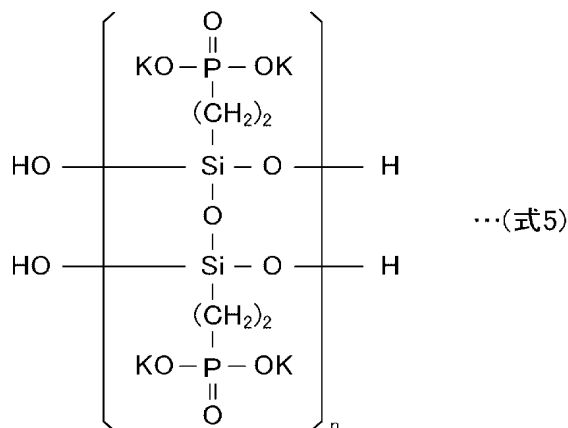
[0047] 以上のことから、 PSQ-PO(OH)_2 は 200°C 付近まで熱的に安定であり、固体電解質として利用した場合、 100°C を超える温度条件下での使用にも耐え得ることがわかる。

[0048] 続いて、 PSQ-PO(OH)_2 のXRD測定を行った。その測定結果を図9に示す。 PSQ-PO(OH)_2 のスペクトルでは、ブロードな回折ピークが観測され、規則的な積層構造に由来するピークは観測されなかった。

[0049] 続いて、 PSQ-PO(OH)_2 にKOHメタノール溶液 (0.2 mol/l)

L) を加えて室温で攪拌 (1 時間) した。これにより、ホスホン酸基の -OH を -OK に変換した式 5 に示すホスホネート基を側鎖に有するラダー型ポリシルセスキオキサン (以下、 $PSQ-PO(OK)_2$) を得た。

[0050] [化11]



[0051] 合成した $PSQ-PO(OK)_2$ について、XRD測定を行った。その測定結果を図9に示す。 $PSQ-PO(OK)_2$ のスペクトルでは、d 値の比が低角度側から $1 : 1/\sqrt{3} : 1/2 : 1/\sqrt{7} : 1/3$ である回折ピークが観測された。これは典型的なヘキサゴナル相の回折パターンであり、ロッド状 $PSQ-PO(OK)_2$ が規則的に積層した構造を形成したことを示している。

[0052] XRDパターンから計算されたロッド状 $PSQ-PO(OK)_2$ の直径は2 nm以下であり、また、図5の ^{29}Si NMRスペクトルより T^3 ピークが主に観測されたことから、非常に限られた空間の中で $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合からなるネットワーク構造が形成されていると考えられる。すなわち、合成された $PSQ-PO(OK)_2$ は、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合から構成される8員環が一次元方向につながったラダー状構造を有することが示唆された。さらに、ラダー状構造を有する $PSQ-PO(OK)_2$ が側鎖のアニオン同士の電荷の反発により、側鎖間距離が最も離れたコンフォメーションと考えられるねじれた構造 (ロッド構造) を形成し、ヘキサゴナル積層体を構築していると考えられる。

[0053] また、 $\text{PSQ-PO}(\text{OK})_2$ のTEM (Transmission Electron Microscope) 写真を図10に示す。TEM写真からも、 $\text{PSQ-PO}(\text{OK})_2$ がヘキサゴナル積層体になっていることがわかる。

[0054] 上述した実施の形態は、本発明を説明するためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。すなわち、本発明の範囲は、実施の形態ではなく、特許請求の範囲によって示される。そして、特許請求の範囲内およびそれと同等の発明の意義の範囲内で施される様々な変形が、本発明の範囲内とみなされる。

[0055] 本出願は、2016年2月26日に出願された日本国特許出願2016-35903号に基づく。本明細書中に、日本国特許出願2016-35903号の明細書、特許請求の範囲、図面全体を参照として取り込むものとする。

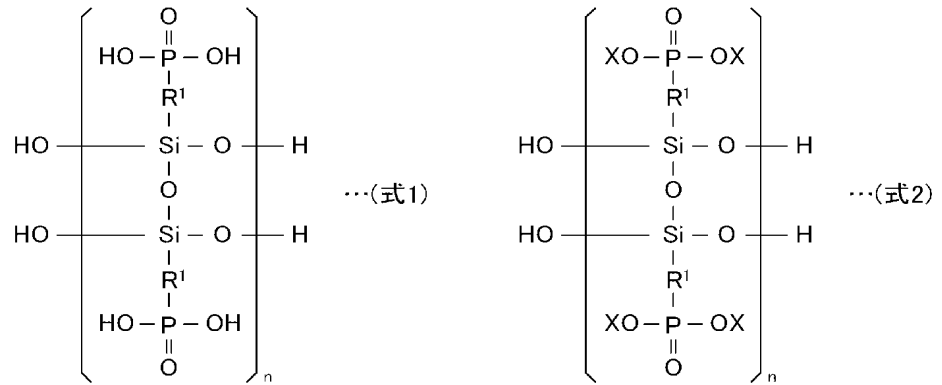
産業上の利用可能性

[0056] 本発明に係るラダー型ポリシルセスキオキサンは、側鎖のホスホン酸基が連続的なプロトン伝達経路を形成し、高いプロトン伝導性を示すことから、燃料電池の電解質等への利用が期待される。また、主鎖の Si-O-Si 結合に由来する耐熱性、耐久性に加え、ホスホン酸基或いはホスホネート基由来の難燃性から、難燃性材料としての利用が期待される。

請求の範囲

[請求項1] 式1又は式2で表される、

[化1]



(式1及び式2中、R¹は炭素数1～6のアルキレン基、nは正の実数を表し、式2中、Xはアルカリ金属陽イオン、アルカリ土類金属陽イオン、アンモニウム陽イオン、又はイミダゾリウム陽イオンを表す。)

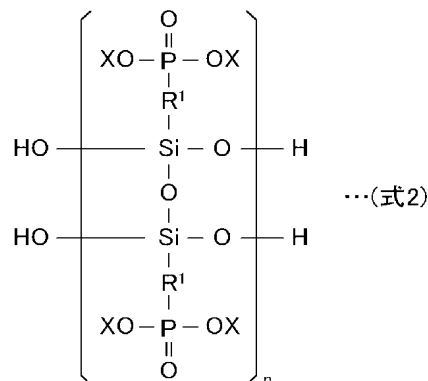
ことを特徴とするラダー型ポリシルセスキオキサン。

[請求項2] 主鎖がねじれたロッド構造になっている、

ことを特徴とする請求項1に記載のラダー型ポリシルセスキオキサン。

[請求項3] 式2で表され、主鎖がねじれたロッド構造になっている複数のラダー型ポリシルセスキオキサンがヘキサゴナルに積層されている、

[化2]



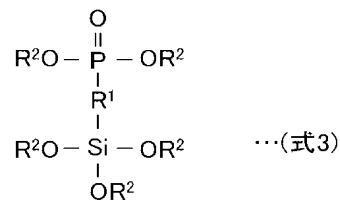
(式2中、Xはアルカリ金属陽イオン、アルカリ土類金属陽イオン、アンモニウム陽イオン、又はイミダゾリウム陽イオン、R¹は炭素数1～6のアルキレン基、nは正の実数を表す。)

ことを特徴とするラダー型ポリシルセスキオキサン積層体。

[請求項4]

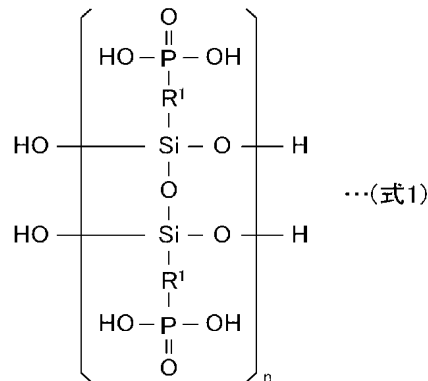
式3で表される化合物を加水分解、縮合させて、式1で表されるラダー型ポリシルセスキオキサンを得る、

[化3]



(式3中、R¹は炭素数1～6のアルキレン基、R²は炭素数1～4のアルキル基を表す。)

[化4]



(式1中、R¹は炭素数1～6のアルキレン基、nは正の実数を表す。)

ことを特徴とするラダー型ポリシルセスキオキサンの製造方法。

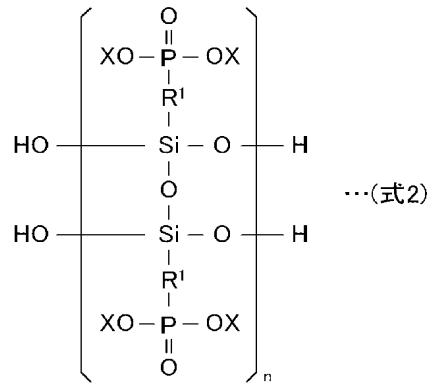
[請求項5]

請求項4に記載のラダー型ポリシルセスキオキサンの製造方法で得られたラダー型ポリシルセスキオキサンを塩基で処理し、

式2で表され、主鎖がねじれたロッド構造になっている複数のラダー型ポリシルセスキオキサンがヘキサゴナルに積層された積層体を得

る、

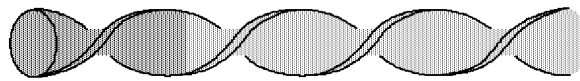
[化5]



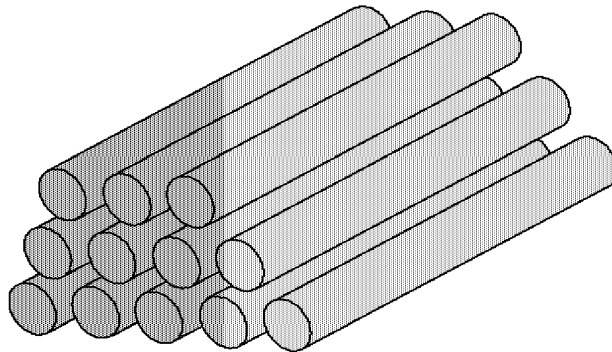
(式2中、Xはアルカリ金属陽イオン、アルカリ土類金属陽イオン、アンモニウム陽イオン、又はイミダゾリウム陽イオン、R¹は炭素数1～6のアルキレン基、nは正の実数を表す。)

ことを特徴とするラダー型ポリシルセスキオキサン積層体の製造方法。

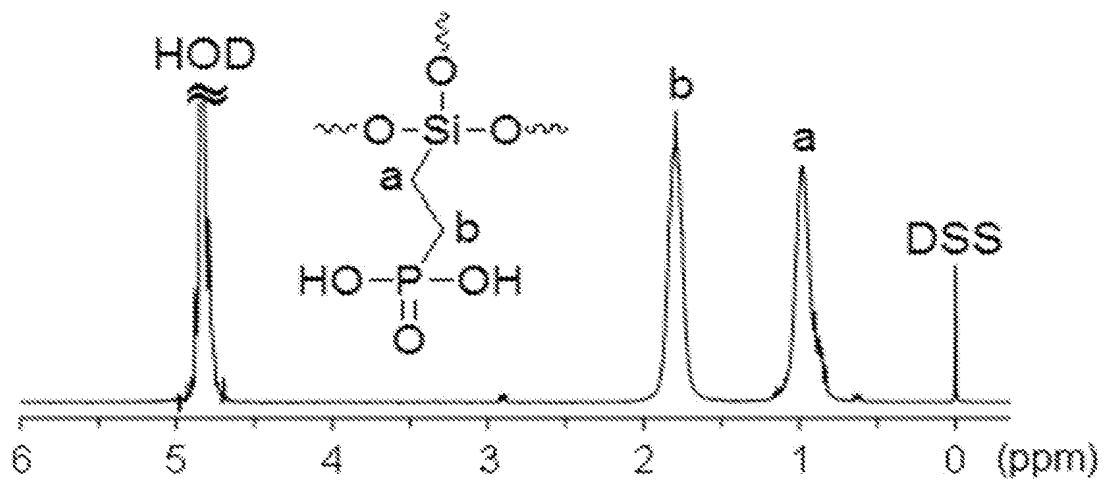
[図1]



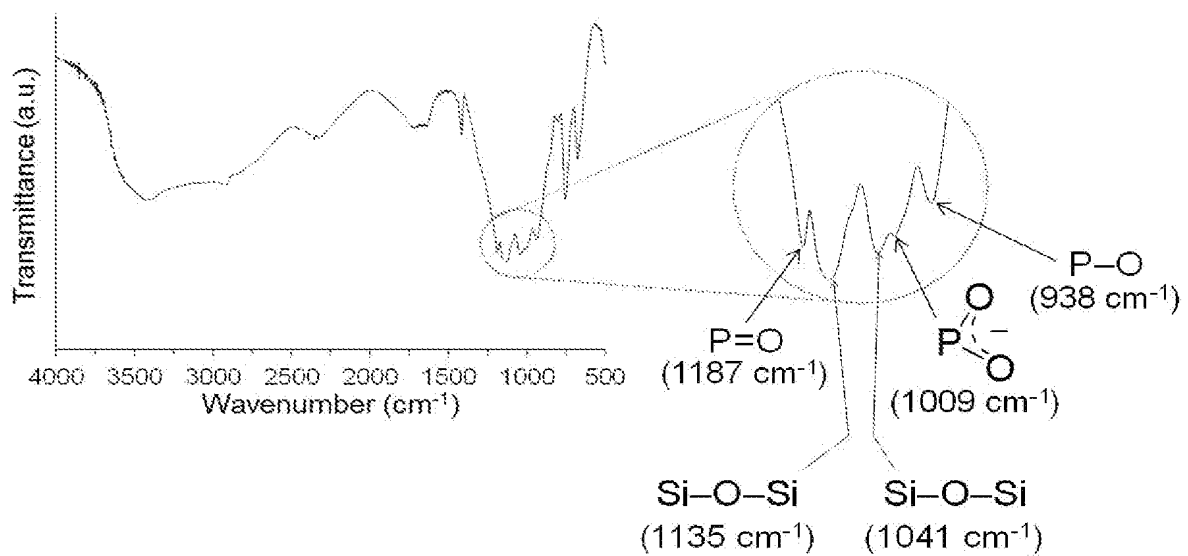
[図2]



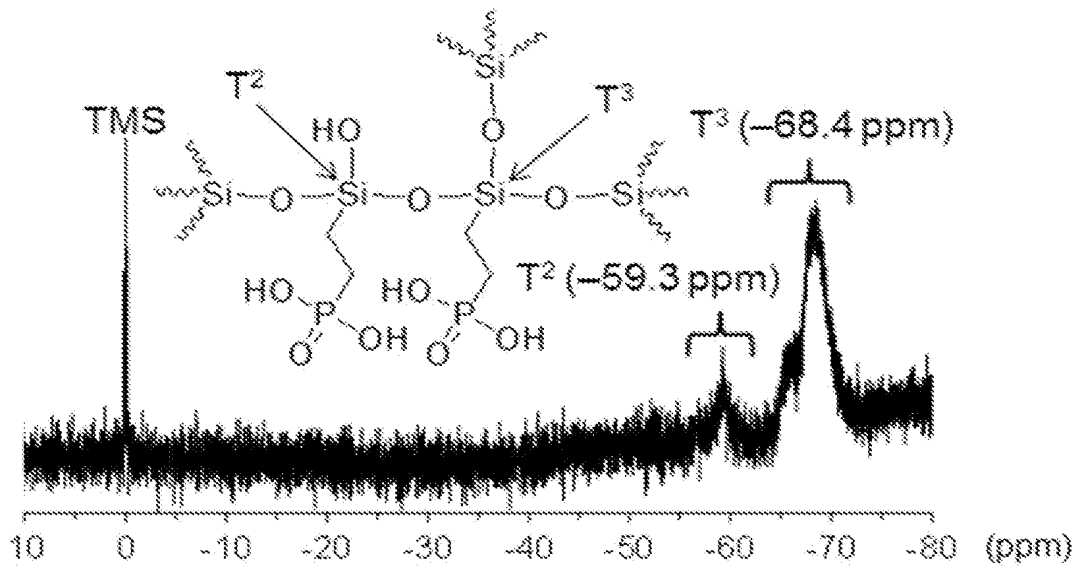
[図3]



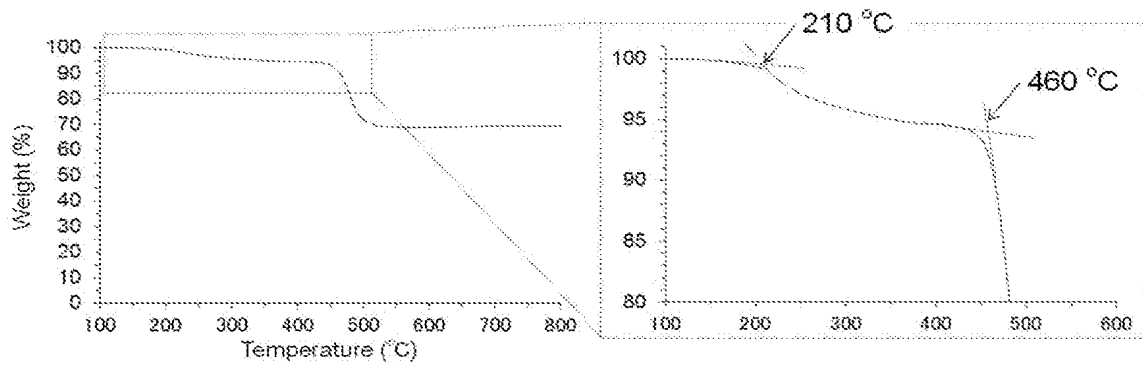
[図4]



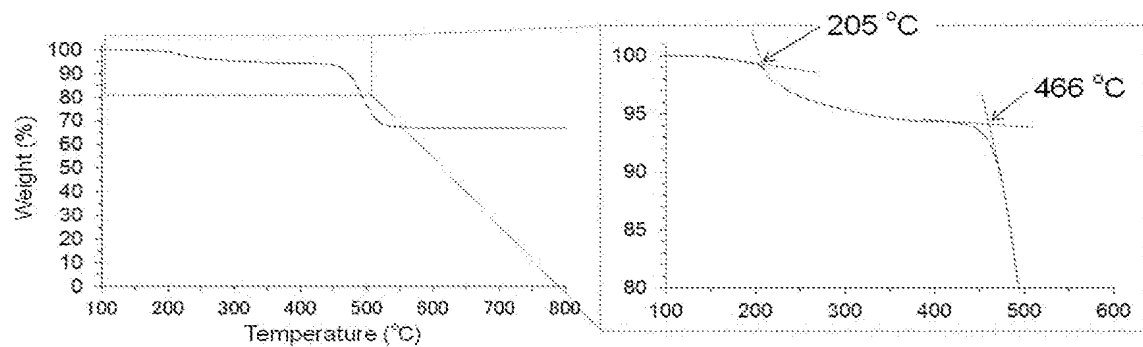
[圖5]



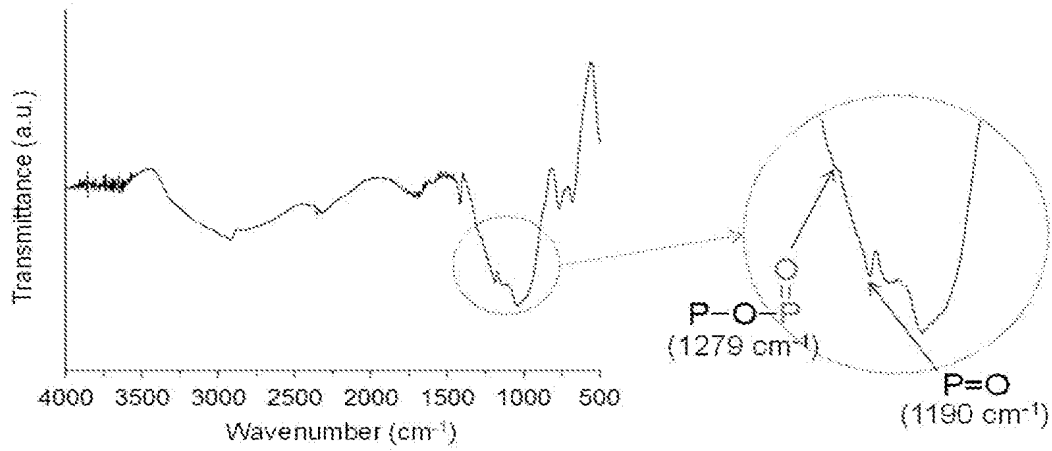
[圖6]



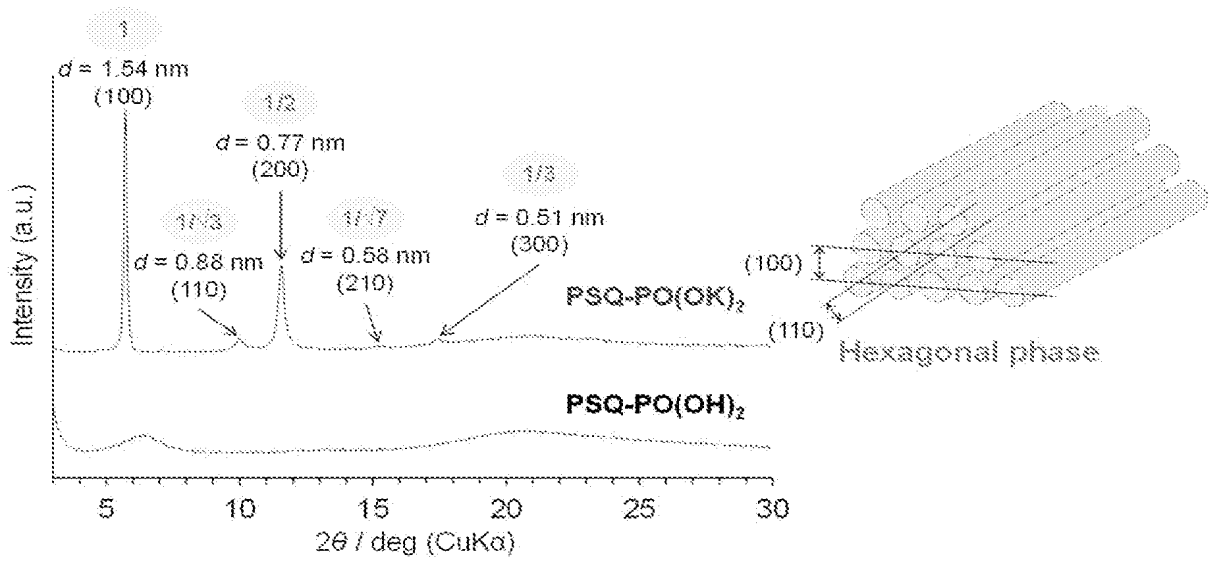
[圖7]



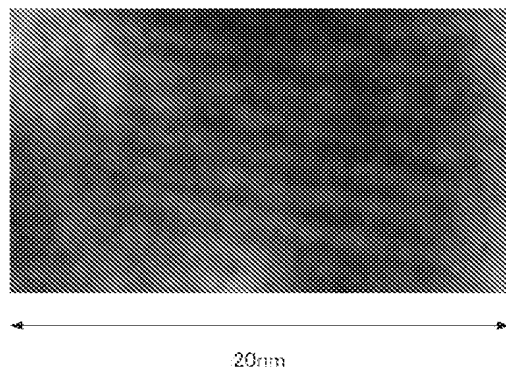
[圖8]



[圖9]



[圖10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/003756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G77/30(2006.01) i

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)
C08G77/30

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X A	US 3780127 A (Frank G. YOUNG et al.), 18 December 1973 (18.12.1973), column 3, lines 33 to 42; column 5, lines 19 to 40; examples (Family: none)	1, 2, 4 3, 5
X A	US 3816550 A (Frank G. YOUNG et al.), 11 June 1974 (11.06.1974), column 3, lines 12 to 20; column 4, line 73 to column 5, line 18; examples (Family: none)	1, 2, 4 3, 5
A	JP 2004-22393 A (TDK Corp.), 22 January 2004 (22.01.2004), (Family: none)	1-5

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 24 February 2017 (24.02.17)	Date of mailing of the international search report 07 March 2017 (07.03.17)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/003756

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Grace Jones D. KALAW, "Novel polysilsesquioxane hybrid membranes for proton exchange membrane fuel cell(PEMFC) applications", Separation Science and Technology, 2008, vol.43, p.3981-4008	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G77/30(2006.01)i

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))

Int.Cl. C08G77/30

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X A	US 3780127 A (Frank G. YOUNG et al.) 1973.12.18, 3 欄 3 3 ~ 4 2 行、5 欄 1 9 ~ 4 0 行、実施例 ファミリーなし	1, 2, 4 3, 5
X A	US 3816550 A (Frank G. YOUNG et al.) 1974.06.11, 3 欄 1 2 ~ 2 0 行、4 欄 7 3 ~ 5 欄 1 8 行、実施例 ファミリーなし	1, 2, 4 3, 5

☑ 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
 「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矛盾するものではなく、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

24.02.2017

国際調査報告の発送日

07.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子

4 J

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2004-22393 A (TDK株式会社) 2004.01.22, ファミリーなし	1-5
A	Grace Jones D. KALAW, “Novel polysilsesquioxane hybrid membranes for proton exchange membrane fuel cell(PEMFC) applications” , Separation Science and Technology, 2008, vol.43, p.3981-4008	1-5