

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/185361

発行日 平成29年2月23日 (2017. 2. 23)

(43) 国際公開日 平成26年11月20日 (2014. 11. 20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 4/40 (2006.01)</b>	CO8F 4/40	4F073
<b>CO8F 283/00 (2006.01)</b>	CO8F 283/00	4J015
<b>CO8J 7/16 (2006.01)</b>	CO8J 7/16	4J026

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

出願番号 特願2015-517061 (P2015-517061)	(71) 出願人 503360115 国立研究開発法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2014/062515	
(22) 国際出願日 平成26年5月9日 (2014. 5. 9)	
(31) 優先権主張番号 特願2013-101214 (P2013-101214)	(74) 代理人 100099634 弁理士 平井 安雄
(32) 優先日 平成25年5月13日 (2013. 5. 13)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 高原 淳 福岡県福岡市城南区七隈5丁目19-8
(31) 優先権主張番号 特願2013-175035 (P2013-175035)	(72) 発明者 小林 元康 東京都八王子市犬目町220セレーノ2-104
(32) 優先日 平成25年8月26日 (2013. 8. 26)	(72) 発明者 渡邊 宏臣 福岡県福岡市西区周船寺158-5-203
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	Fターム(参考) 4F073 AA07 AA08 BA07 BA08 BA18 BA19 BA21 BA24 BB01 FA03 最終頁に続く

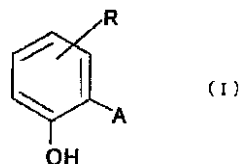
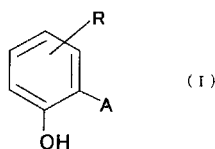
(54) 【発明の名称】 新規複合材料およびそれを用いるポリマー被覆材前駆体

(57) 【要約】

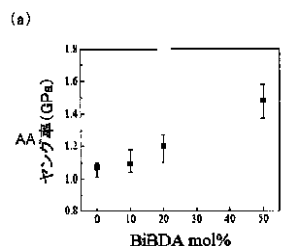
基材の表面にポリマーを被覆して表面改質や機能性付与を行うポリマー被覆材の前駆体等に用いられるのに好適な新規の材料を提供する。

下記の式(1)で表されるカテコール誘導体またはフェノール誘導体から成る架橋構造中に、ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物が取込まれていることを特徴とする複合材料。式(1)中、Rは酸素分子で中断されていることもあり、少なくとも1つの二重結合部位を有する炭素数2~20の炭化水素基を表し、Aは水素原子、水酸基または炭素数1~20のアルコキシ基を表す。

【化1】



【図1】



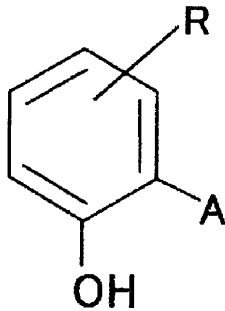
AA... YOUNG'S MODULUS (GPa)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記の式 (I) で表されるカテコール誘導体またはフェノール誘導体から成る架橋構造中に、ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物が取込まれていることを特徴とする複合材料。

## 【化 1】



(I)

10

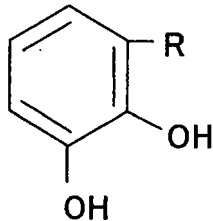
〔式 (I) 中、R は 3 位または 4 位にあり、酸素分子で中断されていることもあり、少なくとも 1 つの二重結合部位を有する炭素数 2 ~ 20 の炭化水素基を表し、また、A は水素原子、水酸基または炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基を表す。〕

## 【請求項 2】

20

前記カテコール誘導体またはフェノール誘導体が下記の式 (III) で表されるウルシオールである、請求項 1 に記載の複合材料。

## 【化 2】



(III)

30

〔式 (III) 中、R は式 (I) に関して定義したものと同一である。〕

## 【請求項 3】

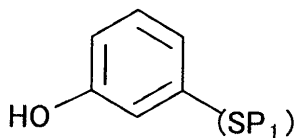
ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物が、下記の式 (II - 1) で表され、

## 【化 3】

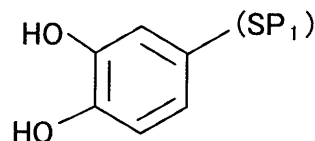


式 (II - 1) 中、 $IA_1$  は、下記の式 (VI - 1) または (VI - 2) で表され、

## 【化 4】



(VI-1)

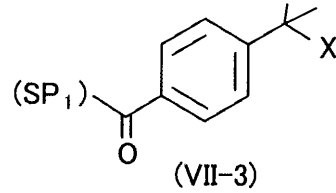
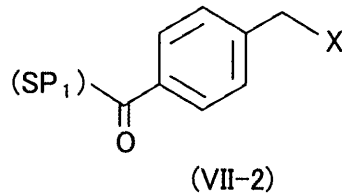
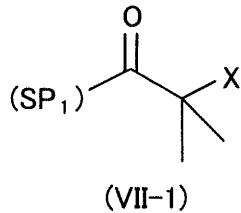


(VI-2)

40

式 (II - 1) 中、 $PI_1$  は、ハロゲン基を含む重合開始部位であって、下記の式 (VI - 1)、(VII - 2)、または (VII - 3) のいずれかで表され、

## 【化5】

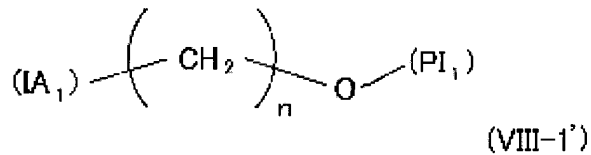
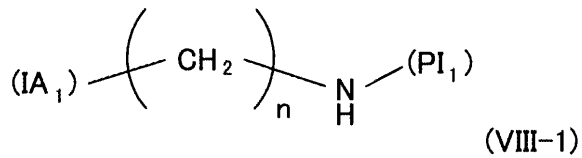


(上記式中、Xは、ハロゲン原子を表す。)

10

式(II-1)中、 $SP_1$ は、前記 $IA_1$ および $PI_1$ を連結するスペーサー部位であって、下記の式(VIII-1)または式(VIII-1')で表される、

## 【化6】



20

(上記式中、 $n$ は、0～10の整数を表す。)  
ことを特徴とする、請求項1または2に記載の複合材料。

## 【請求項4】

Xが臭素原子または塩素原子であり、 $n$ が1～8の整数であることを特徴とする、請求項3に記載の複合材料。

30

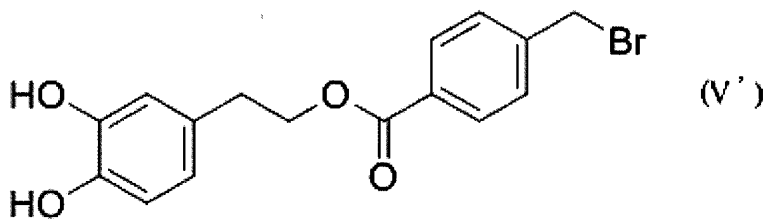
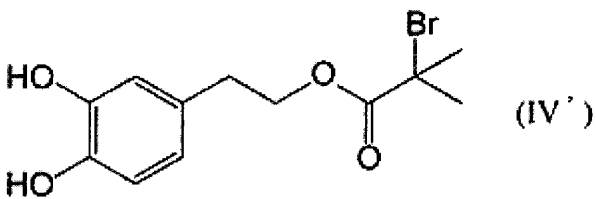
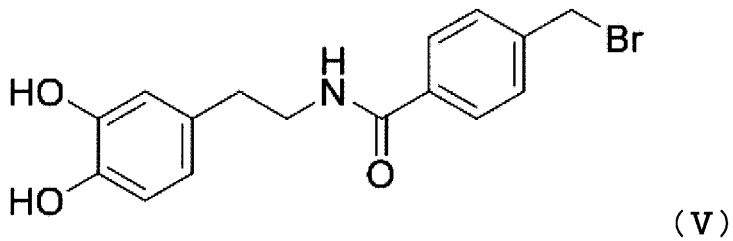
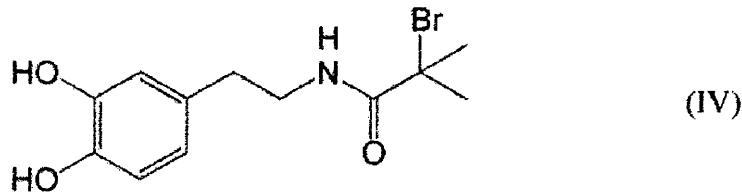
## 【請求項5】

Xが臭素原子であり、 $n$ が2～6の整数であることを特徴とする、請求項4に記載の複合材料。

## 【請求項6】

ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物が、下記の式(IV)、(V)、(IV')、または(V')で表されるものである、請求項5に記載の複合材料。

【化 7】



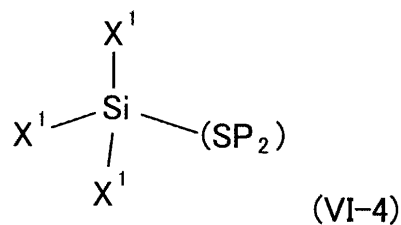
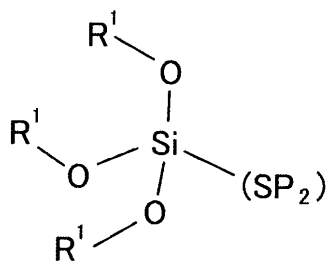
【請求項 7】

ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物が、下記の式 (II - 2) で表され、

【化 8】

式 (II - 2) 中、 $IA_2$  は、下記の式 (VI - 3) または (VI - 4) で表され、

【化 9】



(上記式中、 $R^1$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 $X^1$  は、ハロゲン原子を表す。)

式 (II - 2) 中、 $PI_2$  は、ハロゲン基を含む重合開始部位であって、下記の式 (VII - 1')、式 (VII - 2')、または式 (VII - 3') のいずれかで表され、

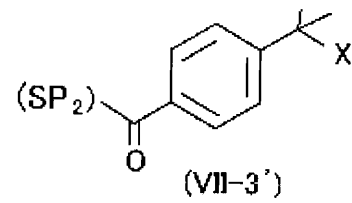
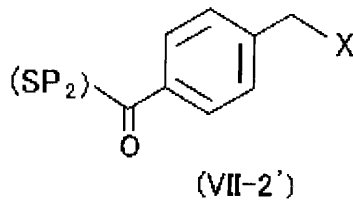
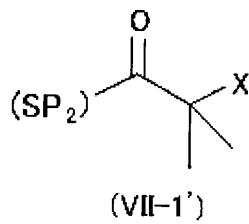
10

20

30

40

## 【化 1 0】

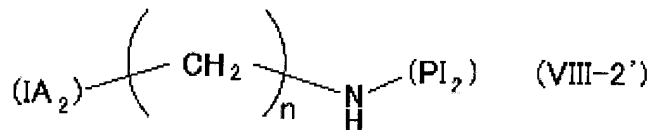
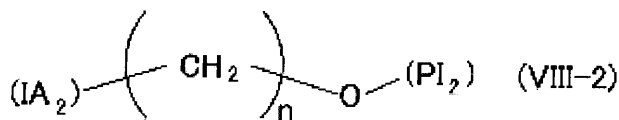


(上記式中、Xは、ハロゲン原子を表す。)

10

式(II-2)中、 $SP_2$ は、前記 $IA_2$ および $PI_2$ を連結するスペーサー部位であって、下記の式(VIII-2)または式(VIII-2')で表される、

## 【化 1 1】



20

(上記式中、nは、0~10の整数を表す。) ことを特徴とする、請求項1または2に記載の複合材料。

## 【請求項 8】

$R^1$ が炭素数1~5のアルキル基であり、Xが塩素原子または臭素原子であり、 $X^1$ が塩素原子または臭素原子であり、nが1~8の整数であることを特徴とする、請求項7に記載の複合材料。

30

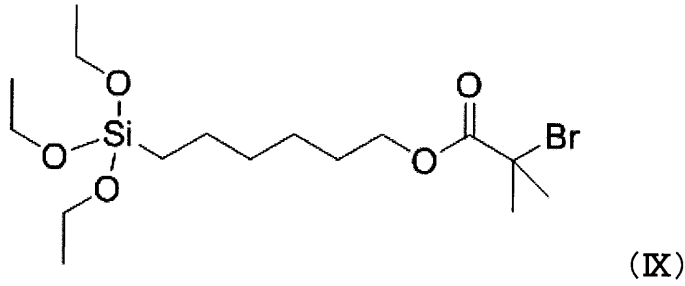
## 【請求項 9】

$R^1$ が炭素数1~4のアルキル基であり、Xが臭素原子であり、 $X^1$ が塩素原子であり、nが2~6の整数であることを特徴とする、請求項8に記載の複合材料。

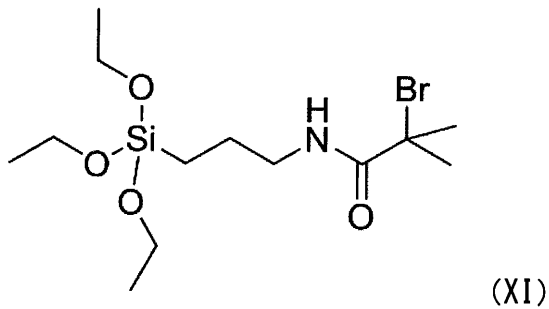
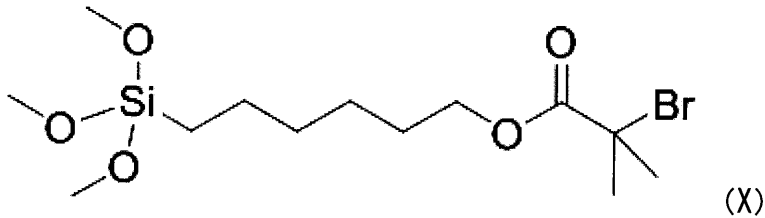
## 【請求項 10】

ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物が、下記の式(IX)、(X)、または(XI)で表されるものである、請求項9に記載の複合材料。

## 【化 1 2】



10



20

## 【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の複合材料から成る硬化膜が基材に接着されていることを特徴とするポリマー被覆材前駆体。

## 【請求項 1 2】

請求項 1 1 に記載のポリマー被覆材前駆体に存在するハロゲン基を重合開始点とした原子移動ラジカル重合 ( A T R P ) によって、ビニル基を有するモノマーが表面開始重合され表面改質されたことを特徴とするポリマー被覆材。

30

## 【請求項 1 3】

ビニル基を有するモノマーが、M T A C ( 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロリド) であり、該モノマーが表面開始重合されて、表面の親水性が改質されていることを特徴とする請求項 1 2 に記載のポリマー被覆材。

## 【請求項 1 4】

前記 M T A C ( 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロリド) をモノマーとする重合体を含み、水に対する接触角  $12^\circ$  以下を有することを特徴とする請求項 1 3 に記載のポリマー被覆材。

40

## 【請求項 1 5】

上記の式 ( I ) で表されるカテコール誘導体またはフェノール誘導体と、ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物とを混合し、硬化させる工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の複合材料を製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、基材の表面にポリマーを被覆して該基材の表面改質や機能性、例えば、濡れ性や耐摩耗性、防汚性、生体適合性等の付与を行うための技術に関し、特に、そのようなポリマー被覆材の前駆体などに用いられる新規な複合材料およびそれを用いるポリマー被覆材前駆体に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

近年、各種の材料（基材）の表面改質や機能性の付与を行う手段として、基材の表面にポリマーをグラフト重合させる表面グラフト重合法が注目されている。この方法は、（ 1 ）重合開始基を物理的または化学的に基材の表面に固定化させる工程、（ 2 ）前記重合開始基を起点として重合反応を行い、基材表面にいわゆるポリマーブラシを生成させる工程（例えば、特許文献 1 および特許文献 2 ）の 2 つの工程から成る。本発明は、工程（ 1 ）に対応する技術に関するものである。

10

## 【 0 0 0 3 】

重合開始基を基材表面に固定化させるには、従来、基材の種類に応じて、重合開始基を有する特定の化合物を基材表面に塗布または吸着させていた。

## 【 0 0 0 4 】

例えば、ガラスやシリコンから成る基材に対しては、シランカップリング系化合物や金属アルコキシド（例えば、非特許文献 1、非特許文献 2、特許文献 3、特許文献 4）、金基材に対してはチオール化合物（例えば、非特許文献 3、特許文献 4、特許文献 5）、鉄やアルミニウム系基材にはアルキルリン酸（非特許文献 4）などが使用されていた。このように、基材の材質に応じて適切な化合物を選択することが必要であり、例えば、金属やガラスなどの基材に有効であっても、プラスチック等には適用できないのが実情であった。その他、基材の表面に放射線や紫外線を照射することにより重合開始基を生成させることもある（例えば、特許文献 6）。この方法は、プラスチックにも適用できるが、基材表面の一部が分解してしまい安定な構造が得られないという問題がある。

20

## 【 0 0 0 5 】

本発明者らの属する研究グループは、先に、基材表面にポリドーパミン膜を形成させ該ポリドーパミン膜に重合開始剤を固定化させた表面修飾基材（ポリマー被覆材前駆体）を案出した（特許文献 7）。この技術は、基材の材質によらず基材表面をポリマーで被覆し得る表面修飾基材を目的とするものであるが、ドーパミン溶液を室温下で酸化重合することにより長時間かけてポリドーパミン膜を作成した後、さらに開始剤を固定化するという 2 段階反応を経るものである。したがって、調製に時間を要し煩雑であるのが難点である。また、この特許文献 7 に記載の技術は、基材として、シリコン、アルミニウム、ステンレスなどの金属や P T F E などのプラスチックから成るものに対する適用性は試みられたが、その他のプラスチック、例えば、改質が難しいことで知られているフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂への適用性は確認されていない。

30

## 【 先行技術文献 】

## 【 非特許文献 】

## 【 0 0 0 6 】

40

【 非特許文献 1 】 B. Zhao and W. J. Brittain, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 3557-3558

【 非特許文献 2 】 K. Ohno, T. Morinaga, K. Koh, Y. Tsujii and T. Fukuda, Macromolecules, 2005, 38, 2137-2142

【 非特許文献 3 】 W. Huang, J. -B. Kim, M. L. Bruening, G. L. Baker, Macromolecules, 2002, 35, 1175-1179

【 非特許文献 4 】 R. Matsuno, H. Otsuka and A. Takahara, Soft Matt., 2006, 2, 415-421

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 7 】

50

【特許文献1】特再公表2009/136510号公報

【特許文献2】特開2006-177914号公報

【特許文献3】特開2010-57745号公報

【特許文献4】特表2002-535450号公報

【特許文献5】特表2007-527605号公報

【特許文献6】特表2005-511074号公報

【特許文献7】特開2010-261001号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

10

本発明の目的は、上述の従来技術における課題を解決して、基材の表面にポリマーを被覆してその表面改質や機能性付与を行うために、材質の如何を問わず各種の基材に適用できるポリマー被覆材前駆体を提供すること、特に該前駆体に用いられるのに好適な新規な材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、ウルシオールまたはその類縁物質と、重合開始部位を有する特定構造の化合物とを用いることによって、上記目的が達成され得ることを見出し本発明を導き出したものである。

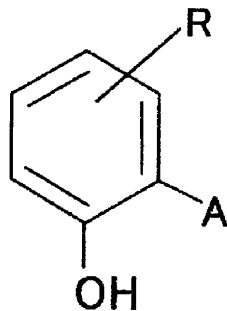
【0010】

20

かくして、本発明に従えば、下記の式(1)で表されるカテコール誘導体またはフェノール誘導体から成る架橋構造中に、ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物が取込まれていることを特徴とする複合材料が提供される。

【0011】

【化1】



(I)

30

【0012】

式(1)中、Rは3位または4位にあり、酸素分子で中断されていることもあり、少なくとも1つの二重結合部位を有する炭素数2~20の炭化水素基を表し、また、Aは水素原子、水酸基または炭素数1~20のアルコキシ基を表す。

【0013】

40

本発明に従えば、さらに、上記の複合材料から成る硬化膜が基材に接着されていることを特徴とするポリマー被覆材の前駆体が提供される。

本発明に従えば、さらに、上記のポリマー被覆材前駆体に存在するハロゲン基を重合開始点とした原子移動ラジカル重合(ATRP)によって、ビニル基を有するモノマーが表面開始重合され表面改質されたことを特徴とするポリマー被覆材が提供される。

本発明に従えば、さらに、上記の式(1)で表されるカテコール誘導体またはフェノール誘導体と、ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物とを混合し硬化させる工程を含むことを特徴とする上記複合材料を製造する方法が提供される。

【発明の効果】

【0014】

50



本発明の複合材料は、1段階の反応で簡単に且つ短時間に製造することができる。本発明の複合材料から成る硬化膜は、シリコン基板、金属、ガラスの他、フェノール樹脂を含むプラスチックなど各種の基材に接着されてポリマー被覆材前駆体として供することができる。得られるポリマー被覆材前駆体は基材と強固に接着し、しかもきわめて安定である。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】(a)本発明の硬化膜において、開始剤であるプロモ基含有カテコール(BiBDA)の濃度(mol%)に対して座屈法により得られたヤング率(GPa)の結果を示す。(b)本発明の硬化膜において、開始剤であるプロモ基含有カテコール(BiBDA)の濃度(mol%)に対してパルジ試験により得られた引張強度(GPa)の結果を示す。(c)本発明に従う表面重合開始前後のXPS測定の結果を示す。(d)(c)の一部を拡大して示したものである。(e)トリフルオロエタノール(TFE)に60℃で24時間浸漬した前後、および本発明に従うPMTAC生長後のAFM像の結果を示す。

10

【図2】(a)スピンコートにより作製した本発明のポリマー被覆材前駆体薄膜の、100℃で10分間加熱前後のIR測定の結果を示す。(b)本発明に従う表面開始重合後のポリマー被覆材(表面改質材料)断面のTEM像を示す。

【図3】(a)本発明に従う硬化膜表面の静的な水接触角について、表面開始重合前の場合と、硬化膜表面からPMTACポリマーブラシを生長させた表面開始重合後の場合における測定結果を、開始剤プロモ基含有カテコール(BiBDA)の濃度に応じて示す。(b)本発明に従う表面開始重合後の硬化膜表面のSEM像を示す。

20

【図4】本発明に係るポリマー被覆材前駆体に対するPMTACの表面開始重合前後のSEM像を示す。

【図5】(a)本発明に係るポリマー被覆材前駆体を溶媒TFEに60℃で24時間浸漬した前後のAFM像の結果を示す。(b)本発明に係るポリマー被覆材前駆体を溶媒TFEに60℃で24時間浸漬した前後のUVスペクトルの結果を示す。(c)本発明に係るポリマー被覆材前駆体表面のSEM像を示す。

【図6】(a)本発明に従うポリマー被覆材前駆体について溶媒TFEに60℃で24時間浸漬前後のAFM像の結果を示す。(b)本発明に従うポリマー被覆材前駆体のスピンコート直後、100℃で10分間加熱して硬化した後、および溶媒TFEに浸漬後のIR測定の結果を示す。(c)本発明に従うポリマー被覆材前駆体について溶媒TFEに60℃で24時間浸漬した前後のUVスペクトルの結果を示す。

30

【図7】本発明に従うポリマー被覆材前駆体を溶媒TFEに浸漬した前後のSEM像を示す。

【発明を実施するための形態】

【0016】

よく知られているように、ウルシの他、ウルシ科の多くの植物に含まれるウルシオールは、一般に炭素数15~17個の炭化水素基が置換されたカテコール誘導体であり、該炭化水素基は飽和のもの(アルキル基)と不飽和のもの(アルケニル基等)があり、通常、それらが混在しており、その割合は原料の種によって異なっている。

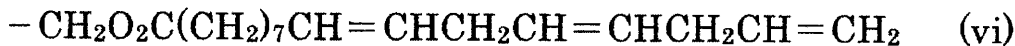
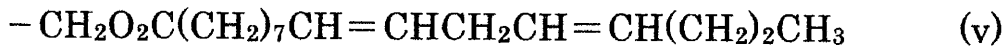
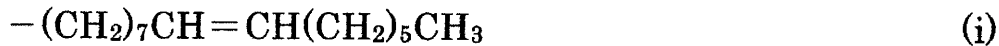
40

【0017】

本発明の複合材料に用いられる前記の式(1)で表されるカテコール誘導体またはフェノール誘導体は、叙上の天然のウルシオールその他、その構造的な類縁体(例えば、合成による人工のウルシオール、カシューナッツ由来のカルダノール等)を包含するものである。すなわち、式(1)において、Rは3位または4位にあり、酸素分子で中断されていることもあり、少なくとも1つの二重結合部位を有する炭素数2~20、好ましくは、炭素数15~19の炭化水素基を表し、例えば、次の式で表されるものが挙げられる。

【0018】

## 【化2】



10

## 【0019】

式(1)のRによって表される上記のような炭化水素基はそれらが混合されたものでもよい。既述のように、天然のウルシオール側鎖の置換基には飽和のアルキル基〔例えば、 $-(\text{CH}_2)_{1-4}\text{CH}_3$ 〕が混在したものがある。そのような天然のウルシオールをそのまま式(1)の誘導体として用いることもできるが、その場合、Rとして必ず、少なくとも

20

1つの二重結合部位を有する炭化水素基を含有しているものを使用すべきである。

## 【0020】

カテコール誘導体やフェノール誘導体が、そのOH基を介して架橋構造を形成して硬化することは良く知られているが、上記のように、二重結合部位を有する炭化水素基から成る側鎖(R)を含有している式(1)の誘導体を用いることは、熱重合により強固で柔軟な架橋構造を形成するのに重要である(後述)。

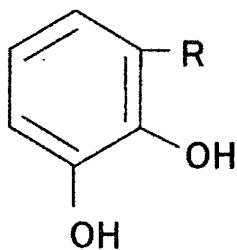
## 【0021】

安定なポリマー被覆材前駆体を得られ、さらに、基材との接着性が良いこと等の理由から、本発明に用いられる式(1)の誘導体として特に好ましいのは、下記の式(III)で表されるウルシオールである。

30

## 【0022】

## 【化3】



40

## 【0023】

式(III)中、Rは式(1)に関して定義したものと同一である。すなわち、Rは酸素分子で中断されていることもあり、少なくとも1つの二重結合部位を有する炭素数2~20、好ましくは炭素数15~19の炭化水素基を表し、例えば、前記の式(i)~(vi)で表すものが挙げられる。また、式(III)のRによって表される如上の炭化水素基は、天然のウルシオールを用いる場合のように、それらが混合されたものでもよいが、その場合、Rとして、必ず、少なくとも1つの二重結合部位を有する炭化水素基を含有しているものを使用すべきである。

## 【0024】

本発明の複合材料は、式(1)で表されるカテコール誘導体またはフェノール誘導体か

50

ら成る架橋構造中に、ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物が取込まれて成るものである。

かくして、本発明の複合材料は、硬化膜として基材に接着されることにより、重合開始剤（重合開始基）を有する硬化膜（薄膜）が基材表面に固定化されており、後に各種のポリマー（ポリマーブラシ）で被覆することにより、材料の表面改質や機能性付与が行うことができるポリマー被覆材の前駆体として利用することができる。

【0025】

本発明の複合材料を用いて、ポリマーブラシと成る各種のポリマーを簡素な手法で得るためには、リビングラジカル重合を用いる。すなわち、本発明の複合材料は、リビングラジカル重合、特に、基材の表面にポリマーをグラフト重合させる用途に優れた原子移動ラジカル重合（ATRP）（表面開始重合）を適用することにより、ポリマーの成長末端として、末端の炭素原子にハロゲン原子を有するハロゲン化アルキル構造を有することができる。

10

【0026】

本発明に係るハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物は、一般に、下記の式（II）で表すことができる。

〔化4〕



【0027】

（1）IAは、カテコール誘導体またはフェノール誘導体と相互作用するための部位であり、以下、相互作用部位ともいう。すなわち、このIAは、式（I）で表されるカテコール誘導体またはフェノール誘導体と（共有結合を介して）相互作用する部位であり、このIAが存在することによって、それらの誘導体から成る架橋構造中に開始剤（重合開始部位を有する化合物）が固定化され、後に重合されたときにポリマーブラシが脱離することも無く、安定したポリマー被覆材が得られる。

20

本発明者が見出したところでは、IAとしては、カテコール基またはフェノール基由来の原子団が有用であると考えられ、この他、トリハロシランや、トリアルコキシシランなどの有機シランに由来する原子団なども考えられる。さらに、アミノ基に由来する原子団を用いることも可能である。

（2）PIは、重合開始の起点となる部位であって、末端にハロゲン基を有する原子団の構造をなしており、以下、重合開始部位ともいう。

30

（3）SPは、これらの部位IA（相互作用部位）およびPI（重合開始部位）を連結する部位であり、一般的には鎖状のアルキルアミンまたはアルキルアルコール由来の構造を有しており、以下、スペーサーともいう。

【0028】

以下、本発明に係るハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物について、さらに具体的に説明する。

【0029】

（ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物：その1）

本発明に係るハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物として好ましいのは、既述のように、IAがカテコール基またはフェノール基由来の原子団である化合物であり、例えば、下記の式（II-1）で表すことができる。

40

〔化5〕

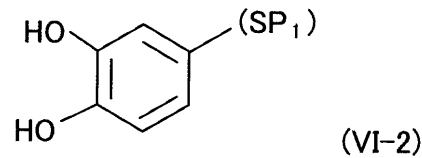
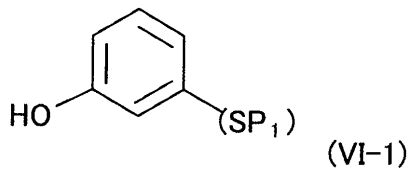


【0030】

式（II-1）中、IA<sub>1</sub>は、下記の式（VI-1）または（VI-2）で表すことができる。それらのカテコール基またはフェノール基由来のOH基が、カテコール誘導体またはフェノール誘導体のOH基と相互作用（共有結合）するものと考えられる。

【0031】

## 【化6】



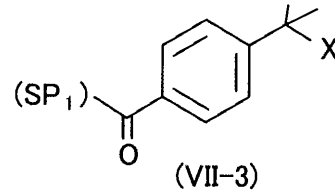
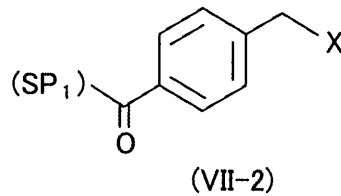
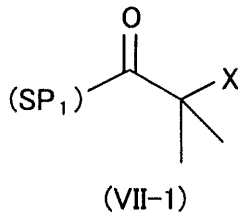
## 【0032】

式(II-1)中、PI<sub>1</sub>は、ハロゲン基を含む重合開始部位であって、下記の式(VII-1)、(VII-2)、または(VII-3)のいずれかで表される。

10

## 【0033】

## 【化7】



20

## 【0034】

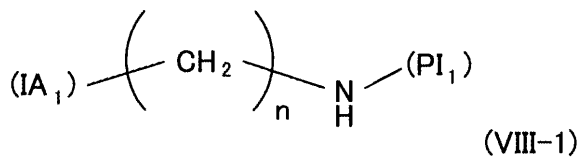
上記式中、Xは、ハロゲン原子を表すが、取扱いの容易性から、臭素原子または塩素原子が好ましく、反応性の観点から、特に臭素原子が好ましい。

## 【0035】

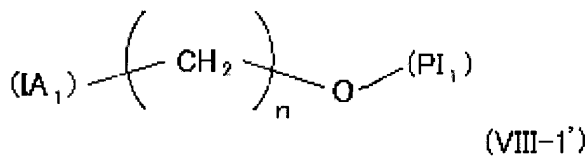
上記式(II-1)中、SP<sub>1</sub>は、前記IA<sub>1</sub>およびPI<sub>1</sub>を連結するスペーサー部位であって、下記の式(VIII-1)または式(VIII-1')で表される、

## 【0036】

## 【化8】



30



## 【0037】

上記式中、nは、0~10の整数を表すが、取扱いの容易性から、炭素数1~8であることが好ましく、より好ましくは、炭素数2~6である。

40

## 【0038】

上記の化合物を得る方法としては、例えば、IA<sub>1</sub>(相互作用部位)の前駆体としての、カテコール誘導体またはフェノール誘導体(例えば、ドーパミン塩酸塩)と、PI<sub>1</sub>(重合開始部位)の前駆体としての、2-プロモイソブチリルプロミド誘導体または4-プロモメチル安息香酸を用いることができる。

例えば、ドーパミン塩酸塩をメタノールに入れ、トリエチルアミンを加えて冷却後、2-プロモイソブチリルプロミドのTHF溶液と、トリエチルアミンのメタノール溶液を交互に加えて、攪拌混合することによって、得ることができる。この他にも、ドーパミン塩酸

50

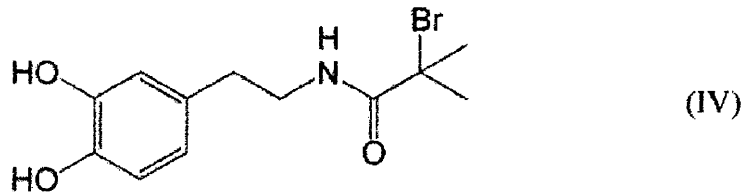
塩をジメチルホルムアミド (DMF) に入れ、トリエチルアミンを加えて、N-ヒドロキシスクシイミドと4-プロモメチル安息香酸、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩のDMF溶液を滴下し、攪拌混合することによって、得ることができる。

【0039】

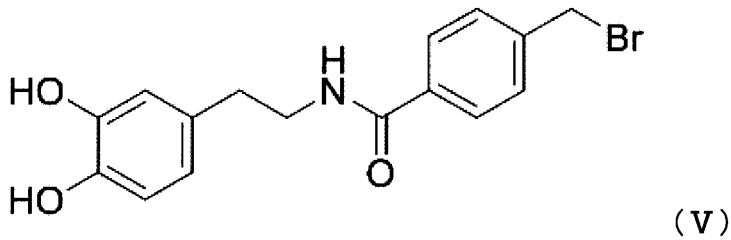
このようにして得られる、本発明において用いられるのに好適なハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物としては、例えば、下記の式 (IV)、(V)、(IV')、または (V') で表されるものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0040】

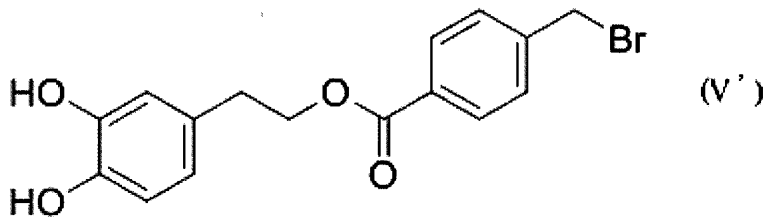
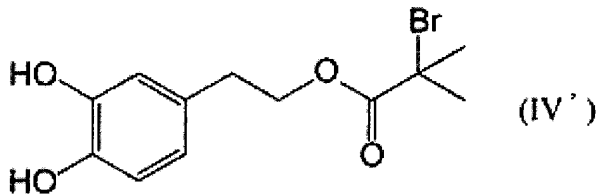
【化9】



10



20



30

【0041】

(ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物：その2)

本発明に係るハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物として好ましい他の例は、既述のように、IAが有機シランに由来する原子団である化合物であり、例えば、下記の式 (II-2) で表すことができる。

40

【化10】

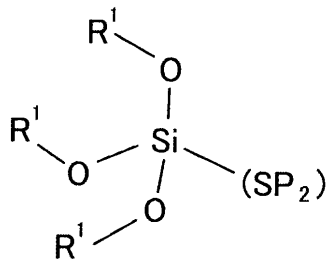


【0042】

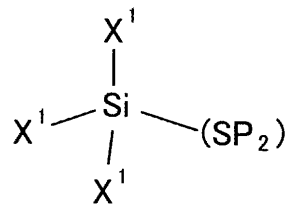
式 (II-2) 中、IA<sub>2</sub> は、下記の式 (VI-3) または (VI-4) で表される。

【0043】

【化 1 1】



(VI-3)



(VI-4)

【 0 0 4 4】

10

上記式中、 $R^1$  は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表すが、取扱いの容易性から、炭素数 1 ~ 5 であることが好ましく、より好ましくは、炭素数 1 ~ 4 であり、より好ましくは、炭素数 1 または 2 である。また、上記式中、 $X^1$  は、ハロゲン原子を表し、塩素原子または臭素原子が好ましく、より好ましくは、塩素原子である。それらのアルキル基 ( $R^1$ ) やハロゲン原子 ( $X^1$ ) が、カテコール誘導体またはフェノール誘導体の OH 基と相互作用 (共有結合) するものと考えられる。

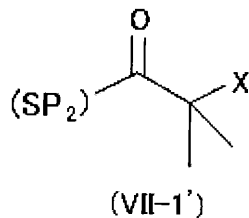
【 0 0 4 5】

式 (II - 2) 中、 $PI_2$  は、ハロゲン基を含む重合開始部位であって、下記の式 (VII - 1')、式 (VII - 2') または式 (VII - 3') のいずれかで表される。

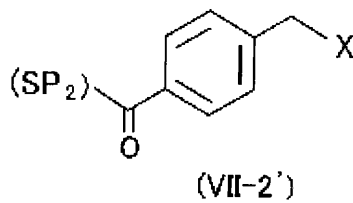
【 0 0 4 6】

20

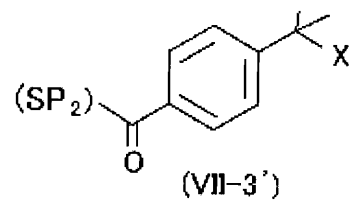
【化 1 2】



(VII-1')



(VII-2')



(VII-3')

【 0 0 4 7】

30

上記式中、 $X$  は、ハロゲン原子を表し、好ましくは、塩素原子または臭素原子であり、より好ましくは、臭素原子である。

【 0 0 4 8】

式 (II - 2) 中、 $SP_2$  は、前記  $IA_2$  および  $PI_2$  を連結するスペーサー部位であって、下記の式 (VIII - 2) または式 (VIII - 2') で表される。

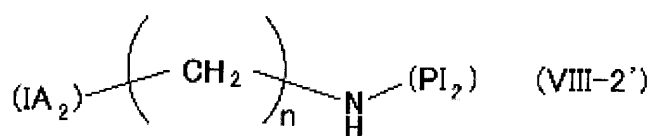
【 0 0 4 9】

【化 1 3】



(VIII-2)

40



(VIII-2')

【 0 0 5 0】

上記式中、 $n$  は、0 ~ 10 の整数を表すが、取扱いの容易性から、炭素数 1 ~ 8 であることが好ましく、より好ましくは、炭素数 2 ~ 6 である。

【 0 0 5 1】

50

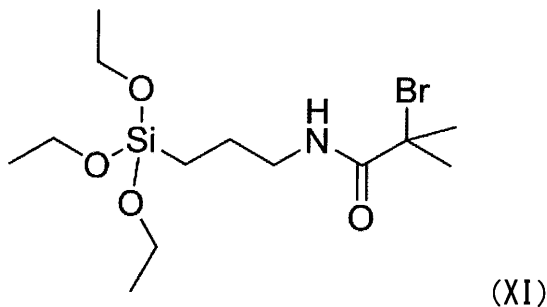
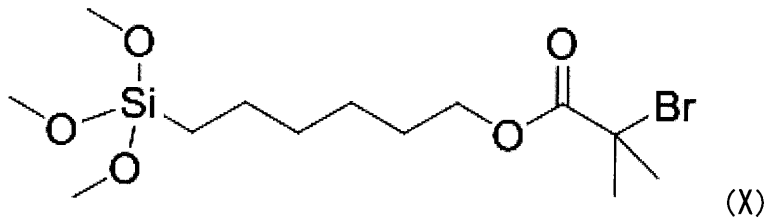
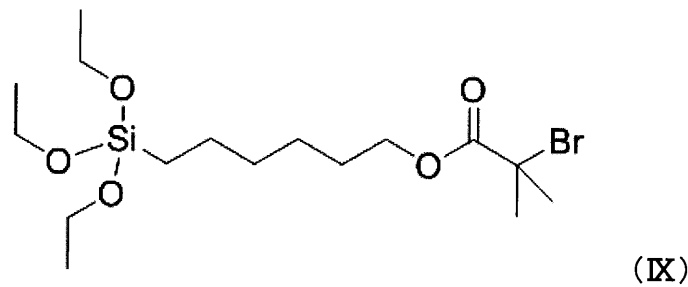
上記の化合物を得る方法としては、例えば、次の反応を用いて得ることができる。まず、 $SP_2$ （スペーサー）の前駆体としての、5-ヘキセン-1-オールなどのアルキルアルコールを、 $PI_2$ （重合開始部位）の前駆体としての、2-ブロモイソブチリルプロミド誘導体または4-ブロモメチル安息香酸と、非極性溶媒下で、攪拌混合（例えば、10～20時間）して、乾燥後、化合物 $SP_2-PI_2$ を得る。次に、得られた化合物 $SP_2-PI_2$ を、 $IA_2$ （相互作用部位）の前駆体としての、トリハロシラン化合物またはトリアルコキシ化合物と混合し、白金を含有する触媒下、攪拌混合（例えば、30～50時間）し、所望の化合物 $IA_2-SP_2-PI_2$ を得る。

【0052】

このようにして得られる、本発明において用いられるのに好適な化合物（ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物）としては、例えば、下記の式（IX）、（X）、または（XI）で表されるものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0053】

【化14】



【0054】

本発明の複合材料は、式（I）のカテコール誘導体（またはフェノール誘導体）と、ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物とを混合し、硬化させるという簡単な操作で製造される。

【0055】

混合に際しては、超音波処理などを行い、均一な分散を確保する。硬化は、式（I）のカテコール誘導体（またはフェノール誘導体）と、ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物との混合物を酸化条件および加熱条件に供することによって達成される。すなわち、本発明においては、ウルシオールの凝固（硬化）におけるような酸化による重合に加えて、熱による重合も起こるように混合物を加熱する。この熱重合は、一般に、60～180、好ましくは100～120に加熱することによって行う。これによって、式（

1)のカテコール誘導体(またはフェノール誘導体)の側鎖(R)に存在する二重結合の間の反応を介して、強固で柔軟な架橋構造が形成される。硬化は、きわめて迅速に起こり、例えば、100 で加熱することにより、10分で十分に硬化する。

【0056】

なお、酸化重合は、被覆物をそのまま空气中に放置することによっても進行するが、よく知られた酸化酵素ラッカーゼに相応する触媒〔例えば、酢酸鉄(II)〕を添加したり、pHを変化させることにより、酸化重合を促進させることができるが、これらの操作は必須の条件ではない。

【0057】

かくして、式(1)のカテコール誘導体(またはフェノール誘導体)と、ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物とを混合した後、その混合物を基材の表面に被覆し、その被覆を硬化させることにより、本発明の複合材料から成る硬化膜が基材に接着されているポリマー被覆材前駆体を作製することができる。混合および硬化の手法および条件は、既述のとおりである。被覆には、スピンコート法、ディップコーティング法、キャスト法など、従来から知られた各種の手法を適用することができる。

10

【0058】

以上のようにして得られる本発明に従うポリマー被覆材前駆体は、本発明の複合材料から成る硬化膜が種類を問わず各種の基材に強固に接着(付着)されているとともに、該硬化膜において、重合開始部位を有する化合物が安定に存在して該硬化膜から脱離することもない(後述の実施例参照)。

20

本発明に従うポリマー被覆材前駆体がこのような特徴を有するメカニズムは、詳細には判明していないが、次のように推察される: 先ず、ウルシオールに代表される式(1)のカテコール誘導体またはフェノール誘導体のOH基に由来すると考えられる優れた接着性(付着性)に因り該カテコール誘導体またはフェノール誘導体が種々の基材に強固に接着(付着)する。

そして、ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物は、既述のように、恐らく共有結合を介して式(1)のカテコール誘導体またはフェノール誘導体に結合して該誘導体から成る架橋構造内に取込まれていると考えられる。かくして、ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物(したがって、重合開始基)がポリマー被覆材前駆体から脱離せず、この結果、後にポリマー化した場合に得られるポリマーブラシが脱離することもなく、安定したポリマー被覆材が得られる。

30

【0059】

なお、本発明の複合材料は、上記のように、式(1)のカテコール誘導体(またはフェノール誘導体)とハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物とを混合した後、その混合物を基材の表面に被覆し硬化させた後、その硬化膜を基材から剥離させて使用することもできる。そのように基材から剥離させたものなども本発明の複合材料に包含される。

【0060】

本発明に従えば、上記のようにして得られたポリマー被覆材前駆体に存在するハロゲン基を開始点としてモノマーを重合(表面開始重合)してポリマーとすることにより、材料の多様な表面改質や機能性付与を行うことができる。このような重合としては、例えば、特表2007-527463号公報に示されるような原子移動ラジカル重合(ATRP)を用いることができる。モノマーとしては、よく知られているように、銅や鉄などの金属錯体の存在下に原子移動ラジカル重合(ATRP)によりポリマーを生じるビニル基を有するモノマー、すなわち、アクリル酸部位、メタクリル酸部位、アクリルアミド部位、スチレン部位等を有する各種のモノマーが適用可能であり、ポリマーに応じた所望の表面改質特性や機能性に応じた構造を有するものを選ぶことができる。

40

【0061】

例えば、下記の式(XII)で表される2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロリド(MTAC)モノマーを重合してポリマー化して高分子電解質(PMTAC)とすることにより、表面の親水性に極めて優れたポリマー被覆材を得ることが

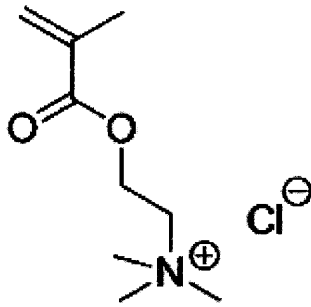
50



できる。

【0062】

【化15】



10

【0063】

本発明の複合材料から成る硬化膜は、平面的な形状に限られず、凹凸形状または曲面形状などの任意の形状の基材上に形成することができる。すなわち、既述のように、式(1)のカテコール誘導体またはフェノール誘導体とハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物との混合物を任意の形状の基材の表面に被覆し、その被覆を硬化させればよい。なお、この際、基材の表面に被覆したカテコール誘導体またはフェノール誘導体とハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物との混合物が完全に硬化する前に、該混合物に任意の形状の型を押圧して(押し付けて)から硬化を完了させることにより、硬化膜そのものが任意の表面形状を有するようにすることもできる。

20

かくして、本発明に従えば、任意の形状の各種の基材の表面上に、任意の形状の本発明に係る複合材料の硬化膜を形成して、後にポリマー化することによりポリマーブラシが生成したポリマー被覆材(表面改質材料)が得られる。この結果、本発明に従えば、各種の形状を有する日用品(例えば、食器)や建築材料(例えば、パイプ)などの各種材料の表裏や内外面に、それぞれの製品や材料に応じた所望の表面特性や機能性を発揮するように安定したポリマー被覆(ポリマーブラシ)を施すことができる。

【0064】

また、本発明で用いられる、式(1)のカテコール誘導体またはフェノール誘導体に対する開始剤(重合開始部位を有する化合物)の量は、所望の表面改質や機能性に依りて、適宜選択することができる。一般的には、開始剤として機能するために、ある程度の量(例えば10mol%以上)が必要である。

30

【0065】

以下、本発明の特徴を更に具体的に説明するために実施例を示すが、本発明は、これらの実施例によって制限されるものではない。

【実施例1】

【0066】

ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物(IA<sub>1</sub> - SP<sub>1</sub> - PI<sub>1</sub>)の合成(1)

ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物(IA<sub>1</sub> - SP<sub>1</sub> - PI<sub>1</sub>)として、Xが臭素原子(Br)である式(IV)で表される4-(2-(2-プロモイソブチリル)アミノエチル)ベンゼン-1,2-ジオール(BiBDA)を合成した。

40

【0067】

初めにドーパミン塩酸塩(2.0g、10.5mmol)を20mlのメタノールに入れ、白濁した懸濁液を得た。これに1.46mlのトリエチルアミン(10.5mmol)を加えることにより、透明な溶液が得られた。この溶液を0℃まで冷却した後、2-プロモイソブチリルプロミド(1.3ml; 10.5mmol)のTHF溶液(2ml)と、トリエチルアミン(2.19ml; 15.8mmol)のメタノール溶液(2ml)を少量ずつ交互に加えた。この際に、溶液のpHは9に保持した。その後、溶液を室温まで昇温し、1時間攪拌した。次いで、エバポレーターを用いてメタノールなどを除去すること

50

により、目的化合物の粗生成物を得た。得られた粗生成物を50mlのクロロフォルムに再溶解させ、1Nの塩酸水溶液、水、飽和塩化ナトリウム水溶液で順次洗うことにより精製した後、この溶液に $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を加え一晩放置し水分除去を行い、さらにその後真空乾燥させることで目的化合物( $\text{IA}_1$ - $\text{SP}_1$ - $\text{PI}_1$ )であるプロモ基含有カテコール化合物( $\text{BiBDA}$ )を得た。

【実施例2】

【0068】

#### 重合開始剤を含むポリマー被膜材前駆体の作製

ウルシオールとして、前記の式(III)におけるRが前記(iii)で表されるものを用いた。初めにウルシオール(1.2mmol)のエタノール希釈溶液に、酢酸鉄(II)(0.75mmol)を混合したところ、この時点で溶液は茶色から黒色へと変化した。次いで、このウルシオールに対して、実施例1で合成したプロモ基含有カテコール化合物(0.3mmol)を加えた。得られた混合液に超音波ホモジナイザー(Branson Sonifier ultrasonic cell disruptors)処理を行った。得られた溶液をスピコート法(3000rpm)により、基材としてシリコン基板上に被覆(塗布)し薄膜化した。その後、100で10分間加熱することにより、厚さ約1ミクロンの塗布膜を得た。塗布膜の厚さは、原子間力顕微鏡(AFM)観察にて、アジレント(Agilent)社製のAgilent 5500顕微鏡により測定した。原子間力顕微鏡(AFM)観察においては、標準的なカンチレバーとしてオリンパス(Olympus)社製のOMCL-AC160TS-W2を用い、ノンコンタクトACモードで行った。

【0069】

<機械的強度測定>

重合開始点(重合開始剤)となるプロモ基の量を調整するために、ウルシオールに対するプロモ基含有カテコール( $\text{BiBDA}$ )の量を変化させた。酢酸鉄(II)は、ウルシオールとプロモ基含有カテコール化合物の総量の1/2となるように加えた。図1(a)は、本発明の硬化膜において、開始剤であるプロモ基含有カテコール( $\text{BiBDA}$ )の濃度(mol%)に対して、ナノメートル厚の薄膜に特化した座屈法("strain-induced elastic buckling instability for mechanical measurements (SIEBIMM)")により得られたヤング率(GPa)の結果を示す。はじめに自己支持状態にある薄膜を、ポアソン比やヤング率が既知であるポリジメチルシロキサン(PDMS)基板(1cm角程度)上に貼り付けた。このサンプルをマイクロキャリパー(ミットヨ(Mitutoyo)社、No.406-250)を用いて徐々に圧縮する。この際に発生するしわの間隔を光学顕微鏡観察から求め、以下に示す式によりヤング率( $E_f$ )を求めた。

【0070】

【数1】

$$\text{ヤング率}(E_f) = \frac{3E_s \times (1 - \nu_f^2)}{(1 - \nu_s^2) \times \left(\frac{d}{2\pi h}\right)^3}$$

【0071】

ここで $E_s$ はポリジメチルシロキサン(PDMS)基板のヤング率、 $\nu_f$ と $\nu_s$ は薄膜とポリジメチルシロキサン(PDMS)のポアソン比、 $d$ は観察されたしわの間隔、 $h$ は薄膜の厚さである。

【0072】

図1(b)は、本発明の硬化膜において、開始剤(重合開始部位を有する化合物)であるプロモ基含有カテコール( $\text{BiBDA}$ )の濃度(mol%)に対してバルジ試験により得られた引張強度(GPa)の結果を示す。なお、バルジ試験は自作の装置を用いて行った。この装置はナノメートル厚の薄膜に特化したバルジ試験装置である。測定の具体的な方

法としては、はじめに自己支持状態にある薄膜を穴のあいた銅板上に貼り付ける。これを自作の装置に取り付け、銅板の穴を通して薄膜に徐々に空気圧をかける。空気圧は自作のレギュレーターを通して精密に制御され、この際の薄膜の膨らみ挙動をニコン社製の正立光学顕微鏡（ECLIPSE 80i）観察から、圧力を圧力計（AS-ONE M-382 Manometer）を用いて求める。そして以下に示す関係式から極限引張強度および極限伸びを求めた。

【0073】

【数2】

$$\text{極限引張強度}(\sigma) = \frac{P \times a^2}{4 \times h \times d}$$

10

【0074】

【数3】

$$\text{極限伸び}(\varepsilon) = \frac{2 \times d^2}{3 \times a^2}$$

【0075】

ここでPは圧力、aは穴の半径であり今回は0.5 mm、hは薄膜の厚さ、dは薄膜が破裂する直前の膨らみの高さである。図1(b)中において、白抜き丸印は極限伸びについての結果を示し、黒塗り四角は極限引張強度（UTS）についての結果を示す。

20

【0076】

これらの試験結果から、本発明の硬化膜は、開始剤（重合開始部位を有する化合物）であるプロモ基含有カテコール（BiBDA）の濃度が高くなるに従い、ヤング率が上昇するものの、極限伸びおよび極限引張強度（UTS）は減少することがわかった。このように、本発明の硬化膜は、開始剤（重合開始部位を有する化合物）であるプロモ基含有カテコール化合物（BiBDA）の比率が高くなるとヤング率が上昇することから、実用的な硬いポリマー被覆材前駆体を得るためには、ある程度の量（例えば10mol%以上）が必要であると理解される。

30

【0077】

上記の試験結果から、以下、ウルシオールに対するプロモ基含有カテコールの比が20mol%、すなわち、ウルシオール（1.20mmol）、プロモ基含有カテコール化合物（0.30mmol）、酢酸鉄（II）（0.75mmol）の条件で作製したものを好適な硬化膜（ポリマー被覆材前駆体）として採用した。

【0078】

< XPS測定 >

得られた硬化膜のXPS測定結果を図1(c)および(d)の上方に示している。なお、X線光電子分光分析は、フィジカル・エレクトロニクス（Physical Electronics）社製のXPS-APEXを用いて行った。モノクロのAl-KをX線源として、その出力は150 Wであり、真空度 $1 \times 10^{-6}$  Paである。射出角は45°で固定した。図に示されるように出発原料となるウルシオールおよびプロモ基含有カテコール化合物の組成に対応するC<sub>1s</sub>、O<sub>1s</sub>、N<sub>1s</sub>、Br<sub>3d</sub>のピークが検出され、特にBrのピークが70 eV付近に確認された。

40

【0079】

< IR測定 >

また、スピンコート直後および100℃で10分間加熱した後の赤外線吸収スペクトル（IR）測定結果を図2(a)に示す。なお、赤外線吸収スペクトル（IR）測定は、反射測定キットとしてSeagull（ハリックサイエンティフィック（Harrick Scientific）社製）を装備したブルカー・オプティクス（Bruker Opt

50

i c s ) 社製の V E R T E X 7 0 分光光度計を用いて行った。図に示されるように、I R 測定から、 $3015\text{ cm}^{-1}$ および $945\text{ cm}^{-1}$ の不飽和二重結合が消失しており、 $100^\circ\text{C}$ で10分間の加熱により架橋構造が形成していることが確認された。架橋構造の形成は、鉛筆硬度試験による硬化膜の引掻き傷無しという現象からも確認された。

#### 【0080】

##### <耐溶媒試験>

上記のようにして得られたポリマー被覆材前駆体を、水、メタノール、エタノール、DMSO (ジメチルスルホキシド)、トルエン、クロロフォルム、アセトン、THF (テトラヒドロフラン)、DMF (N, N - ジメチルホルムアミド) およびTFE (トリフルオロエタノール) に、室温で12時間浸漬した場合、および $60^\circ\text{C}$ で1時間浸漬した場合について、耐溶媒試験を行った。いずれの場合においても硬化膜に変化は認められず、また、XPS測定の結果も試験前と変わらず $\text{Br}_{3d}$ のピークの検出も確認された。また、これらの溶媒に $60^\circ\text{C}$ で24時間浸漬した後でも、基材からの剥離は観察されなかった。

10

#### 【0081】

さらに、上記の各溶媒に対して、室温で24時間浸漬した場合、および $60^\circ\text{C}$ で24時間浸漬した場合について耐溶媒試験を行った。その結果を以下の表に示す。

#### 【0082】

##### 【表1】

溶媒	室温、24時間	$60^\circ\text{C}$ 、24時間
水	変化なし	変化なし
メタノール	変化なし	変化なし
エタノール	変化なし	変化なし
THF	5時間 (剥離)	1時間 (剥離)
DMF	1時間 (剥離)	1時間 (剥離)
DMSO	変化なし	変化なし
トルエン	変化なし	変化なし
クロロフォルム	変化なし	変化なし
アセトン	変化なし	変化なし
TFE	変化なし	変化なし

20

30

#### 【0083】

得られた結果から、良好な接着能が示された。特にTHFおよびDMF以外の溶媒については、長時間が経過した後、硬化膜に変化は認められなかった。これらの結果から、一般の溶媒に対して、硬化膜が架橋構造により不溶不融であることが示されたことから、本発明の硬化膜は、ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物を基材表面に固定化する手法として有用であり、重合開始基固定化の足場として有効であることを示唆している。

#### 【0084】

また、浸漬前後の硬化膜表面を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察したところ、共に表面粗さは自乗平均面粗さ (RMS) 値で約3ナノメートル程度であった。原子間力顕微鏡 (AFM) 観察は、アジレント (Agilent) 社製のAgilent 5500顕微鏡を用いて行った。また、XPS測定の結果も、いずれも、ウルシオールおよびプロモ基含有カテコール化合物の組成に対応する $\text{C}_{1s}$ 、 $\text{O}_{1s}$ 、 $\text{N}_{1s}$ 、 $\text{Br}_{3d}$ のピークが検出された。

40

#### 【0085】

AFM像の一例として、ポリマーブラシを溶媒TFEに $60^\circ\text{C}$ で24時間浸漬させた前後の結果を図1 (e) に示す。この結果から、浸漬前後で表面形状の変化が無いことが確認された。

#### 【0086】

50

## &lt; その他の基材への適用 &gt;

基材として、ステンレス、銅板、ガラス、セラミクス、シリコン基板（真空UV処理）、アクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン（PS）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）を用いて、上記の条件で、これらの基材上にスピコート法またはキャスト法を用いてポリマー被覆材前駆体の塗布を行った。このスピコート法（膜厚80nm）とキャスト法（膜厚4-5μm）の各場合で得られた硬化膜と基材との密着性について、ASTM D3359の手法による6段階評価[0（不良）～5（良好）]で試験を行った結果を以下の表に示す。

【0087】

10

【表2】

基材	スピコート法	キャスト法
ステンレス	4	4
銅板	3	4
ガラス	5	5
セラミクス	2	4
シリコン基板（真空UV処理）	5	5
アクリル樹脂	5	5
フェノール樹脂	4	4
メラミン樹脂	4	4
PS	5	5
PP	5	4
PE	5	4
PET	4	4

20

【0088】

得られた結果から、基材の種類を問わず、剥離することなく、しかも硬化膜に大きな変化は認められず、良好な接着能が示された。この結果から、硬化膜が、カテコール骨格に起因して、基材に対して高い付着特性を有していると考えられる。

30

【実施例3】

【0089】

ポリマー被覆材（表面改質材料）の作製

実施例2で作製した硬化膜（ポリマー被覆材前駆体）を用い、該硬化膜に含まれているプロモ基を重合開始点とし、前記の式（V）で表される2-（メタクリロイル）エチルトリメチルアンモニウムクロリド（MTAC）の表面開始重合を行い、そのポリマーである高分子電解質（PMTAC）を硬化膜表面にグラフトした。

【0090】

該前駆体と、0.1mmolのCuBr、さらに4,4-ジメチル-2,2-ピピリジン（0.2mmol）をフラスコ内に入れ、アルゴン置換と脱気を交互に3回繰り返した。その後1.01MのMTACポリマーのメタノール溶液を加え、さらにアルゴン置換と脱気を交互に3回繰り返した。そしてアルゴン置換下、30℃で重合を行った。12時間後に溶液を空気にさらすことにより反応を停止させ、得られたサンプルについてメタノールでソックスレー抽出を12時間かけて行うことにより、硬化膜表面に物理的に吸着したポリマー等を取り除いた。その後、得られた基材を30℃で1時間乾燥させることにより、ポリマーブラシを生長させた目的のポリマー被覆材（表面改質材料）を得た。

40

【0091】

得られたポリマー被覆材のXPS測定の結果を上述した図1（c）および（d）の下方に示す。既述のように、表面開始重合前のXPS測定（上方参照）では、出発原料となる

50

ウルシオールとプロモ基含有カテコール化合物の組成に対応するピークが検出されたのに対し、表面開始重合後の表面では $C_{1s}$ 、 $O_{1s}$ 、 $N_{1s}$ 、 $Cl_{2p}$ のピークが検出され、その割合はPMTACの理論組成比と一致したことから、硬化膜表面はPMTACグラフト層で被覆されていると考えられる。

また、上記実施例2で挙げた各種溶媒に入れて放置した後、AFMにより表面形状の変化を観察した。ほとんどの溶媒中で、60で24時間の浸漬前後で変化が無かった。これは、架橋構造およびカテコール構造の強い接着性に由来するものと考えられる。図2(b)に、得られたポリマー被覆材(表面改質材料)のTEM像の一例を示す。硬化膜の層から独立してブラシの層が存在することが確認された。

【0092】

<接触角測定>

図3(a)に、本発明に従う硬化膜表面の静的な水接触角について、表面開始重合前(ウルシオール単体、ポリマー被覆材前駆体)の場合と、硬化膜表面からPMTACポリマーブラシを生長させた表面開始重合後(ポリマー被覆材)の場合における測定結果を、開始剤プロモ基含有カテコール(BiBDA)の濃度に応じて示す。静的接触角測定は、自動液滴滴下機構およびモノクロのCCDを装備したKrueess社製のDSA10接触角測定装置を用いて行った。測定は温度23.5、湿度60%で行った。重合前の接触角は、開始剤(重合開始部位を有する化合物)であるプロモ基含有カテコール(BiBDA)の濃度に依存せず65°付近でほぼ一定であるのに対し、重合後の薄膜表面は大きく親水性側に变化し、開始剤(重合開始部位を有する化合物)であるプロモ基含有カテコール(BiBDA)の濃度が10mol%以上の場合にその接触角は12°程度で一定となった。すなわち、PMTACがグラフトされることで表面の親水性が大きく向上することが確認された。この結果はXPS測定より求めた表面の組成比が、10mol%以上でPMTACの理論組成比と一致したこともよく対応していた。また、表面開始重合後の硬化膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)像を図3(b)に示す。走査型電子顕微鏡(SEM)観察は、キーエンス(Keyence)社製VE7800顕微鏡を用いて行った。表面粗さは、AFM観察から自乗平均面粗さ(RMS)値を算出したところ、平滑であることが局所的に確認された。さらに、SEM観察の結果からは、より広いエリアに対して、ポリマーブラシ生長前後で変化なく平滑であることが確認された。またポリマーブラシの長さをAFM観察より測定したところ、乾燥状態で120nm程度であった。

【0093】

さらに、上記と同様の方法により、プロモ基含有カテコール(BiBDA)の比率が20mol%である薄膜の油滴(n-ヘキサデカン)に対する接触角と、水中での気泡(空気)に対する接触角を、MTAC重合前後で測定した結果を以下に示す。

【0094】

【表3】

	表面開始重合前(ポリマー被覆材前駆体)	表面開始重合後(ポリマー被覆材)	シリコン基板上に直接生長させたPMTAC
水 a)	64±2°	12±3°	<5°
水中の気泡(空気) b)	129±3°	148±2°	153±3°
水中の油滴 c) (n-ヘキサデカン)	108±3°	144±3°	148.9±3°

a)2μl、b)3μl、c)3μl

【0095】

プロモ基含有カテコール(BiBDA)の比率が20mol%である薄膜の油滴(n-ヘキサデカン)に対する接触角は、MTAC重合前後でそれぞれ108±3°および1

10

20

30

40

50

44 ± 3°であった。さらに水中での気泡（空気）の接触角はそれぞれ129 ± 3°および148 ± 2°であった。またM T A C重合後の接触角は、P M T A Cを直接シリコン（S i）基板から生長させた場合とほぼ同じであり、これらのことからP M T A Cブラシは従来と同様に本発明の硬化膜上に生長し、十分な防汚性を示すことが確認された。

【実施例4】

【0096】

#### 凹凸形状を有するポリマー被覆材の作製

実施例2に記載したウルシオールとプロモ基含有カテコール化合物との混合物の未硬化状態の薄膜に、ナノインプリント法を用いて、金型に刻み込んだナノメートルオーダーの凹凸形状を押し付けてパターン形状を転写した後、硬化を完了させることにより2 μmの表面凹凸（パターン形状）を有する硬化膜を調製し、この硬化膜からなるポリマー被覆材前駆体から、P M T A Cの表面開始重合を行った。P M T A Cの表面開始重合前後のA F M像を図4（a）および（b）に示す。このA F M像から、表面開始重合前後においても、表面のモルフォロジーに変化は無く、そのピラー形状は維持されていた。さらに、その凹凸形状を有するP M T A Cポリマーブラシに対する接触角測定の結果を以下に示す。以下の結果から、凹凸形状があることにより、ポリマーブラシの親水性が増強されることが確認された。

【0097】

【表4】

	表面開始重合後 (ポリマー被覆材)	表面開始重合後 (パターン形状を有する ポリマー被覆材)
水 a)	12 ± 3°	< 3
水中の気泡 b) (空気)	148 ± 2°	154 ± 2°
水中の油滴 c) (n-ヘキサデカン)	144 ± 2°	150 ± 3°

a) 2 μl、b) 3 μl、c) 3 μl

【実施例5】

【0098】

#### ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物（IA<sub>1</sub> - SP<sub>1</sub> - PI<sub>1</sub>）の合成（2）

ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物（IA<sub>1</sub> - SP<sub>1</sub> - PI<sub>1</sub>）として、Xが臭素原子（Br）である式（V）で表される4 - (2 - (プロモメチルフェニルオキシ)アミノエチル)ベンゼン - 1, 2 - ジオールを合成した。

【0099】

初めにドーパミン塩酸塩（1.89 g; 10 mmol）を20 mlのジメチルホルムアミド（DMF）に入れ、白濁した懸濁液を得た。これに1.398 mlのトリエチルアミン（10 mmol）を加えることにより、透明な溶液が得られた。この溶液にN-ヒドロキシスクシイミド（1.38 g; 12 mmol）と4-プロモメチル安息香酸（2.15 g; 10 mmol）、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩（1.917 g; 10 mmol）のDMF溶液（25 ml）をゆっくりと滴下したのち、室温で12時間の攪拌を行い、目的化合物の粗生成物を得た。得られた粗生成物をろ過し、さらに1 mmHg減圧下でDMFを除去することにより、目的化合物（IA<sub>1</sub> - SP<sub>1</sub> - PI<sub>1</sub>）である、プロモ基含有カテコール化合物を得た。

【実施例6】

【0100】

#### 重合開始剤を含むポリマー被膜材前駆体の作製

上記実施例2のB i B D Aを用いた場合と同様に、ウルシオールに対するプロモ基含有カテコール（IA<sub>1</sub> - SP<sub>1</sub> - PI<sub>1</sub>）の比が20 mol %、すなわち、ウルシオール（1 .

20 mmol)、プロモ基含有カテコール化合物(0.30 mmol)、酢酸鉄(II)(0.75 mmol)の条件で、硬化膜(ポリマー被覆材前駆体)を作製した。上記実施例1のBiBDAの場合と同様に、基材としてシリコン基板上に被覆(塗布)し薄膜化し、厚さ約1ミクロンの塗布膜を得た。表面粗さは、原子間力顕微鏡(AFM)観察にて、アジレント(Agilent)社製の5500顕微鏡により測定した。その結果を、図5(a)に示す。UVスペクトルは、図5(b)に示されるように、ほとんど変化は見られなかった。また、可視光領域のブロードなピークはLMCT(Ligand to Metal Charge Transfer)遷移によるものと考えられる。以上のことから、ポリマー被覆材前駆体は基材から脱離しなかったことが確認された。この結果からも、重合開始部位を有する化合物はウルシオールに取込まれて安定的且つ強固に固定化されているものと考えられる。

10

## 【0101】

得られたポリマー被膜材前駆体の、その他の基材に対する接着について、テープ剥離試験(ASTM D3359に準じて評価)で確認した。6段階評価[0(不良)~5(良好)]で試験を行った結果を以下の表5に示すが、硬化薄膜(ポリマー被覆材前駆体)はほぼすべての基材に強く付着していた。

## 【0102】

## 【表5】

		10wt.% / PGMEA Spin	Cast
1	真空紫外線(vacuum UV)処理を行ったSi	5	5
2	真空紫外線(vacuum UV)処理を行ったSlideGlass	5	5
3	真空紫外線(vacuum UV)処理を行ったPE	5	5
4	真空紫外線(vacuum UV)処理を行ったPP	5	3
5	真空紫外線(vacuum UV)処理を行ったPET	5	5
6	真空紫外線(vacuum UV)処理を行ったPS	5	5
7	真空紫外線(vacuum UV)処理を行ったアクリル樹脂	5	5
8	真空紫外線(vacuum UV)処理を行った銅板	5	5
9	真空紫外線(vacuum UV)処理を行ったSUS	5	5
10	セラミクス	5	5
11	メラミン樹脂	5	5
12	真空紫外線(vacuum UV)処理を行ったフェノール樹脂	5	5
13	真空紫外線(vacuum UV)処理を行ったAl	5	5

20

30

40

## 【0103】

また、上記のようにして作製したポリマー被覆材前駆体表面の走査型電子顕微鏡(SEM)像を図5(c)に示す。

## 【0104】

50



さらに、上記ポリマー被覆材前駆体について、接触角を接触角計から算出し、表面粗さをAFM観察により得られる自乗平均面粗さ(RMS)値により確認した。その結果を表6に示す。この結果から、接触角および表面粗さに変化が無かった。従って、開始剤(重合開始部位を有する化合物)が基材に固定化されていることが確認された。

【0105】

【表6】

	浸漬前	TFE 60°C 24時間浸漬後
接触角	65.6 (0.96)	67.6 (1.83)
自乗平均面粗さ (RMS) (20um×20um) (5um×5um)	0.34nm 0.32nm	0.34nm 0.35nm
	±0.6nm 1.6nmの粒がすこしある	±0.6nm 1~8nmの粒がある

10

【実施例7】

【0106】

ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物(IA<sub>2</sub> - SP<sub>2</sub> - PI<sub>2</sub>)の合成

ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物(IA<sub>2</sub> - SP<sub>2</sub> - PI<sub>2</sub>)として、Xが臭素原子(Br)である上述の式(IX)で表される(2-プロモ-2-メチル)プロピオニルオキシヘキシルトリエトキシシラン(BHE)を合成した。

【0107】

初めに三口フラスコに5-ヘキセン-1-オールを25.8 ml (213 mmol)入れる。そこにトリエチルアミン(40.5 ml; 289 mmol)を加えたのち、ジクロロメタンを100 ml入れる。アイスバスを用いてこの溶液を0℃まで冷却した後、2-プロモイソブチリルプロミド(29.8 ml; 236 mmol)をゆっくりと滴下する。その後、室温に戻し17時間の攪拌を行った。得られた茶褐色の液体をろ過し、炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液、1Nの塩酸、水で順次洗浄し、最後に、この溶液に硫酸マグネシウムを加え一晩放置し水分除去を行い、さらにろ過後に減圧下で真空蒸留することで1-(2-プロモ-2-メチル)プロピオニルオキシ5-ヘキセンを得た。

30

【0108】

続いてこの1-(2-プロモ-2-メチル)プロピオニルオキシ5-ヘキセンを12.89 g (51.7 mmol)取り、さらにトリエトキシシランを18.8 ml (102 mmol)加える。ここに白金(0)-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の2%キシレン溶液を少量ずつ加え、その後20℃で48時間攪拌したものをカラムクロマトグラフィーで精製することで目的物である(2-プロモ-2-メチル)プロピオニルオキシヘキシルトリエトキシシラン(BHE)を得た。

40

【実施例8】

【0109】

重合開始剤を含むポリマー被膜材前駆体の作製

上記実施例2のBiBDAの場合と同様の手順で、ウルシオールに対する、ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物(IA<sub>2</sub> - SP<sub>2</sub> - PI<sub>2</sub>)の比が20mol%、すなわち、ウルシオール(1.20 mmol)、ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物(IA<sub>2</sub> - SP<sub>2</sub> - PI<sub>2</sub>)(0.30 mmol)、酢酸鉄(II)(0.75 mmol)の条件で、硬化膜(ポリマー被覆材前駆体)を作製した。上記実施例1のBiBDAの場合と同様に、基材としてシリコン基板上に被覆(塗布)し薄膜化し、厚さ約1ミクロンの塗布膜を得た。塗布膜の表面粗さは、原子間力顕微鏡(AFM)観察にて、アジレント(Agilent)社製の5500顕微鏡により測定した。その表面粗さの像を、図6(a)に

50

示し、その表面粗さの自乗平均面粗さ (RMS) 値を、表 8 に示している。この AFM の像から、BHE (重合開始部位を有する化合物) は均一に存在している (ドメインを形成していない) ことが示された。

#### 【0110】

##### < IR 測定 >

上記実施例 2 の BiBDA の場合と同様の手順で、スピンコート直後および 100 で 10 分間加熱して硬化した後、および TFE に浸漬後のポリマー被覆材前駆体の赤外線吸収スペクトル (IR) 測定結果を図 6 (b) に示す。図に示されるように、 $3015\text{ cm}^{-1}$  および  $945\text{ cm}^{-1}$  の不飽和二重結合 (ビニル基) の吸収は、加熱による硬化後には消失しており、ウルシオールが架橋構造を形成していることが示されている。 $1720\text{ cm}^{-1}$  付近の C (=O) O の吸収は、硬化後および溶媒 TFE 浸漬後も保持されており、BHE (重合開始部位を有する化合物) がウルシオールから成る架橋構造中に取り込まれていることが示唆されている。さらに、加熱による硬化後は  $1050\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が認められることから、Si-O-Si 結合が形成され、それが溶媒 TFE 浸漬後も保持されていることから、BHE (重合開始部位を有する化合物) がアルコキシドを介してウルシオールと共有結合し、それが浸漬によっても脱離しないことが理解される。架橋構造の形成は、鉛筆硬度試験による硬化膜の引掻き傷無しという現象からも確認された。

10

#### 【0111】

##### < UV 測定 >

本発明に従うポリマー被覆材前駆体について溶媒 TFE に 60 で 24 時間浸漬した前後の UV スペクトルの結果を図 6 (c) に示す。UV スペクトルは、同図に示されるように、ほとんど変化は見られなかった。また、可視光領域のブロードなピークは LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer) 遷移によるものと考えられる。以上のことから、ポリマー被覆材前駆体は基材から脱離しなかったことが確認された。この結果からも、BHE (ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物) はウルシオールに取り込まれて安定的且つ強固に固定化されているものと考えられる。

20

#### 【0112】

得られたポリマー被膜材前駆体の、その他の基材に対する接着について、テープ剥離試験 (ASTM D3359 に準じて評価) で確認した。段階評価 [0 (不良) ~ 5 (良好)] で試験を行った結果を以下の表 7 に示すが、硬化薄膜 (ポリマー被覆材前駆体) はほぼすべての基材に強く付着していた。

30

#### 【0113】

【表 7】

		10wt. % / PGMEA Spin	Cast
1	真空紫外線 (vacuum UV ) 処理を行ったSi	5B	5B
2	真空紫外線 (vacuum UV ) 処理を行った SlideGlass	5B	3B スクラッチ部剥離 端は剥離しない
3	真空紫外線 (vacuum UV ) 処理を行った PE	5B	5B
4	真空紫外線 (vacuum UV ) 処理を行った PP	5B	3B スクラッチ部剥離 端は剥離しない
5	真空紫外線 (vacuum UV ) 処理を行った PET	5B	5B
6	真空紫外線 (vacuum UV ) 処理を行った PS	5B	5B
7	真空紫外線 (vacuum UV ) 処理を行ったアクリル樹脂	5B	5B
8	真空紫外線 (vacuum UV ) 処理を行った銅板	5B	5B
9	真空紫外線 (vacuum UV ) 処理を行った SUS	5B	5B
10	セラミクス	5B	3B スクラッチ部剥離 端は剥離しない
11	メラミン樹脂	5B	5B
12	真空紫外線 (vacuum UV ) 処理を行ったフェノール樹 脂	5B	5B
13	真空紫外線 (vacuum UV ) 処理を行った Al	5B	5B

10

20

30

## 【 0 1 1 4 】

また、上記のようにして作製したポリマー被覆材前駆体表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図 7 に示す。

40

## 【 0 1 1 5 】

さらに、上記ポリマー被覆材前駆体について、接触角を接触角計から算出し、表面粗さを AFM 観察により得られる表面粗さを自乗平均面粗さ (RMS) 値により確認した。その結果を表 8 に示す。この結果から、接触角および表面粗さに変化が無いことが確認された。また、QCM (水晶発振子マイクロバランス) による TFE 浸漬前後の重量変化も殆ど認められなかったことから、開始剤 (重合開始部位を有する化合物) が基材に固定化されている (脱離していない) ことが確認された。従って、上記ポリマー被覆材前駆体において、BHE (ハロゲン基を含む重合開始部位を有する化合物) は、ウルシオールから成る架橋構造中に、安定的且つ強固に取込まれているものと考えられる。

50

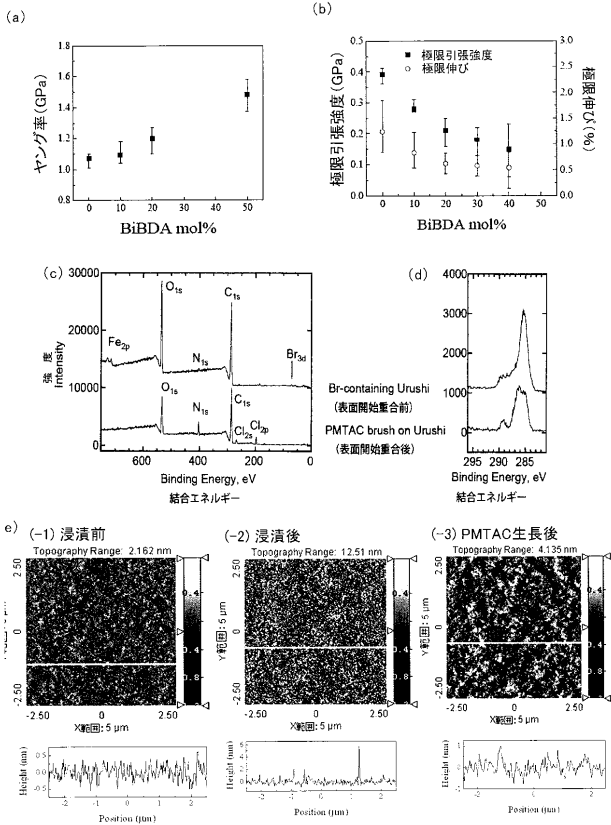
【 0 1 1 6 】

【 表 8 】

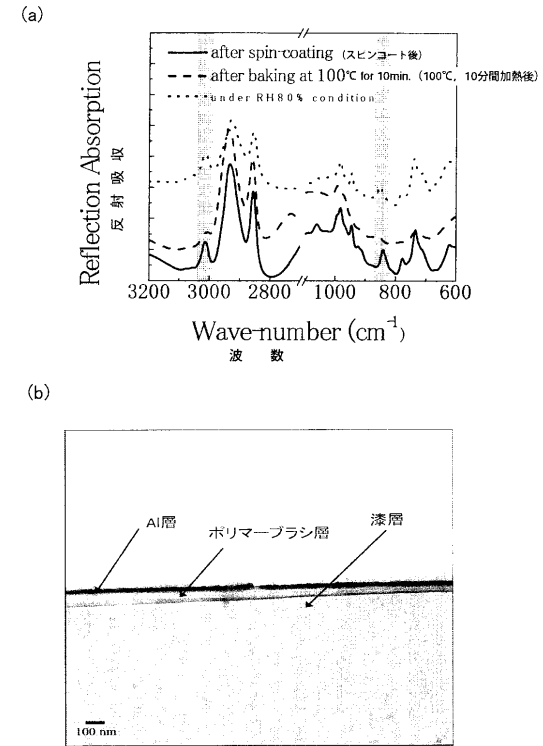
サンプル#		鉄含有ウルシオール (FeUrushiol)_20mol% BHE フラット C18 プレス (Flat C18 Press)	
		浸漬前	TFE 60°C 24 時間浸漬後
接触角 (°)		69.7 (1.98)	68.7 (2.52)
自乗平均 面粗さ (RMS)	20nm × 20um	0.36nm (凹 : 2.11nm)	0.42nm 0.39nm 0.63nm 0.47nm
	5um × 5um	0.33nm	0.35nm
水晶発振子マイクロバ ランス : QCM (MHz)		10,410	10,039 (-371)

10

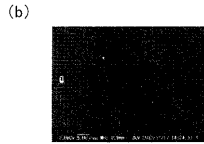
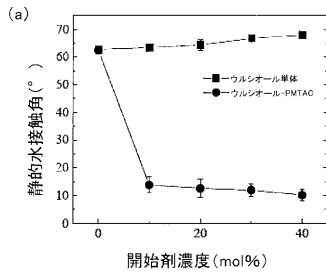
【 図 1 】



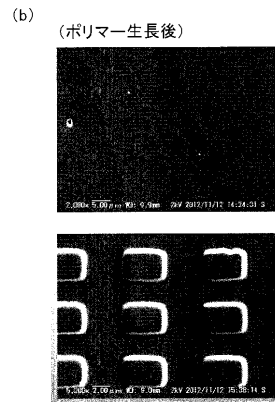
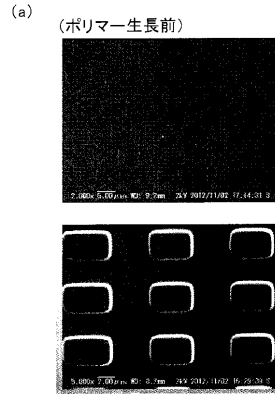
【 図 2 】



【 図 3 】

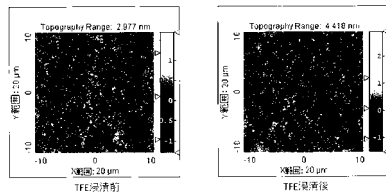


【 図 4 】

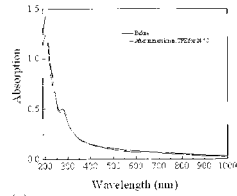


【 図 5 】

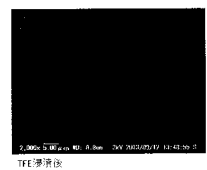
(a) AFMによる表面粗さ測定



(b) UVによる浸漬の影響の測定

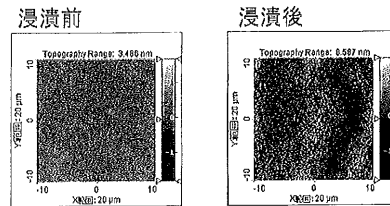


(c) SEMによる表面観察

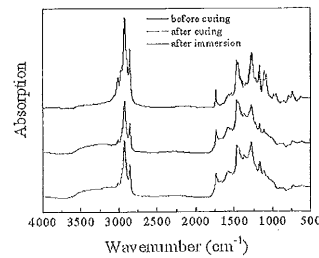


【 図 6 】

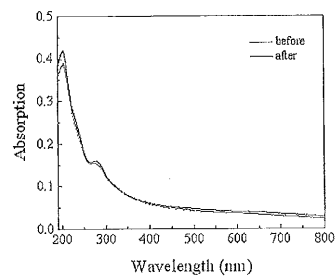
(a) AFMによる表面粗さ測定



(b) IRスペクトル



(c) UVスペクトル



【 図 7 】

SEMによる表面観察



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062515

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C08F4/40(2006.01)i, C08F283/00(2006.01)i, C08G65/44(2006.01)i, C08J7/16 (2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F4/40, C08F283/00-283/14, C08G65/44, C08J7/16  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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/00702 A1 (Japan as represented by Director General of the Agency of Industrial Science and Technology, Japan Chemical Innovation Institute), 04 January 2001 (04.01.2001), claims; page 8, line 19 to page 9, line 24; page 31, line 20 to page 33, line 25; examples & EP 1114836 A1 & US 6344516 B1	1-15
A	JP 2002-194076 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan Chemical Innovation Institute), 10 July 2002 (10.07.2002), claims; paragraphs [0013] to [0022], [0066] to [0068]; examples (Family: none)	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 "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 09 July, 2014 (09.07.14)		Date of mailing of the international search report 22 July, 2014 (22.07.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062515

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-56879 A (National University Corporation Kyoto Institute of Technology, Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), claims; paragraphs [0006] to [0009], [0039] to [0043]; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2013-6996 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd., Kyushu University), 10 January 2013 (10.01.2013), claims; paragraphs [0010] to [0023]; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2012-532966 A (Technical University of Denmark), 20 December 2012 (20.12.2012), claims; paragraphs [0065] to [0069], [0085] to [0086]; examples & WO 2011/006507 A2 & EP 2453942 A2 & US 2012/0184029 A1	1-15
A	JP 2013-18927 A (JSR Corp., Kanagawa University), 31 January 2013 (31.01.2013), claims; paragraphs [0026] to [0027]; examples (Family: none)	1-15



国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 6 2 5 1 5									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F4/40(2006.01)i, C08F283/00(2006.01)i, C08G65/44(2006.01)i, C08J7/16(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. C08F4/40, C08F283/00-283/14, C08G65/44, C08J7/16											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2014年										
日本国実用新案登録公報	1996-2014年										
日本国登録実用新案公報	1994-2014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)											
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	WO 01/00702 A1 (工業技術院長が代表する日本国; 財団法人科学技術戦略推進機構) 2001.01.04, 特許請求の範囲, 第8頁19行-第9頁24行, 第31頁20行-第33頁25行, 実施例 & EP 1114836 A1 & US 6344516 B1	1-15									
A	JP 2002-194076 A (独立行政法人産業技術総合研究所; 財団法人科学技術戦略推進機構) 2002.07.10, 特許請求の範囲, [0013]-[0022], [0066]-[0068], 実施例 (ファミリーなし)	1-15									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 09.07.2014		国際調査報告の発送日 22.07.2014									
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) 藤本 保	4 J 9 5 5 2								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 6 2 5 1 5
C (続き) . 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 2008-56879 A (国立大学法人京都工芸繊維大学 ; 東洋インキ製造株式会社) 2008. 03. 13, 特許請求の範囲, [0006]-[0009], [0039]-[0043], 実施例 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2013-6996 A (住友ゴム工業株式会社 ; 国立大学法人九州大学) 2013. 01. 10, 特許請求の範囲, [0010]-[0023], 実施例 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2012-532966 A (テクニカル ユニバーシティ オブ デンマーク) 2012. 12. 20, 特許請求の範囲, [0065]-[0069], [0085]-[0086], 実施例 & WO 2011/006507 A2 & EP 2453942 A2 & US 2012/0184029 A1	1-15
A	JP 2013-18927 A (J S R 株式会社 ; 学校法人神奈川大学) 2013. 01. 31, 特許請求の範囲, [0026]-[0027], 実施例 (ファミリーなし)	1-15

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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

Fターム(参考) 4J015 CA04 CA15

4J026 AA12 AA13 AA17 AA45 AB01 AB08 BA27 CA06 DB06 DB16  
DB25 GA08

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。