

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/129685

発行日 平成29年3月30日(2017.3.30)

(43) 国際公開日 平成27年9月3日(2015.9.3)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード(参考) |
|------------------------------|---------------|------------|
| C08G 79/00 (2006.01) | C08G 79/00 | 4G066 |
| C09D 185/00 (2006.01) | C09D 185/00 | 4H020 |
| C09D 5/00 (2006.01) | C09D 5/00 Z | 4J030 |
| C09K 3/18 (2006.01) | C09K 3/18 101 | 4J038 |
| C09D 201/00 (2006.01) | C09D 201/00 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2016-505229 (P2016-505229)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2015/055228
 (22) 国際出願日 平成27年2月24日(2015.2.24)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-35914 (P2014-35914)
 (32) 優先日 平成26年2月26日(2014.2.26)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

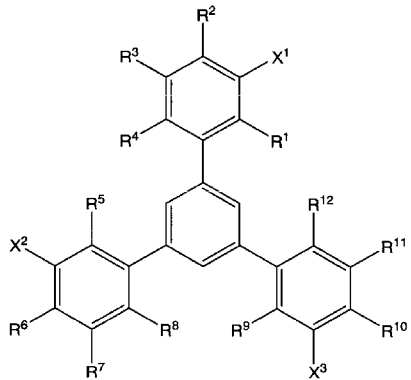
(71) 出願人 504132272
 国立大学法人京都大学
 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 (72) 発明者 北川 進
 京都府京都市左京区吉田牛ノ宮町 国立大
 学法人京都大学物質-細胞統合システム拠
 点内
 (72) 発明者 樋口 雅一
 京都府京都市左京区吉田牛ノ宮町 国立大
 学法人京都大学物質-細胞統合システム拠
 点内

最終頁に続く

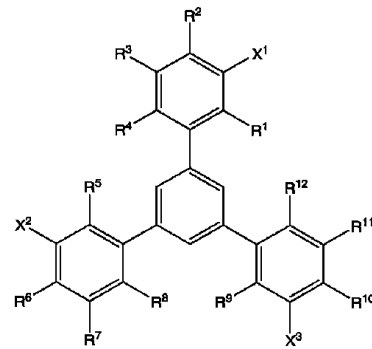
(54) 【発明の名称】 多孔性配位高分子、及びその用途

(57) 【要約】

本発明は、超撥水性を有する新しい多孔性配位高分子を提供することを課題とする。本発明は、2価又は3価の金属イオン及び下記一般式(1)：



(1)



(1)

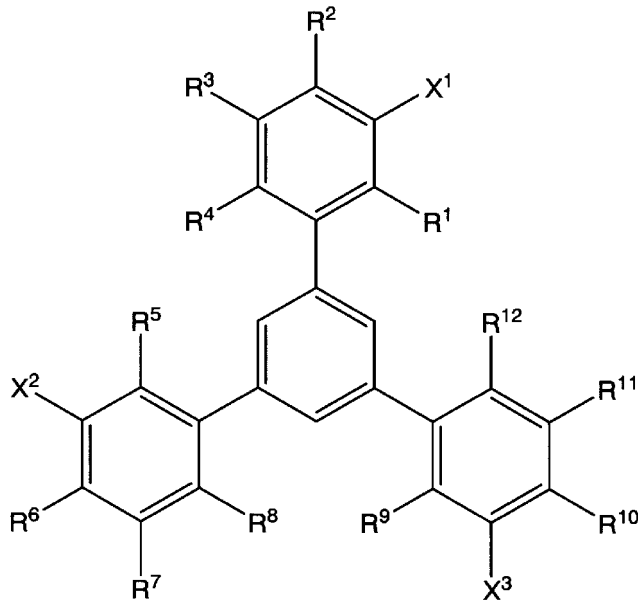
(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一又は異なって、 CO_2^- 、 CS_2^- 、 PO_3^{2-} 、 PO_4^{2-} 、 AsO_3^{2-} 、 AsO_4^{2-} 、 SO_3^- 、 SO_4^- 、 SeO_3^- 、 SeO_4^- 、 TeO_3^- 、又は TeO_4^- を示す。 R^1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 価又は 3 価の金属イオン及び下記一般式 (1) :

【化 1】



10

20

(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一又は異なって、 CO_2^- 、 CS_2^- 、 PO_3^{2-} 、 PO_4^{2-} 、 AsO_3^{2-} 、 AsO_4^{2-} 、 SO_3^- 、 SO_4^- 、 SeO_3^- 、 SeO_4^- 、 TeO_3^- 、又は TeO_4^- を示す。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示す。)

で表される有機配位子を含み、該金属イオンと該有機配位子とが交互に配位結合されてなる多孔性配位高分子。

【請求項 2】

前記有機配位子が、一般式 (1) において、 X^1 、 X^2 及び X^3 がいずれも CO_2^- であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} がいずれも水素原子である化合物である、請求項 1 に記載の多孔性配位高分子。

30

【請求項 3】

前記金属イオンが、遷移金属イオンである請求項 1 に記載の多孔性配位高分子。

【請求項 4】

前記金属イオンが、亜鉛イオン、ニッケルイオン及びコバルトイオンからなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の多孔性配位高分子。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の多孔性配位高分子を含む撥水コーティング剤。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の多孔性配位高分子を含む有機溶媒又は油の吸着剤。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔性配位高分子、及びその用途に関するものである。

【背景技術】

【0002】

超撥水表面に科学的な定義はないが、一般的には、超撥水表面とは、水接触角が 150

50

。以上の、きわめて水に濡れにくい表面のことをいう。一般に、固体表面をフッ素等を主成分とする低い表面エネルギーの物質で形成することにより、優れた撥水性を付与できることが知られており、かつその表面に適切な粗さ（乱雑さ）が付与されることによって、撥水性がより強調されることが知られている。

【0003】

一方、固体の構造内部に細孔を有する化合物を多孔性（ポラス）化合物という。多孔性材料は有機物、無機物等様々なものが知られており、代表的なものとして、ゼオライト、活性炭、シリカゲル、モレキュラーシーブ等が挙げられる。近年、新しい多孔性材料として、多孔性配位高分子(porous coordination polymer、PCP)が注目されている。多孔性配位高分子は、金属イオンと有機配位子との配位結合を利用して多孔性構造を形成する材料であり、ガスの貯蔵又は分離、触媒等への応用が期待されている。しかしながら、従来より公知の多孔性配位高分子は、水に対する安定性が低く、水にさらすと分解する傾向があるため、実用化には制限があった。

10

【0004】

そこで、多孔性配位高分子の水中での安定性を向上させるために、多孔性配位高分子の表面を（超）撥水性にすることが試みられてきた。非特許文献1には、フッ素化芳香環を有機配位子とするPCPが、接触角 $151 \pm 1^\circ$ を達成することが記載されている。非特許文献2及び3には、末端にかさ高いアルキル鎖を有する化合物を有機配位子とするPCPが、 150° を超える接触角を達成することが記載されている。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】T.-H. Chen, I. Popov, O. Zenasni, O. Dugulis, O. S. Miljanic, Chem. Commun. 2013, 49, 6846 - 6848

【非特許文献2】J. G. Nguyen, S. M. Cohen, J Am Chem Soc 2010, 132, 4560 - 4561

【非特許文献3】S. Aguado, J. Canivet, D. Farrusseng, J Mater Chem 2011, 21, 7582 - 7588

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

かかる状況において、本発明が解決しようとする課題は、超撥水性を有する新しい多孔性配位高分子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らが超撥水性を有する新しい多孔性配位高分子を開発すべく鋭意検討した結果、有機配位子として特定の構造を有する芳香環を用いることにより、超撥水性を有する多孔性配位高分子を製造することができ、上記課題を解決できることを見出した。本発明はこのような知見に基づき完成されたものである。

40

【0008】

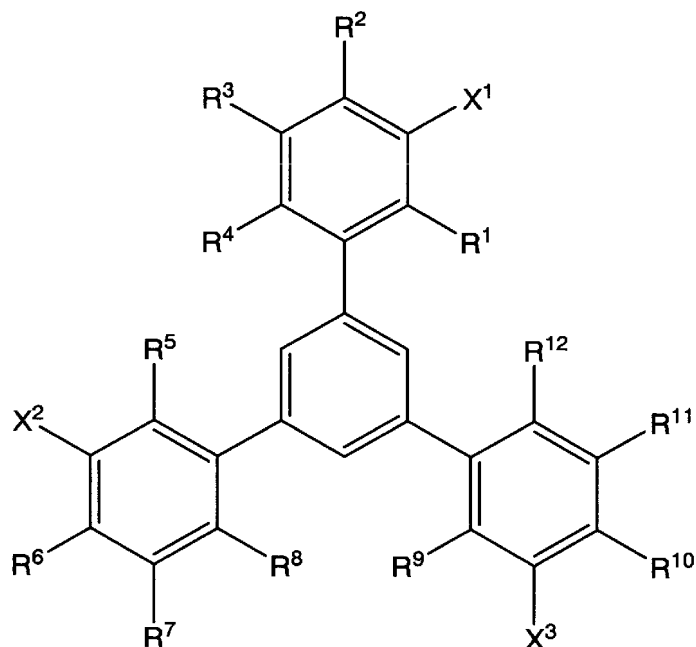
すなわち、本発明は、下記項1～項6に示す多孔性配位高分子、撥水コーティング剤及び吸着剤に係る。

【0009】

項1. 2価又は3価の金属イオン及び下記一般式(1)：

【0010】

【化 1】



(1)

10

【 0 0 1 1】

20

(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一又は異なって、 CO_2^- 、 CS_2^- 、 PO_3^{2-} 、 PO_4^{2-} 、 AsO_3^{2-} 、 AsO_4^{2-} 、 SO_3^- 、 SO_4^- 、 SeO_3^- 、 SeO_4^- 、 TeO_3^- 、又は TeO_4^- を示す。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示す。)

で表される有機配位子を含み、該金属イオンと該有機配位子とが交互に配位結合されてなる多孔性配位高分子。

項 2 . 前記有機配位子が、一般式 (1) において、 X^1 、 X^2 及び X^3 がいずれも CO_2^- であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} がいずれも水素原子である化合物である、上記項 1 に記載の多孔性配位高分子。

30

項 3 . 前記金属イオンが、遷移金属イオンである上記項 1 に記載の多孔性配位高分子

項 4 . 前記金属イオンが、亜鉛イオン、ニッケルイオン及びコバルトイオンからなる群から選択される少なくとも 1 種である上記項 1 に記載の多孔性配位高分子。

項 5 . 上記項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の多孔性配位高分子を含む撥水コーティング剤。

項 6 . 上記項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の多孔性配位高分子を含む有機溶媒又は油の吸着剤。

【発明の効果】

【 0 0 1 2】

40

本発明の多孔性配位高分子は、水接触角が 150° 以上であり、超撥水性を有しているため、撥水コーティング剤として有用である。また、本発明の多孔性配位高分子は、ベンゼン、トルエン等の芳香族系有機溶媒を選択的に吸着することができるので、水から有機溶媒を選択的に除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3】

【図 1】実施例 1 で得られた多孔性配位高分子 (1) の ORTEP 図である。

【図 2】実施例 1 で得られた多孔性配位高分子 (1) の構造の一部を示す模式図である。

a) は H_3BTMB の単結晶 X 線構造を示しており、b) は $[Zn_4(\mu_3-OH)_2]$ クラスタ周囲の配位環境を示しており、c) は 2D 層構造を示しており、d) は 2D 層の 3D 積み

50

重ね構造を示しており、e)は010表面構造を示している。

【図3】脱ガス処理後の多孔性配位高分子(1a)のORTEP図である。

【図4】脱ガス処理後の多孔性配位高分子(1a)の実測の粉末X線回折パターン(上)及び単結晶から得られる粉末X線回折シミュレーションパターンを示す。

【図5】脱ガス処理後の多孔性配位高分子(1a)及び合成直後の多孔性配位高分子(1)について熱重量分析(TGA)を行った結果を示す。

【図6】実施例1で合成した多孔性配位高分子(1)の単結晶(a)、多孔性配位高分子(1)の単結晶を細かく粉砕した粉末(b)、粉末を脱ガス処理したもの(c)、及び脱ガス処理した粉末を5MPaでプレスしたペレット(d)の形態を示す模式図、及び各固体表面上の水滴の写真を示す。

【図7】脱ガス処理後の多孔性配位高分子(1a)の298Kにおける水吸着等温線を示す。

【図8】脱ガス処理後の多孔性配位高分子(1a)のCO₂(195K)及びN₂(77K)に対する吸着等温線を示す。

【図9】100で活性化した多孔性配位高分子(アセトン内包)の195Kにおけるメタン(CH₄)、エタン(C₂H₆)、エチレン(C₂H₄)及びCO₂に対する吸着等温線を示す。

【図10】脱ガス処理後の多孔性配位高分子(1a)の298Kにおけるベンゼン、トルエン、及びシクロヘキサンに対する吸着等温線を示す。

【図11】脱ガス化処理後の多孔性配位高分子粉末のペレットディスク及びオリーブ油を吸着したペレットディスクのTGA結果である。

【図12】水表面から取り除いたトルエン、ベンゼン及びシクロヘキサンのTGA結果である。

【図13】脱ガス処理後の多孔性配位高分子(1a)粉末(下)、Oil Blue 35で色付けしたトルエンを吸着した粉末(真ん中)及びn-ヘキサンでOil Blue 35で色付けしたトルエンを洗浄し、脱ガス処理した粉末(上)のX線回折パターンを示す。

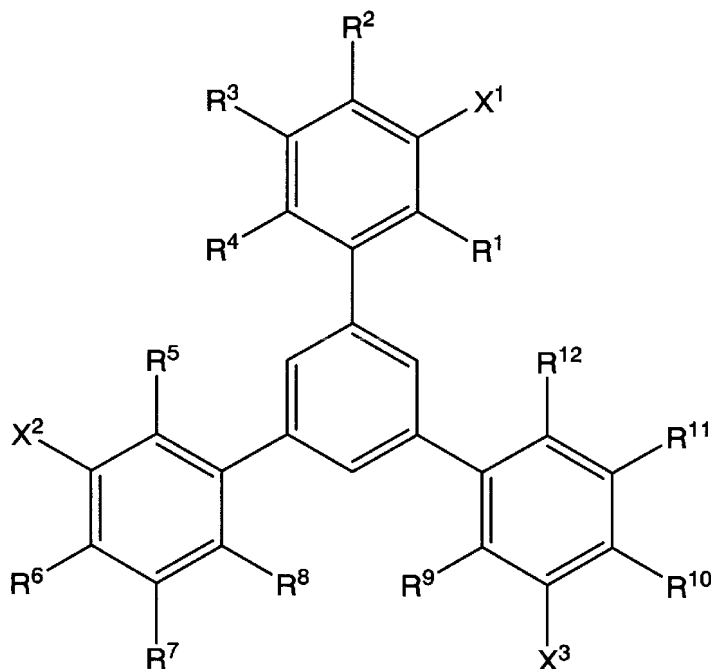
【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の多孔性配位高分子は、2価又は3価の金属イオン及び下記一般式(1)：

【0015】

【化2】



10

20

30

40

50

【0016】

(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一又は異なって、 CO_2^- 、 CS_2^- 、 PO_3^{2-} 、 PO_4^{2-} 、 AsO_3^{2-} 、 AsO_4^{2-} 、 SO_3^- 、 SO_4^- 、 SeO_3^- 、 SeO_4^- 、 TeO_3^- 、又は TeO_4^- を示す。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示す。)

で表される有機配位子を含み、該金属イオンと該有機配位子とが交互に配位結合されてなる多孔性配位高分子である。

【0017】

多孔性配位高分子を構成する 2 価又は 3 価の金属イオンとしては、例えば、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、スカンジウムイオン、ランタノイドイオン、チタンイオン、ジルコニウムイオン、バナジウムイオン、クロムイオン、マンガンイオン、鉄イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、銅イオン、亜鉛イオン、カドミウムイオン及びアルミニウムイオン等を使用することができる。上記金属イオンの中でも、スカンジウムイオン、ランタノイドイオン、チタンイオン、ジルコニウムイオン、バナジウムイオン、クロムイオン、マンガンイオン、鉄イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、銅イオン、亜鉛イオン、カドミウムイオン等の遷移金属イオンが好ましく、コバルトイオン、ニッケルイオン及び亜鉛イオンがより好ましい。金属イオンは、単一の金属イオンであることが好ましいが、2 種以上の金属イオンを含んでいてもよい。また、本発明に用いられる多孔性配位高分子は、1 種類単独で使用することも、2 種類以上混合して使用する

10

20

【0018】

前記多孔性配位高分子は、上記一般式 (1) で表される有機配位子を含む。一般式 (1) において、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、非共有電子対で前記金属イオンに対して配位する部分であり、 CO_2^- 、 CS_2^- 、 PO_3^{2-} 、 PO_4^{2-} 、 AsO_3^{2-} 、 AsO_4^{2-} 、 SO_3^- 、 SO_4^- 、 SeO_3^- 、 SeO_4^- 、 TeO_3^- 、及び TeO_4^- から選択することができる。 X^1 、 X^2 及び X^3 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 X^1 、 X^2 及び X^3 として、 CO_2^- が好ましい。

【0019】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基である。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

30

【0020】

炭素数 1 ~ 20 のアルキル基として、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、*n*-デシル、ラウリル、ミリスチル、セチル、ステアリル、イコシル等の炭素数 1 ~ 20 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられ、炭素数 1 ~ 4 の直鎖アルキル基が好ましい。

【0021】

有機配位子として、上記一般式 (1) において、 X^1 、 X^2 及び X^3 がいずれも CO_2^- であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} がいずれも水素原子である化合物が好ましい。具体的には、1, 3, 5-トリス(3-カルボキシフェニル)ベンゼン(H_3BTMB)由来の陰イオン($BTMB^{3-}$)を挙げることができる。

40

【0022】

本発明の多孔性配位高分子は、有機配位子として一般式 (1) で示す構造を有する化合物を使用することが最大の特徴である。本発明で使用する有機配位子は、ベンゼンの 1、3 及び 5 位に結合したベンゼン環が、いずれもメタ位に金属イオンに対して配位する基を有している。このような構造の有機配位子を用いることで、固体表面に微細な凹凸構造(周期的な乱雑さ)を形成することができ、その結果、150°を超える水接触角を達成す

50

ることができる。本発明は、従来より公知の低い表面エネルギーの物質（フッ素化芳香族化合物、末端にかさ高いアルキル鎖を有する化合物等）を使用することなく、一般式（1）のような芳香族炭化水素で構成される有機配位子を用いて超撥水性を初めて達成できたのである。

【0023】

本発明に使用される多孔性配位高分子は、一般式（1）で表される有機配位子と、2価又は3価の金属塩から選択される少なくとも1種の金属塩とを、気相、液相または固相のいずれかで反応させることで製造することができる。中でも、常圧下、溶媒中で数時間から数日間反応させ、析出させて製造することが好ましい。このとき、超音波またはマイクロウェーブ照射下で反応を行ってもよい。

10

【0024】

多孔性配位高分子の製造に用いる2価又は3価の金属の塩としては、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、スカンジウム塩、ランタノイド塩、チタン塩、ジルコニウム塩、バナジウム塩、クロム塩、マンガン塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩、銅塩、亜鉛塩、カドミウム塩及びアルミニウム塩などを使用することができ、上記金属塩の中でも、スカンジウム塩、ランタノイド塩、チタン塩、ジルコニウム塩、バナジウム塩、クロム塩、マンガン塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩、銅塩、亜鉛塩及びカドミウム塩が好ましく、コバルト塩、ニッケル塩及び亜鉛塩がより好ましい。金属塩は、単一の金属塩を使用することが好ましいが、2種以上の金属塩を混合して用いてもよい。また、これらの金属塩としては、酢酸塩、ギ酸塩などの有機酸塩、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、塩酸塩、臭化水素酸塩などの無機酸塩を使用することができる。

20

【0025】

多孔性配位高分子を製造するときの金属塩と有機配位子の混合比率は、金属塩：有機配位子 = 1：5 ~ 5：1 のモル比の範囲内が好ましく、1：2 ~ 2：1 の範囲内がより好ましい。

【0026】

多孔性配位高分子の製造を溶媒中で行う場合、溶媒における金属塩のモル濃度は、0.005 ~ 5 mol/L が好ましく、0.01 ~ 2 mol/L がより好ましい。これより低い濃度で反応を行っても目的とする多孔性配位高分子は得られるが、収率が低下するため好ましくない。また、これより高い濃度では未反応の金属塩が残留し、得られた多孔性配位高分子の精製が困難になる。

30

【0027】

多孔性配位高分子の製造を溶媒中で行う場合、溶媒における有機配位子のモル濃度は、0.001 ~ 5 mol/L が好ましく、0.005 ~ 2 mol/L がより好ましい。これより低い濃度で反応を行っても目的とする多孔性配位高分子は得られるが、収率が低下するため好ましくない。また、これより高い濃度では溶解性が低下し、反応が円滑に進行しない。

【0028】

多孔性配位高分子の製造に用いる溶媒としては、有機溶媒、水またはそれらの混合溶媒を使用することができる。有機溶媒として、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール化合物；ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素；アセトン、酢酸エチル、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。有機溶媒又は水は1種単独で使用することもできるし、これらの混合溶媒を使用することもできる。

40

【0029】

多孔性配位高分子を製造する際の反応温度としては、室温 ~ 200 程度が好ましい。

【0030】

多孔性配位高分子を製造する反応が終了したことはガスクロマトグラフィーまたは高速

50

液体クロマトグラフィーにより原料の残存量を定量することにより確認することができるが、これらに限定されるものではない。反応終了後、得られた混合液を吸引濾過に付して沈殿物を集め、有機溶媒による洗浄後、多孔性配位高分子が分解しない程度の温度（例えば25～250）程度で数時間真空乾燥することにより、本発明に用いられる多孔性配位高分子を得ることができる。有機溶媒による洗浄、真空乾燥操作は、超臨界二酸化炭素による洗浄によっても代えることができ、より効果的である。

【0031】

多孔性配位高分子を構成する各成分の組成比は、例えば、単結晶X線構造解析、粉末X線結晶構造解析又は元素分析などにより確認できるが、これらに限定されるものではない。

10

【0032】

多孔性配位高分子の細孔内にガス等を吸着させる前には、多孔性配位高分子に吸着された水分や溶媒を除去するため、真空で予備乾燥を行うことが好ましい。

【0033】

本発明の多孔性配位高分子は、水との接触角が150°以上であり、超撥水性を有するため、撥水コーティング剤として有用である。

【0034】

撥水コーティング剤は、例えば、本発明の多孔性配位高分子を含む塗料組成物とすることができる。塗料組成物として、例えば、本発明の多孔性配位高分子をバインダー樹脂に分散させたものを使用することができる。

20

【0035】

塗料中の多孔性配位高分子とバインダー樹脂とは、十分な撥水性が得られるとともに塗膜の強度又は密着性が担保されるような割合で混合すればよい。例えば、多孔性配位高分子100重量部に対して、バインダー樹脂5～900重量部程度の割合で混合することができる。

【0036】

バインダー樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリルウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂等の公知のものを広く使用することができる。これらの樹脂は1種単独で使用することもできるし、2種以上の混合物を使用することもできる。

30

【0037】

また、塗料組成物には、コーティングすべき基材に撥水性コーティング層を形成する際に、塗工性又は密着性を高めるために有機溶剤が添加されてもよい。有機溶剤として、例えば、アルコール化合物、ケトン化合物、エステル化合物、アルコールエステル化合物、ケトンエステル化合物、エーテル化合物、ケトンアルコール化合物、エーテルアルコール化合物、ケトンエーテル化合物、及びエステルエーテル化合物から選ばれる1種以上を含有する有機溶剤が挙げられる。

【0038】

塗料組成物には、本発明の効果に悪影響を与えない範囲内で、レベリング剤、カップリング剤、増粘剤、紫外線吸収剤、光安定剤、凍結防止剤等を添加してもよい。これらの添加剤は、公知のものを広く使用することができる。

40

【0039】

本発明の撥水コーティング剤を調製するには、多孔性配位高分子をバインダー樹脂によく分散するため、塗料の分散又は混合に用いられる装置、例えば、ビーズミル、高速回転攪拌装置等が使用される。

【0040】

本発明の撥水コーティング剤は、例えば、塗布又は吹き付けることにより基材にコーティングすることができる。コーティングする方法は特に限定されず、例えば、スピンコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スプレーコーティング法、ロールコーティング法、スクリーン印刷法、パーコーター法、刷毛塗り、スポンジ塗り

50

等の従来公知の塗布方法を使用することができる。密着性を向上させるために、基材に撥水コーティング剤をコーティングする前に、中間層をコーティングしてもよい。

【0041】

本発明の撥水コーティング剤をコーティングすることにより形成される塗膜の膜厚は、100nm以上2μm以下程度であればよく、好ましくは200nm以上1.5μm以下程度である。膜厚が薄すぎると所望の撥水性を実現させることができず、厚すぎると塗膜の強度が低下する。

【0042】

本発明の撥水コーティング剤を用いてコーティングできる基材としては、その材質として、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、紙、及びそれらの組合せ、それらの積層体、それらの塗装体等が挙げられる。

10

【0043】

本発明の撥水コーティング剤は、表面の防滴性、防錆製、水切れ性、水系汚れ付着防止製、流水洗浄性、着氷雪防止性等が要求されるあらゆる部材に適用することができる。具体的には、外壁、屋根等の建築外装；窓枠；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、自転車、オートバイ等の乗物の外装及び塗装；防音壁、ビニールハウス、碍子、乗物用カバー、テント材、反射板、雨戸、網戸、太陽電池用カバー、太陽熱温水器等の集熱器用カバー、街灯、舗道、屋外照明、人工滝又は人工噴水用石材、タイル、橋、温室、外壁材、壁間又は碍子間のシーラー、ガードレール、ベランダ、自動販売機、エアコン室外機、屋外ベンチ、各種表示装置、シャッター、料金所、料金ボックス、防塵カバー及びと装、機械装置又は物品の塗装、広告塔の外装及び塗装、構造部材及びそれら物品に粘着可能なフィルム、ワッペン等を挙げることができる。

20

【0044】

また、看板、標識、方向指示板、銅像、彫刻、各種の意匠材、透明なプラスチックフィルム、建築物、乗物、各種計器類の窓材、眼鏡、サングラス、車両用バックミラー、浴室用又は洗面所用鏡、歯科用鏡、道路鏡、光学レンズ、内視鏡レンズ、ゴーグル、シールド等の透明な塗膜が要求される部材に対しても適用可能である。

【0045】

本発明の多孔性配位高分子は、細孔内に水蒸気；二酸化炭素；ベンゼン、トルエン等の芳香族系有機溶媒、及びオリーブ油等の油を選択的に吸着することができる。

30

【0046】

本発明の多孔性配位高分子は、外表面が超撥水性を有しており、その細孔内に芳香族系有機溶媒又は油を選択的に吸着することができるので、芳香族系有機溶媒又は油を水から分離する吸着剤として使用することが可能である。吸着剤は、本発明の多孔性配位高分子のみで形成することが好ましく、吸着効果に悪影響を与えない範囲内でその他の成分を含ませることも可能である。

【実施例】

【0047】

以下に実施例および比較例を示して本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。実施例における分析および評価は、以下の方法によって実施した。

40

【0048】

実施例では、以下の試薬を精製せずにそのまま用いた。

Zn(NO₃)₂ · 4H₂O (メルク株式会社製)

N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) (ナカライテスク株式会社製)

メタノール(MeOH) (ナカライテスク株式会社製)

ベンゼン (ナカライテスク株式会社製)

トルエン (ナカライテスク株式会社製)

シクロヘキサン (ナカライテスク株式会社製)

Oil Blue 35 (ナカライテスク株式会社製)

50

【0049】

実施例における分析及び評価は、以下の方法によって実施した。

(1) 熱重量分析 (TGA)

熱重量分析は、株式会社リガク製TG8120を使用し、 10 K min^{-1} の昇温速度で窒素を流しながら測定した。

(2) 粉末X線回折

粉末X線回折は、株式会社リガク製RINT粉末回折装置を用い、CuK α アノードを使用して得た。

(3) 単結晶X線回折

単結晶X線回折の測定は、共焦点単色MoK α 放射をもつMicroMax-007 HF / VariMax回転アノードX線発生器を備えた株式会社リガク製Saturn Kappa CCD系のRigaku AFC10回折装置を用い、223 Kで行った。データは、Crystal Clear TM-SM (Version 1.4.0)を用いて処理した。結晶構造は、SHELXS-97¹又はSHELXL-97²を用いてWinGXプログラム一式を用いて解明及び精密化した。

10

(4) 気体吸着等温線

気体吸着等温線は、日本ベル株式会社製のBelsorp Mini、Belsorp Max及びBelsorp HP (高圧)体積吸着装置を用いて得た。なお、吸着等温線において、「 \square 」等の塗り潰した符号は吸着を示し、「 \square 」等の白抜きの符号は脱着を示す。

(5) 水の吸着等温線

水の吸着等温線は、日本ベル株式会社製のBelsorp Max体積吸着装置を用いて得た。

20

(6) 接触角

接触角の測定は、パナソニック株式会社製のモデルナンバー：WV-CP480SD IIIを用いて行った。約5～10 mgの粉末をガラススライド上にスパチュラで押し付けた。水1滴をマイクロシリンジでサンプル上にゆっくり滴下し、接触角をCAM 100ソフトウェアパッケージを用いて評価した。

【0050】

製造例1 (1, 3, 5 - トリス (3 - カルボキシフェニル) ベンゼン (H_3BTMB) の合成)

Tetrahedron 66(2010)3553-3563に記載の方法に従い、 H_3BTMB を合成した。具体的には、窒素雰囲気下、1, 4 - ジオキサン (50 mL) 中に1, 3, 5 - トリプロモベンゼン (0.500 g)、m - メトキシカルボニルフェニルボロン酸 (1.0560 g)、 K_3PO_4 (2.3586 g) 及び $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.0550 g) を含む混合物を90 $^\circ\text{C}$ で3日間攪拌した。反応混合物を室温まで冷却し、溶媒を蒸発させた。残渣を CH_2Cl_2 に溶解し、水で洗浄し、 MgSO_4 で乾燥させた。生成物を CH_2Cl_2 : n - ヘキサン = (2 : 1 : 1 : 0) を用いて溶出するシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、3番目の主産物を採取した。得られた生成物を CH_2Cl_2 / n - ヘキサンで再結晶した。再結晶した生成物を45 mLのMeOHに溶解し、反応混合物に25 mLの6N NaOH水溶液を添加し、95 $^\circ\text{C}$ で一晩還流した。反応混合物を室温まで冷却し、20 mLの濃HClを添加し、1時間攪拌した。白色沈殿を濾過して真空乾燥させることにより、 H_3BTMB を88%の収率で得た。得られた H_3BTMB の単結晶X線構造を図1a)に示す。なお、以下の実施例において、 H_3BTMB 由来の陰イオンを BTMB 又は BTMB^{3-} と表記する。

30

40

【0051】

実施例1

2 mLのガラス製薬瓶中で、 H_3BTMB (11 mg、0.025 mmol) 及び $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (13 mg、0.05 mmol) の固体混合物をDMF / MeOH / H_2O (0.5 mL / 0.25 mL / 0.25 mL) の混合液に溶解させた。反応混合物に、20 μL のNaOH (0.01 M) を脱プロトン化剤として加えた。最初のpHは6.0であった。全反応混合物を温度制御可能なオープンで室温から100 $^\circ\text{C}$ まで4時間かけて加熱し、その後100 $^\circ\text{C}$ で48時間加熱した。オープンを100 $^\circ\text{C}$ から30 $^\circ\text{C}$ ま

50

で6時間かけて冷却した。生成物は均一の無色のフレーク型結晶を含み、それをMeOHで洗浄して単離し、風乾した。収量は15mgであり、 H_3BTMB 1molを基準にした収率は74%であった。この合成直後のPCP(1)の単結晶は、下記の単結晶X線回折等により、 $[Zn_4(\mu_3-OH)_2(BTMB)_2(DMF)_3(MeOH)] \cdot (DMF)_2(H_2O)_2(MeOH)$ の構造を有することがわかった(図1及び図2)。なお、図1はORTEP図であり、明確にするために水素原子は省略した。

【0052】

PCP(1)の単結晶は、b軸に沿って2タイプの1Dチャンネルを持つ2次元層状構造であることが明らかとなった(図2c)。それぞれの層はBTMB³⁻配位子により互いに連結して(8,6)ネットを形成する菱形の $[Zn_4(\mu_3-OH)_2]^{6+}$ 四核クラスターを含有する。また、図2b)に示すように、 $[Zn_4(\mu_3-OH)_2]^{6+}$ クラスターはそれぞれ2つの8面体及び2つの4面体の Zn^{2+} イオン、及び金属中心により形成された3原子平均平面内に位置する2つの μ_3 -ヒドロキシル部分(OH⁻)を含有する。8面体の Zn^{2+} 中心は3つの異なるカルボン酸基の酸素ドナー、両方のOH⁻フラグメント、及び溶媒分子に結合する一方、4面体の Zn^{2+} 中心は、3つのカルボン酸基由来の酸素原子及びOH⁻基のちょうど1つに配位される。また、PCP(1)の単結晶のフェイスインデックス測定の結果、結晶表面の最も支配的な表面は(010)表面であると同定された(図2e)。(010)表面は、BTMB³⁻配位子の芳香族部分により生じるナノスケールの波形を有しており、ac平面に1.2nm×1.1nmの周期性を持っている(図2c及び2e)。

【0053】

Elemental microanalysis for $[Zn_4(\mu_3-OH)_2(BTMB)_2(DMF)_3(MeOH)] \cdot (DMF)_2(H_2O)_2(MeOH)$
 $C_{71}H_{79}N_5O_{23}Zn_4$

calculated (%): C, 52.25; H, 4.88; N, 4.29. Found (%): C, 52.04; H, 4.95; N, 4.03.

FT-IR (4000-525 cm^{-1}): 3615 (s, w), 3381 (br, w), 3061 (s, w), 2931 (s, w), 1648 (vs), 1611 (vs), 1590 (s), 1567 (vs), 1491 (w), 1441 (m), 1414 (m), 1371 (vs), 1267 (m), 1252 (m), 1160 (w), 1107 (m), 1077 (m), 1056 (w), 1032 (m), 874 (m), 802 (s), 763 (vs), 715 (m), 695 (s), 680 (vs), 652 (m), 618 (m).

【0054】

合成直後のPCP(1)を250℃で2時間加熱して脱ガス処理することにより、 $[Zn_4(\mu_4-O)_2(BTMB)_2]$ の構造を有するPCP(1a)が得られた。脱ガス処理後のPCP(1a)の単結晶X線回折結果を図3に示す。図3はORTEP図であり、明確にするために水素原子は省略した。また、図4に、脱ガス処理後の多孔性配位高分子(1a)の実測の粉末X線回折パターン(上)及び単結晶から得られる粉末X線回折シミュレーションパターンを示す。図4より、脱ガス処理後の多孔性配位高分子(1a)の粉末X線回折パターンは、単結晶の結晶構造ファイルから得られるシミュレーションパターンとよい一致を示しており、 $[Zn_4(\mu_4-O)_2(BTMB)_2]$ の構造を有するPCP(1a)粉末が合成及び単離できていることがわかる。

【0055】

【数1】

PCP(1a)の構造パラメーター：結晶系 = 三斜晶系，空間群 = $P\bar{1}$ ， $a = 13.394(6)$ ， $b = 17.481(6)$ ， $c = 26.185(9)$ ， $\alpha = 68.54(5)$ ， $\beta = 73.59(4)$ ， $\gamma = 74.59(5)$ ， $R1 = 22\%$ ， $Rw = 58\%$

【0056】

脱ガス処理後のPCP(1a)及び合成直後のPCP(1)について熱重量分析(TGA)を行った結果を図5に示す。合成直後のPCP(1)の重量から約29%重量が減少した。これは、合成直後のPCP(1)の化学式ユニットから除去される5つのDMF、

2つのMeOH、及び3つのH₂O分子(Zn₄(OH)₂クラスターから除かれた1つの水分子を含む)に相当する30%に近い値である。また、図5から、脱ガス処理後のPCP(1a)及び合成直後のPCP(1)の分解開始温度が約410であることがわかる。これより、本発明の多孔性配位高分子は、従来の亜鉛イオン及びCO₂を有する有機配位子からなる多孔性配位高分子(分解開始温度:約350)と比較して良好な熱安定性を有することがわかる。

【0057】

実施例2(接触角の測定)

実施例1で合成したPCP(1)の単結晶(a)、PCP(1)の単結晶を細かく粉碎した粉末(b)、粉末を脱ガス処理したもの(c)、及び脱ガス処理した粉末を5MPaでプレスしたペレット(d)について接触角を測定した。図6に、実施例1で合成したPCP(1)の4つの形態を示す模式図、及び各固体表面上の水滴の写真を示す。単結晶(a)の接触角は150°より大きく(152°)、ロールオフ角は10°未満であり、これは超撥水性固体の特徴である。この結果は、実施例1で合成したPCP(1)が、(010)表面を有することによって超撥水性を達成したことを示している。また、単結晶を粉碎した粉末(b)及び脱ガス処理した粉末(c)についても、いずれも150°を超える接触角を示し、超撥水性を有することがわかった。これより、実施例1で合成したPCP(1)の超撥水性は、細孔内の溶媒の存在に影響されないことがわかる。一方、プレスしたペレット(d)の接触角は、約110°であった。これは、5MPaで圧縮したために表面が滑らかになり、乱雑さが減少したことが原因と考えられる。これらの結果から、粉末における階層的な構造が超撥水性に多く寄与しており、圧力を加えることで表面の乱雑さが減少することにより撥水性が低くなることがわかる。

10

20

【0058】

実施例3(吸着等温線の測定)

脱ガス処理後のPCP(1a)の水に対する吸着能を明らかにするために、吸着等温線実験を298Kで行った。その結果を、図7に示す。PCP(1a)は、吸着等温線において0.27及び2.3kPa圧で2つのステップを有し、脱着等温線においてはステップが0であるという、普通ではない吸着行動を示した。この現象は、他の超撥水性PCPとは全く異なる。このPCP(1a)の水吸着等温線の結果から、内側の細孔表面は疎水性ではなく親水性であり、結晶の外表面だけが超撥水性を示すことがわかる。この現象は、PCP(1a)の超撥水性が、表面の化学特性というよりもむしろ表面の構造上の乱雑さに由来していることを示した。バルク水とは異なり、気体状の水は、容易にPCP(1a)の細孔に吸着された。

30

【0059】

図8に、CO₂及びN₂に対する吸着等温線を示す。なお、CO₂は195Kで、N₂は77Kで測定を行った。図8の結果から、PCP(1a)にCO₂は吸着されるが、N₂は吸着されないことがわかった。また、このCO₂吸着等温線は、永久的な多孔性をもつ微細孔の特徴であるタイプI等温線である。

【0060】

195Kにおけるメタン(CH₄)、エタン(C₂H₆)、エチレン(C₂H₄)及びCO₂に対する吸着等温線を図9に示す。なお、ここでは、実施例1で得られたPCPの細孔中に含まれる溶媒をアセトンに変換し、100で脱ガス処理したものをを用いた。その結果、CH₄、C₂H₆、及びC₂H₄はPCP(1a)に吸着されないことがわかった。

40

【0061】

さらに、6員環の有機溶媒に対するPCP(1a)の吸着能を観察するために、298Kでベンゼン、トルエン、及びシクロヘキサンについて吸着等温線を測定した。その結果を図10に示す。ベンゼン及びトルエンに対する吸着等温線はゲート開放プロファイルを示したが、シクロヘキサンに対する吸着等温線は、いかなる吸収も示さなかった。これらの結果から、PCP(1a)がサイズ又は芳香族性/脂肪族性の選択性を表すことがわか

50

った。

【0062】

実施例4（有機溶媒等の吸着実験）

超撥水性及び多孔性を有する脱ガス処理後のPCP（1a）を用いて水表面から有機溶媒又は油を取り除く実験を行った。操作を簡単にするために、脱ガス処理後のPCP（1a）粉末に4～6MPa圧をかけてペレットディスク（約 2.2cm^2 面積）を作製した。有機溶媒又は油として、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、及びオリーブ油を用い、無色の水と区別するためにOil Blue 35で青く色付けした。色付けしたトルエンを水表面上に滴下し、ペレットディスクを、水表面上のトルエンの真ん中に落とすと、ペレットディスクがトルエンを吸着した。そして、トルエンを吸着したペレットディスクを取り出すことにより、トルエンを水から分離することができた。トルエンの代わりにベンゼン、オリーブ油を使用してもトルエンと同様の結果が得られた。これより、PCP（1a）のペレットディスクは、トルエン、ベンゼン等の水に混ざらない有機溶媒及びオリーブ油を水から除去することができることがわかった。

10

【0063】

同様に、脱ガス処理後のPCP（1a）粉末を用いて、水表面から有機溶媒又は油を分離する実験を行った。ガラス製薬瓶に水を入れ、激しく攪拌しながらOil Blue 35で青く色付けしたトルエンを添加した。PCP（1a）粉末を、同時に攪拌しながら水表面上に落とした。粉末粒子は水の表面上にとどまった。トルエンを吸着した粉末を濾別したところ、色付けしたトルエンを吸着したPCP（1a）粉末は、青色に変わっていた。ベンゼン及びオリーブ油についてもトルエンと同様の結果であった。

20

【0064】

水表面からの有機溶媒又は油の吸着を、TGAにより定量的に分析した。PCP（1a）粉末のペレットディスク及びオリーブ油を吸着したペレットディスクの結果を図11に示す。図11より、オリーブ油を吸着した粉末のTGAでは、 $230\sim 330$ の間に吸着された油に対応する特徴的な重量損失が観測された。より定量的には、約 2.2cm^2 の表面積をもつ 200mg のPCP（1a）ペレットディスクは、約 $420\text{wt}\%$ のオリーブ油を吸収することができる。図11はまた、溶媒又は油を吸着した粉末の骨格は、脱ガス処理後の粉末と同じくらい熱的に安定であることを示した。

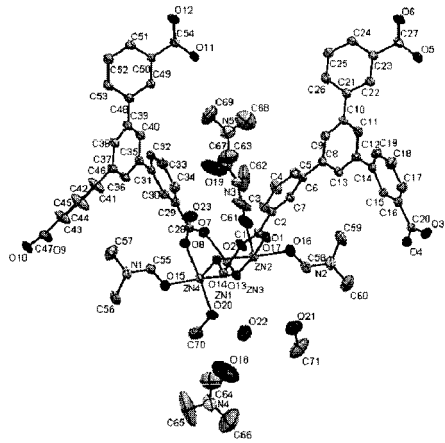
30

【0065】

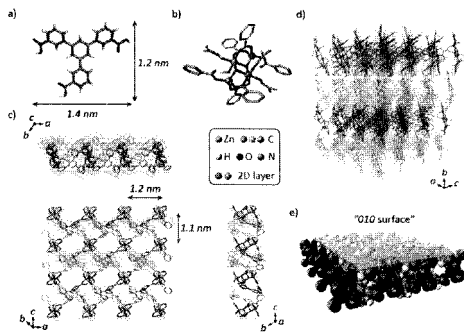
水表面から取り除いたトルエン、ベンゼン及びシクロヘキサンのTGAを測定した。その結果を図12に示す。なお、図12の丸で囲った部分は、Oil Blue 35の重量損失に対応する。図12から、トルエン及びベンゼンは表面上の通常毛細管現象に従い、PCP（1a）の細孔中に吸着されるが、シクロヘキサンは細孔中に吸着されないことがわかる。この結果は、図10のトルエン、ベンゼン及びシクロヘキサンの吸着等温線の結果と一致した。脂肪族のシクロヘキサンよりも、トルエン及びベンゼン等の芳香族溶媒を選択的に吸着するのは、芳香族BTMB配位子との相互作用するためである。さらに、脱ガス処理後のPCP（1a）粉末、Oil Blue 35で色付けしたトルエンを吸着した粉末及びn-ヘキサンでOil Blue 35で色付けしたトルエンを洗浄し、脱ガス処理した粉末のX線回折パターンを図13に示す。Oil Blue 35で色付けしたトルエンを吸着した粉末（真ん中）及びn-ヘキサンでOil Blue 35で色付けしたトルエンを洗浄した粉末（上）は、いずれもガス処理後のPCP（1a）粉末（下）と同じ結晶構造であった。これらの結果から、PCP（1a）の構造は、油のクリーンアップ実験を行った後でも安定であり、再利用可能であることがわかる。

40

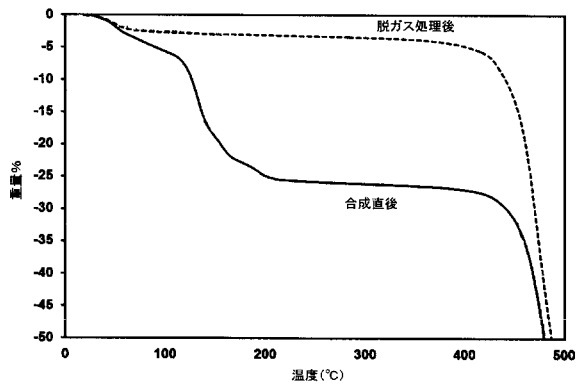
【 図 1 】



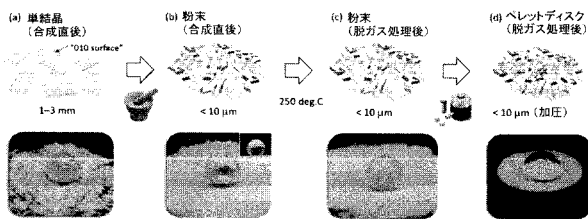
【 図 2 】



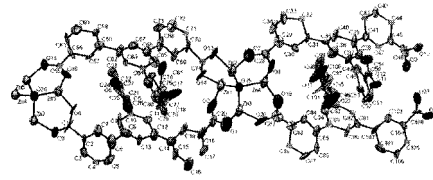
【 図 5 】



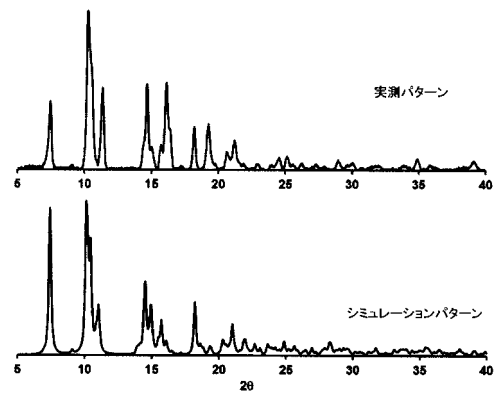
【 図 6 】



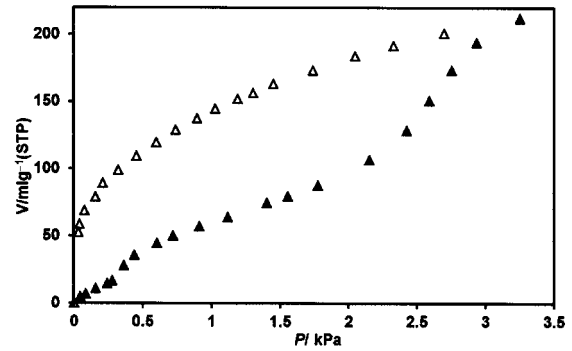
【 図 3 】



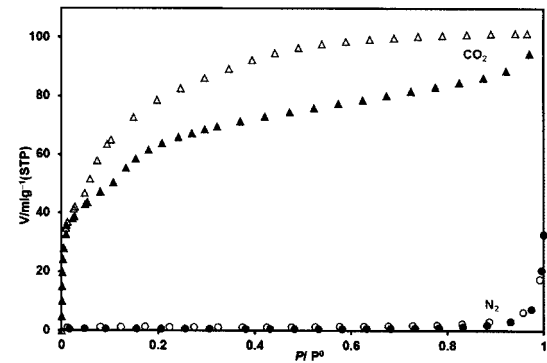
【 図 4 】



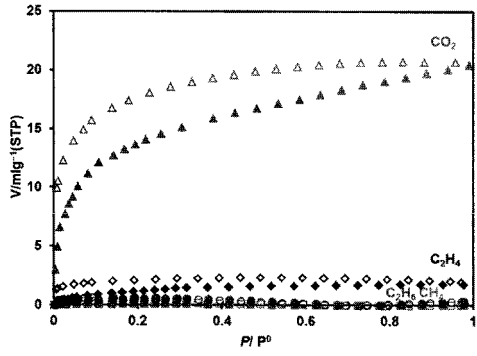
【 図 7 】



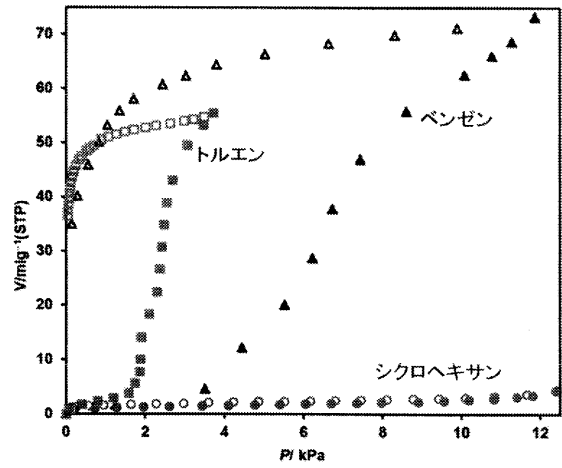
【 図 8 】



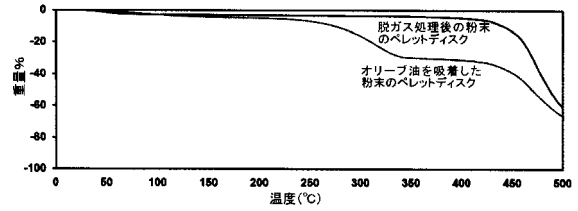
【 図 9 】



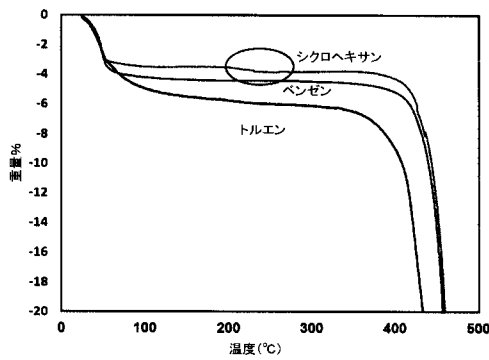
【 図 10 】



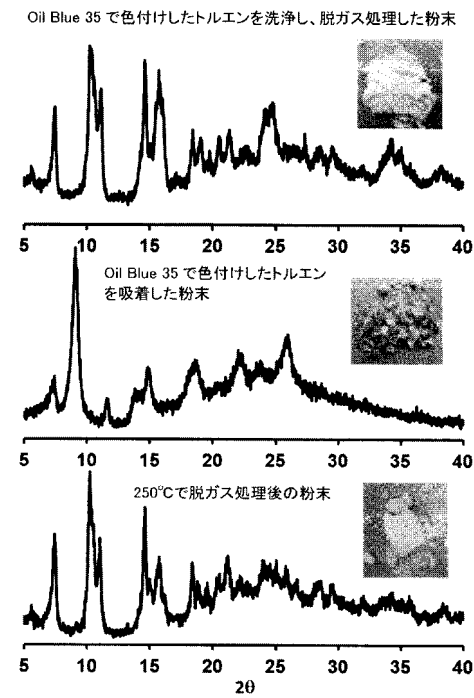
【 図 11 】



【 図 12 】



【 図 13 】



【手続補正書】

【提出日】平成27年12月9日(2015.12.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

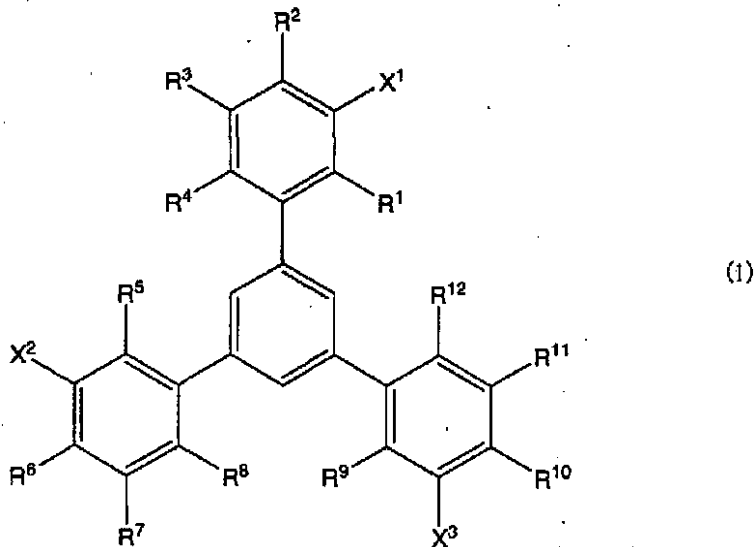
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

2価又は3価の金属イオン及び下記一般式(1)：

【化1】



(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一又は異なって、 CO_2^- 、 CS_2^- 、 PO_3^{2-} 、 PO_4^{2-} 、 AsO_3^{2-} 、 AsO_4^{2-} 、 SO_3^- 、 SO_4^- 、 SeO_3^- 、 SeO_4^- 、 TeO_3^- 、又は TeO_4^- を示し、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を示す。)

で表される有機配位子を含み、該金属イオンと該有機配位子とが交互に配位結合されており、水との接触角が 150° 以上である多孔性配位高分子。

【請求項2】

前記有機配位子が、一般式(1)において、 X^1 、 X^2 及び X^3 がいずれも CO_2^- であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} がいずれも水素原子である化合物である、請求項1に記載の多孔性配位高分子。

【請求項3】

前記金属イオンが、遷移金属イオンである請求項1に記載の多孔性配位高分子。

【請求項4】

前記金属イオンが、亜鉛イオン、ニッケルイオン及びコバルトイオンからなる群から選択される少なくとも1種である請求項1に記載の多孔性配位高分子。

【請求項5】

請求項1~4のいずれか1項に記載の多孔性配位高分子を含む撥水コーティング剤。

【請求項6】

請求項1~4のいずれか1項に記載の多孔性配位高分子を含む有機溶媒又は油の吸着剤

【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/JP2015/055228 |
|--|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER CO8G79/00(2006.01)i, C07C63/331(2006.01)i, C07F3/06(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) CO8G79/00, C07C63/331, C07F3/06 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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 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 | JP 2007-516221 A (The Regents of the University of Michigan), 21 June 2007 (21.06.2007), claims 1 to 3, 7, 9, 14, 24, 27, 32; paragraphs [0023], [0053], [0054] & US 2004/0225134 A1 & WO 2004/101575 A2 & CA 2524903 A & KR 10-2006-0036051 A | 1-4, 6 5 |
| X A | JP 2006-503946 A (BASF AG., The Regents of the University of Michigan), 02 February 2006 (02.02.2006), claims 1 to 3; paragraphs [0020] to [0023]; paragraph [0034], MOF-39; paragraph [0036], Znhex & US 6617467 B1 & WO 2004/037895 A1 & CN 1708534 A | 1-4, 6 5 |
| <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 27 April 2015 (27.04.15) | | Date of mailing of the international search report 19 May 2015 (19.05.15) |
| 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/JP2015/055228

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | CN 101481457 A (Beijing Institute of Graphic Communication), 15 July 2009 (15.07.2009), claim 1; page 9, example 2 (Family: none) | 1-6 |

| 国際調査報告 | | 国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 5 5 2 2 8 | | | | | | | | | |
|---|--|--|----------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G79/00(2006.01)i, C07C63/331(2006.01)i, C07F3/06(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. C08G79/00, C07C63/331, C07F3/06 | | | | | | | | | | | |
| 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>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015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 | 1971-2015年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2015年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2015年 |
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2015年 | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2015年 | | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2015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 | JP 2007-516221 A (ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ オブ ミシガン) 2007.06.21 請求項 1-3, 7, 9, 14, 24, 27, 32, [0023], [0053], [0054] & US 2004/0225134 A1 & WO 2004/101575 A2 & CA 2524903 A & KR 10-2006-0036051 A | 1-4, 6 5 | | | | | | | | | |
| <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 「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 27.04.2015 | | 国際調査報告の発送日 19.05.2015 | | | | | | | | | |
| 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) 中村 英司 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 | 4 J 4772 | | | | | | | | |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2015/055228

| 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 |
| X A | JP 2006-503946 A (ピーエーエスエフ アクチングゼルシャフト、 ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ オブ ミシガン) 2006.02.02 請求項 1-3、[0020]-[0023]、[0034]MOF-39、[0036]Znhex & US 6617467 B1 & WO 2004/037895 A1 & CN 1708534 A | 1-4、6 5 |
| A | CN 101481457 A (北京印刷学院) 2009.07.15 請求項 1、第 9 頁実施例 2 (ファミリーなし) | 1-6 |

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. | F I | | テーマコード (参考) | |
|--------------------------------|---------|-------|-------------|---|
| B 0 1 J 20/26 (2006.01) | B 0 1 J | 20/26 | | J |
| B 0 1 J 20/28 (2006.01) | B 0 1 J | 20/28 | | Z |

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, 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

(72) 発明者 コヤ プラハカラ ラオ

京都府京都市左京区吉田牛ノ宮町 国立大学法人京都大学物質 - 細胞統合システム拠点内

Fターム(参考) 4G066 AA50A AB05A AB06A AB15A AB16A AB19A AB21A AB24A AB24B AC11B
 AC31B BA22 BA36 BA38 CA05 CA35 CA43 CA51 DA07
 4H020 BA02
 4J030 CA03 CB02 CB04 CB14 CC01 CC02 CC04 CC05 CC12 CC29
 CC30 CG10 CG20 CG21 CG29
 4J038 CD091 CG001 DB001 DD001 DG001 DM021 DM022 HA156 JA02 JA03
 JA09 JA17 JA32 JA56 JB12 KA06 MA09 NA02 NA07 PA18
 PC02 PC03 PC04 PC06 PC08 PC10

【要約の続き】

、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を示す。)で表される有機配位子を含み、該金属イオンと該有機配位子とが交互に配位結合されてなる多孔性配位高分子に関する。

(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。