

(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
2018年2月8日(08.02.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/025828 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 297/00 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)
H01M 8/02 (2016.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/027793

(22) 国際出願日: 2017年8月1日(01.08.2017)

(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 2016-154294 2016年8月5日(05.08.2016) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人科学技術振興機構(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY

AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).

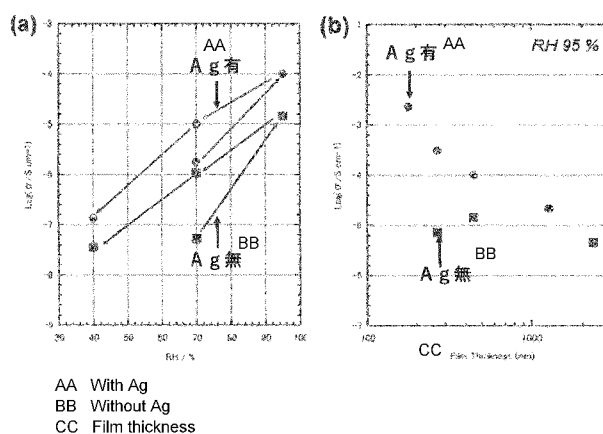
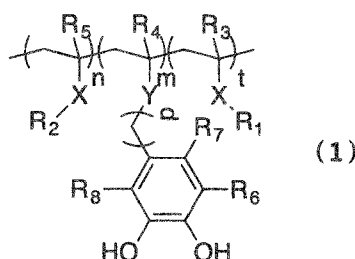
(72) 発明者: 藪 浩(YABU Hiroshi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 松本 征二(MATSUMOTO Seiji); 〒1410031 東京都品川区西五反田1丁目11番1号 アイオス五反田駅前ビル1001号 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,

(54) Title: BLOCK COPOLYMER, MULTILAYER STRUCTURE, SOLID POLYMER FILM, FUEL CELL, PRODUCTION METHOD FOR MULTILAYER STRUCTURE, AND PRODUCTION METHOD FOR MULTILAYER STRUCTURE CONTAINING INORGANIC NANOPARTICLES

(54) 発明の名称: ブロック共重合体、多層構造体、固体高分子膜、燃料電池、多層構造体の製造方法、及び無機ナノ粒子を含む多層構造体の製造方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a block copolymer which can be used in a neutral solvent atmosphere and can be used to produce a solid polymer film containing nanoparticles. The problem can be solved by a block copolymer represented by formula (1). (R₁ represents a linear, branched, or cyclic alkyl

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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).

規則4.17に規定する申立て:

- 一 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

group having 1-20 carbon atoms, an aryl group having 6-20 carbon atoms, or an aralkyl group having 7-20 carbon atoms. R₂ represents a group having a functional group having an acid dissociation constant pK_a of 0.5-7. R₃, R₄, and R₅ each represent H or a linear, branched, or cyclic alkyl group having 1-20 carbon atoms. R₆, R₇, and R₈ each represent hydrogen, a hydroxy group, a nitro group, a carboxy group, or a carbonyl group. X represents an amide or an ester, but does not have to be contained. Y represents an amide or an ester, but does not have to be contained. p represents an integer of 1-10, but does not have to be contained. n represents an integer of 3-1000, m represents an integer of 3-1000, and t represents an integer of 3-1000, but n does not have to be contained. n, m, and t may be arranged in any order, and when n is contained, n and m are arranged adjacent to each other.)

- (57) 要約: 中性溶媒雰囲気で使用でき、且つナノ粒子を含んだ固体高分子膜を作製できるブロック共重合体を提供することを課題とする。下記式(1)で表されるブロック共重合体で課題を解決できる。
(R₁は炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~20のアラルキル基を表す。R₂は酸解離定数pK_aが0.5以上、7以下の官能基を有する基を表す。R₃、R₄及びR₅は、それぞれ、H又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基を示す。R₆、R₇及びR₈は、それぞれ、水素、水酸基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボニル基を表す。Xは、アミド又はエステルを表すが、含まれていなくてもよい。Yは、アミド又はエステルを表すが、含まれていなくてもよい。pは1~10の整数を表すが、含まれていなくてもよい。nは3~1000の整数、mは3~1000の整数、tは3~1000の整数を表すが、nは含まれていなくてもよい。n、m、tの並びは任意でよいが、nが含まれる場合は、n及びmは隣接する。)

明 細 書

発明の名称：

ブロック共重合体、多層構造体、固体高分子膜、燃料電池、多層構造体の製造方法、及び無機ナノ粒子を含む多層構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ブロック共重合体、多層構造体、固体高分子膜、燃料電池、多層構造体の製造方法、及び無機ナノ粒子を含む多層構造体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 燃料電池は、水素と酸素を化学反応させて電気を発電する装置であり、エネルギー効率が高く、環境汚染物質の排出がほとんどない。そのため、地球環境に配慮した新しい発電システムとして、さらなる普及が期待されている。燃料電池には、燃料ガスが供給されるアノード電極と、酸化剤ガスが供給されるカソード電極と、各電極間に設けられ、アノード電極からカソード電極へプロトンを伝導する固体高分子膜が構成要素として含まれている。

[0003] 上記構成要素のうち、プロトンを伝導する固体高分子膜としては、ナフィオン（N a f i o n、登録商標）が知られている。ナフィオンは、スルホン化テトラフルオロエチレンコポリマーであり、ポリテトラフルオロエチレン骨格鎖の末端にグラフトされたスルホン酸基がマイナスチャージを有するので、それらの間をプラスチャージされたプロトン基が移動することが容易となり、プロトン伝導度が高くなる。

[0004] また、ナフィオンは1960年代に開発されてから、様々な他のポリマーとブレンドされ、安定性等の改良もなされているため、燃料電池の固体高分子膜としてナフィオンが採用されている例は多い。しかしながら、ナフィオンは、スルホン酸基を有することから強酸性であり、中性溶媒雰囲気中使用ができないという問題がある（特許文献1参照）。

[0005] 上記問題点を解決するため、F e イオン、C o イオン、R u イオン、Z n

イオン、Niイオンの群から選択されるいずれか1又は2以上の金属イオンと、ビス（ターピリジル）ベンゼンとからなる有機／金属ハイブリッドポリマーのフィルムにより、中性溶媒雰囲気中でプロトン伝導ができるポリマーフィルムが知られている（特許文献1参照）。

[0006] また、燃料電池の分野においては、アノード電極及びカソード電極を構成する要素中に、水分の保持能力に優れた貴金属のナノ粒子を含ませることが記載されている（特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第5765692号公報

特許文献2：国際公開第2011/096355号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記特許文献1に記載されているように、中性溶媒雰囲気中でプロトン伝導ができるポリマーフィルムは知られている。また、特許文献2に記載されているように、燃料電池を構成する要素中に、ナノ粒子を含ませることで構成要素の機能を向上させることも知られており、上記特許文献2に記載の例では、水分保持能力に優れた貴金属のナノ粒子をアノード電極及びカソード電極を構成する要素中に含ませた例が開示されている。

[0009] しかしながら、固体高分子膜はアノード電極とカソード電極の間に配置され電流が流れることから、金属等のナノ粒子を含ませると、電流によりナノ粒子が移動してしまうと考えられている。そのため、上記特許文献2に記載されているように、アノード電極及びカソード電極を構成する要素中にナノ粒子を含ませることは多くの例が知られているが、固体高分子膜にナノ粒子を含ませることは知られていない。上記特許文献1においても、ポリマーフィルムに含まれているのは、Feイオン、Coイオン、Ruイオン、Znイオン、Niイオンの群から選択されるいずれか1又は2以上の錯体状の金属

イオンである。現在のところ、中性溶媒雰囲気で使用でき、且つナノ粒子を含んだ固体高分子膜は知られていない。

[0010] 本発明は上記問題点を解決するために、鋭意研究を行ってなされた発明であるところ、

(i) カテコール基を含む親水性セグメント、前記カテコール基を含む親水性セグメントより疎水性の置換を含む疎水性セグメント、および、必要に応じて含まれる酸解離定数 pK_a が 0.5 以上、7 以下の官能基を含む親水性セグメント、を含むブロック共重合体、例えば、下記式 (1) で表されるブロック共重合体は、

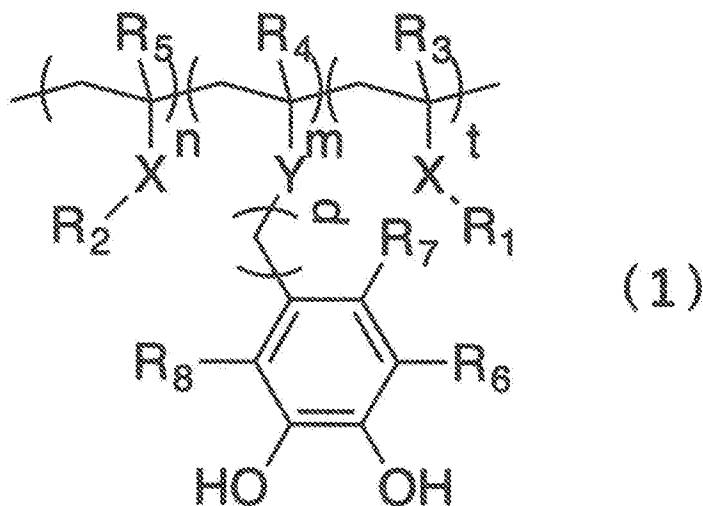
(ii) 親水性セグメントと疎水性セグメントを含むことから、ブロック共重合体を有機溶媒に溶解し、キャストすることで多層構造体を作製できると、

(iii) 無機イオンを含む溶液に作製した多層構造体を浸漬すると、多層構造体のカテコール基が無機イオンを還元してナノ粒子を作製できると、

(iv) ブロック共重合体は、弱酸性～中性であるため、無機ナノ粒子を含み且つ中性溶媒雰囲気で使用できる固体高分子膜を提供できること、

を新たに見出し、本発明を完成した。

[0011] [化1]



[0012] (R_1 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。 R_2 は酸解離定数 pK_a が0.5以上、7以下の官能基を有する基を表す。 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ、H又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基を示す。 R_6 、 R_7 及び R_8 は、それぞれ、水素、水酸基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボニル基を表す。 X は、アミド又はエステルを表すが、含まれていなくてもよい。 Y は、アミド又はエステルを表すが、含まれていなくてもよい。 p は1～10の整数を表すが、含まれていなくてもよい。 n は3～1000の整数、 m は3～1000の整数、 t は3～1000の整数を表すが、 n は含まれていなくてもよい。 n 、 m 、 t の並びは任意でよいが、 n が含まれる場合は、 n 及び m は隣接する。)

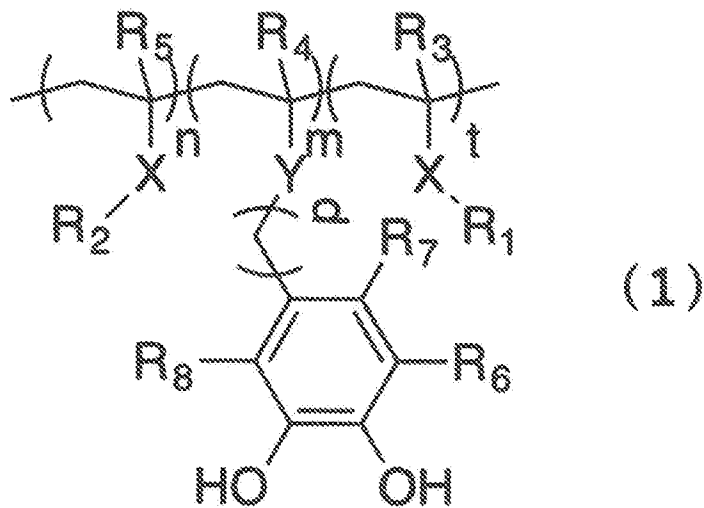
[0013] すなわち、本発明の目的は、ナノ粒子を含んだ固体高分子膜の作製に用いることができるブロック共重合体、該ブロック共重合体から作製した多層構造体、該多層構造体から作製した固体高分子膜、該固体高分子膜を含む燃料電池、多層構造体の製造方法、及び無機ナノ粒子を含む多層構造体の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明は、以下に示す、ブロック共重合体、多層構造体、固体高分子膜、燃料電池、多層構造体の製造方法、及び無機ナノ粒子を含む多層構造体の製造方法に関する。

[0015] [1] 下記式(1)で表されるブロック共重合体。

[化2]



(R_1 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。 R_2 は酸解離定数 pK_a が0.5以上、7以下の官能基を有する基を表す。 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ、H又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基を示す。 R_6 、 R_7 及び R_8 は、それぞれ、水素、水酸基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボニル基を表す。 X は、アミド又はエステルを表すが、含まれていなくてもよい。 Y は、アミド又はエステルを表すが、含まれていなくてもよい。 p は1～10の整数を表すが、含まれていなくてもよい。 n は3～1000の整数、 m は3～1000の整数、 t は3～1000の整数を表すが、 n は含まれていなくてもよい。 n 、 m 、 t の並びは任意でよいが、 n が含まれる場合は、 n 及び m は隣接する。)

[2] 前記 m 、 n 、 t が、 $m+n/m+n+t=0.2\sim0.8$ である、上記[1]に記載のブロック共重合体。

[3] 前記 n が含まれる、上記[1]又は[2]に記載のブロック共重合体。

[4] 上記[1]～[3]の何れか一つに記載のブロック共重合体の m 及び n で表される親水性セグメント及び t で表される疎水性セグメントが、ミク

口層分離した層構造を有する、
多層構造体。

〔５〕前記多層構造体の厚さが $20\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ である、
上記〔４〕に記載の多層構造体。

〔６〕前記親水性セグメントからなるミクロ層が無機ナノ粒子を含む、
上記〔４〕又は〔５〕に記載の多層構造体。

〔７〕前記親水性セグメントがカテコール基及びキノンを含む、
上記〔６〕に記載の多層構造体。

〔８〕上記〔４〕～〔７〕の何れか一つに記載の多層構造体を含む、
燃料電池のセパレータ用の固体高分子膜。

〔９〕上記〔８〕に記載の固体高分子膜、アノード電極及びカソード電極を
含む、
燃料電池。

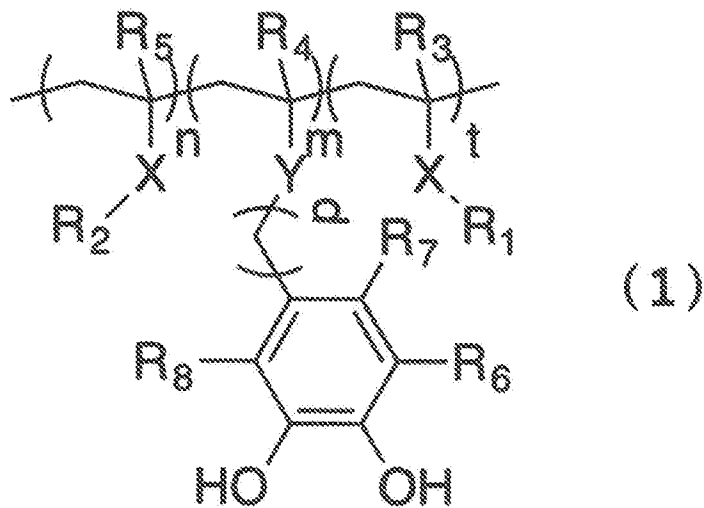
〔１０〕下記式（１）で表されるブロック共重合体を有機溶媒に溶解してブ
ロック共重合体溶液を作製する工程、

前記ブロック共重合体溶液をキャストするキャスト工程、

キャストされた前記ブロック共重合体溶液の溶媒を蒸発させることで、前
記ブロック共重合体の m 及び n で表される親水性セグメント及び t で表され
る疎水性セグメントが、ミクロ層分離した多層構造体を作製する多層構造体
作製工程、

を含む、多層構造体の製造方法。

[化3]



(R_1 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。 R_2 は酸解離定数 pK_a が0.5以上、7以下の官能基を有する基を表す。 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ、H又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基を示す。 R_6 、 R_7 及び R_8 は、それぞれ、水素、水酸基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボニル基を表す。 X は、アミド又はエステルを表すが、含まれていなくてもよい。 Y は、アミド又はエステルを表すが、含まれていなくてもよい。 p は1～10の整数を表すが、含まれていなくてもよい。 n は3～1000の整数、 m は3～1000の整数、 t は3～1000の整数を表すが、 n は含まれていなくてもよい。 n 、 m 、 t の並びは任意でよいが、 n が含まれる場合は、 n 及び m は隣接する。)

[11] 前記 n が含まれる、上記[10]に記載の多層構造体の製造方法。

[12] 無機イオンを含む溶液に上記[10]又は[11]に記載の製造方法で製造した多層構造体を浸漬する浸漬工程、

前記無機イオンが、多層構造体の m で表されるセグメントのカテコール基により還元され、 m で表されるセグメントを含むマイクロ層中に無機ナノ粒子を作製する無機ナノ粒子作製工程、

を含む、無機ナノ粒子を含む多層構造体の製造方法。

[13] カテコール基を含む親水性セグメント、

前記カテコール基を含む親水性セグメントより疎水性の置換を含む疎水性セグメント、

および、

必要に応じて含まれる、酸解離定数 pK_a が 0.5 以上、7 以下の官能基を含む親水性セグメント、

を含み、

前記酸解離定数 pK_a が 0.5 以上、7 以下の官能基を含む親水性セグメントが含まれる場合は、前記カテコール基を含む親水性セグメントに隣接する、

ブロック共重合体。

[14] 前記酸解離定数 pK_a が 0.5 以上、7 以下の官能基を含む親水性セグメントが含まれる、上記 [13] に記載のブロック共重合体。

[15] 上記 [13] 又は [14] に記載のブロック共重合体の親水性セグメント及び疎水性セグメントが、ミクロ層分離した層構造を有する、多層構造体。

[16] 前記多層構造体の厚さが 20 nm ~ 500 nm である、上記 [15] に記載の多層構造体。

[17] 前記親水性セグメントからなるミクロ層が無機ナノ粒子を含む、上記 [15] 又は [16] に記載の多層構造体。

[18] 前記親水性セグメントがカテコール基及びキノンを含む、上記 [17] に記載の多層構造体。

[19] 上記 [15] ~ [18] の何れか一つに記載の多層構造体を含む、燃料電池のセパレータ用の固体高分子膜。

[20] 上記 [19] に記載の固体高分子膜、アノード電極及びカソード電極を含む、

燃料電池。

発明の効果

[0016] 本発明のブロック共重合体は、カテコール基を含む親水性セグメントと疎水性セグメントを有することからミクロ層分離した多層構造体を作製し、更にカテコール基で無機イオンを還元することで無機ナノ粒子を含む固体高分子膜を作製できる。そして、ブロック共重合体は、弱酸性～中性領域の側鎖を有することから、中性溶媒雰囲気で使用でき、且つ無機ナノ粒子を含んだ固体高分子膜を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、実施例1で合成したブロック共重合体のNMR測定結果を示している。

[図2]図2は、実施例2で合成したトリブロック共重合体のGPCチャートを示している。

[図3]図3は、実施例2で合成したトリブロック共重合体の脱保護前のNMR測定結果を示している。

[図4]図4は、実施例2で合成したトリブロック共重合体の脱保護後のNMR測定結果を示している。

[図5]図5は、図面代用写真で、実施例3で作製した多層構造体のTEM写真である。

[図6]図6は、図面代用写真で、実施例4で作製した無機ナノ粒子を含む多層構造体のTEM写真である。

[図7]図7は、実施例3（Agナノ粒子無）及び実施例4（Agナノ粒子有）で作製した多層構造体の吸収波長をUV-Visを用いて測定した結果を表すグラフである。

[図8]図8は、実施例4で作製したAgナノ粒子を含む多層構造体を赤外分光装置で測定した結果を示しており、図8（A）は乾燥状態のAgナノ粒子を含む多層構造体の赤外吸収スペクトル、図8（B）は湿潤状態のAgナノ粒子を含む多層構造体の赤外吸収スペクトル、図8（C）は各分子が帰属する波長を表す。

[図9]図9は、図面代用写真で、実施例5で使用した実験装置の写真である。

[図10]図10(a)は、実施例5において、厚さ500nmの多層構造体を用いた際の湿度とプロトン伝導性の関係を表すグラフ、図10(b)は多層構造体の厚さとプロトン伝導性の関係を表すグラフである。

[図11]図11は、図面代用写真で、図11(A)は、実施例5に於いて、電極に通電する前のAgナノ粒子を含む多層構造体のTEM写真、図11(B)は、通電後のAgナノ粒子を含む多層構造体のTEM写真である。

[図12]図12は、図面代用写真で、実施例6において、スピコートで作製したフィルムを、硝酸銀水溶液に浸漬した後のサンプルのTEM写真である。

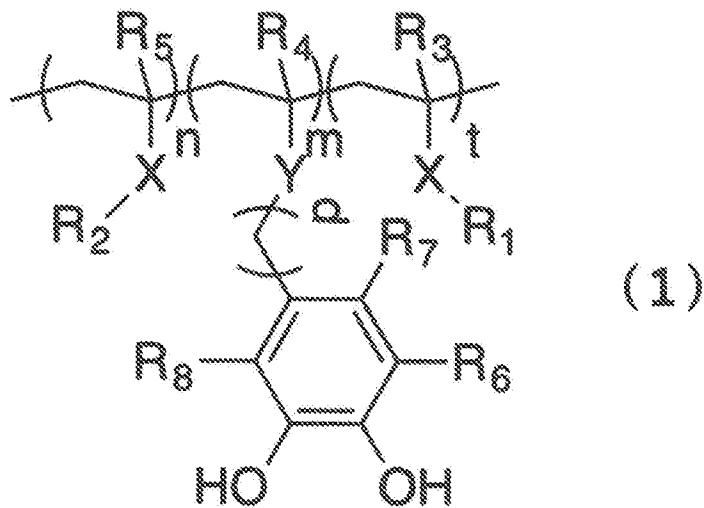
発明を実施するための形態

[0018] 以下に、本発明のブロック共重合体、多層構造体、固体高分子膜、燃料電池、多層構造体の製造方法、及び無機ナノ粒子を含む多層構造体の製造方法についてさらに具体的に説明する。

[0019] 本発明のブロック共重合体は、カテコール基を含む親水性セグメント、前記カテコール基を含む親水性セグメントより疎水性の置換を含む疎水性セグメント、および、必要に応じて含まれる酸解離定数 pK_a が0.5以上、7以下の官能基を含む親水性セグメント、を含み、例えば、下記式(1)で表される。

[0020]

[化4]



[0021] 前記式(1)で表されるブロック共重合体中、 R_1 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。ブロック共重合体中、 R_1 を含むtセグメントは、疎水性セグメントとして機能する。したがって、 R_1 は、後述する親水性セグメント(mセグメント及びnセグメント)のカテコール基及び R_2 と比較して、相対的に疎水性であればよいが、好ましくは、 R_1 の炭素数は3以上である。

[0022] 炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、2-プロピル、n-ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、tert-ブチル、n-ペンチル、1-メチルブチル、1-エチルプロピル、tert-ペンチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2,2-ジメチルプロピル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、1-エチルブチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、2-メチルペンタン-3-イル、3,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デ

シル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、イコシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル又はシクロヘキシル等が挙げられる。前記したアルキル基の中では、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基が好ましい。

[0023] 炭素数 6 ～ 20 のアリール基の具体例としては、フェニル、インデニル、ペンタレニル、ナフチル、アズレニル、フルオレニル、フェナントレニル、アントラセニル、アセナフチレニル、ビフェニレニル、ナфтаセニル又はピレニル等が挙げられる。

[0024] 炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基の具体例としては、ベンジル、フェネチル、1-フェニルプロピル、2-フェニルプロピル、3-フェニルプロピル、1-フェニルブチル、2-フェニルブチル、3-フェニルブチル、4-フェニルブチル、1-フェニルペンチルブチル、2-フェニルペンチルブチル、3-フェニルペンチルブチル、4-フェニルペンチルブチル、5-フェニルペンチルブチル、1-フェニルヘキシルブチル、2-フェニルヘキシルブチル、3-フェニルヘキシルブチル、4-フェニルヘキシルブチル、5-フェニルヘキシルブチル、6-フェニルヘキシルブチル、1-フェニルヘプチル、1-フェニルオクチル、1-フェニルノニル、1-フェニルデシル、1-フェニルウンデシル、1-フェニルドデシル、1-フェニルトリデシル又は1-フェニルテトラデシル等が挙げられる。

[0025] R_2 は、酸解離定数（以下、「 pK_a 」と記載する場合がある。）が0.5以上、7以下、好ましくは4以下の官能基を有する基を表す。後述するとおり、 R_2 を含む n セグメントは必須ではないが、式（1）で表される共重合体から作製した固体高分子膜を燃料電池に用いた場合、弱酸性を付与することができる。 pK_a が0.5より小さいと酸性度が強すぎ、不安定と成るため好ましくない。また、 pK_a が7より大きいとプロトンの解離が抑制される上、カテコール基がキノン化する可能性があるため好ましくない。

[0026] 上記 pK_a を満たす官能基としては、 $-OH$ （ヒドロキシル基）、 $-CO$

OH（カルボキシル基）、—SH（チオール基）、—H₂PO₄（リン酸基）、—SO₃H（スルホン酸基）等が挙げられる。R₂としては、上記官能基、あるいは、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基の水素の少なくとも1以上が上記官能基で置換された基が挙げられる。炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基の具体例は、R₁と同様である。なお、ブロック共重合体のnセグメントの全てのR₂が上記pKaを満たす官能基を有する基である必要はなく、後述するとおり、一部は保護基が残っていてもよいし、未置換であってもよい。

[0027] R₃、R₄及びR₅は、それぞれ、H又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基を表す。好ましくはH又は炭素数1～5のアルキル基であり、より好ましくはH又は炭素数3以下の直鎖状アルキル基であり、更に好ましくはH又はCH₃である。

[0028] R₆、R₇及びR₈は、それぞれ、水素、水酸基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボニル基を表す。

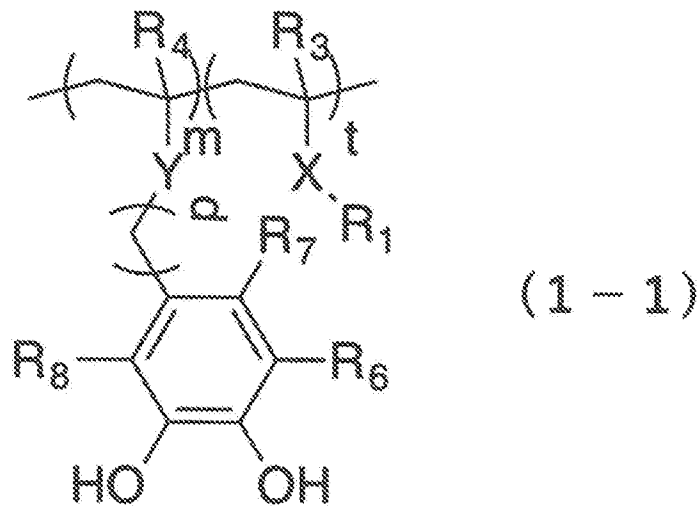
[0029] Xは、アミド又はエステルを表すが、含まれていなくてもよい。Yは、アミド又はエステルを表すが、含まれていなくてもよい。

[0030] pは0又は1～10の整数を表し、好ましくは0又は1～5の整数であり、より好ましくは0又は1～3の整数であり、さらに好ましくは2である。

[0031] nは3～1000の整数、mは3～1000の整数、tは3～1000の整数を表すが、nは含まれていなくてもよい。n、m、tの並びは任意でよいが、nが含まれる場合、ミクロ層分離した多層構造体を作製するためには、親水性のn及びmセグメントは隣接する必要がある。つまり、本発明のブロック共重合体は、重合する順に、t—mブロック共重合体、m—tブロック共重合体、t—m—nブロック共重合体、t—n—mブロック共重合体、n—m—tブロック共重合体、m—n—tブロック共重合体が挙げられる。なお、親水性のn及びmセグメントが隣接していれば、ブロック共重合体は

上記のジブロック共重合体、トリブロック共重合体に限定されず、 $t-n-m$ ブロック共重合体等の多元共重合体であってもよい。 n が0の場合は、ブロック共重合体は以下の式で表すことができる。

[0032] [化5]



[0033] 本発明の多層構造体は、有機溶媒に溶解したブロック共重合体溶液をキャストして乾燥することで、ブロック共重合体の m 及び n で表される親水性セグメント及び t で表される疎水性セグメントが、ミクロ層分離することで作製できる。多層構造体を燃料電池のセパレータ用の固体高分子膜として使用する場合、固体高分子膜中において、プロトンを実アノード電極方向からカソード電極方向に伝導する必要がある。したがって、多層構造体を構成する個々の層は連続していることが望ましい。多層構造体の層構造については個々の層が連続していれば特に制限はなく、例えば、ラメラ構造（親水性層と疎水性層が交互に積層）、ヘキサゴナル構造（親水性の筒状体の層の周囲を疎水性の層が覆う、又は、疎水性の筒状体の層の周囲を親水性の層が覆う）、共連続構造（親水性の層が3方向に無限に連結し周囲を疎水性の層が覆う、又は、疎水性の層が3方向に無限に連結し周囲を親水性の層が覆う）等が挙げられる。

[0034] 上記のような個々の層が連続した多層構造体を作製するためには、 $m+n$

$m+n+t=0.2\sim 0.8$ とすることが好ましく、 $0.25\sim 0.6$ がより好ましい。 $m+n/m+n+t$ が 0.2 より小さくなると、有機溶媒中で親水性セグメントが内側で玉状となり、疎水性セグメントが外側に向く逆ミセル構造となることから連続した多層構造体を作製し難くなる。また、 $m+n/m+n+t$ が 0.8 より大きいと、上記とは逆に、有機溶媒中で疎水性セグメントが内側で玉状となり、親水性セグメントが外側に向くミセル構造となることから連続した多層構造体を作製し難くなる。 $m+n/m+n+t$ を 0.2 以上にすると、先ず、親水性の筒状体の層の周囲を疎水性の層が覆うヘキサゴナル構造となる。そして、親水性セグメントの割合を増加するにしたがって、親水性の層が3方向に連結した共連続構造、ラメラ構造となり、更に親水性セグメントの割合を増加すると、疎水性の層が3方向に連結した共連続構造、疎水性の筒状体の層の周囲を親水性の層が覆うヘキサゴナル構造となる。

[0035] m が3より小さいと、無機イオンを還元するカテコール基が少なくなり、無機ナノ粒子が得られ難くなるので好ましくない。 m セグメントを長くすることで、得られる無機ナノ粒子のサイズも大きくなることから、例えば、 m を5以上、10以上、15以上にする等、所望とする無機ナノ粒子のサイズとなるように適宜調整すればよい。一方、 m が1000より大きくなると、分子間の相互作用が強くなるので架橋体が形成される可能性があり、その結果有機溶媒に対するブロック共重合体の溶解性が悪くなるので好ましくない。溶解度及び所望の無機ナノ粒子のサイズを考慮し、例えば、 m を800以下、500以下としてもよい。 n 及 t は、3～1000の範囲内で、 m のサイズに応じて、 $m+n/m+n+t=0.2\sim 0.8$ となるように適宜選択すればよい。

[0036] 上記式(1)で表されるブロック共重合体は、 m 、 n 、及び t セグメントを含むように合成できれば特に制限はなく、公知の合成方法を用いて合成すればよい。例えば、下記式(2)で表される付加解裂型連鎖移動反応(Reversible Addition-Fragmentation Ch

a i n T r a n s f e r : R A F T 法) に用いられる化合物 (以下、「R A F T 剤」と記載することがある。) を含む有機溶媒下で、

(a) 下記式 (3) で表されるラジカル重合可能な疎水性ビニル系モノマー (t セグメント) をリビングラジカル重合させる工程、

(b) 下記式 (4) で表されるラジカル重合可能な親水性ビニル系モノマー (m セグメント) をリビングラジカル重合させる工程、

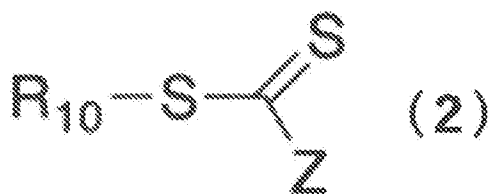
(c) 下記式 (5) で表されるラジカル重合可能なビニル系モノマー (n セグメント) をリビングラジカル重合させる工程、

(d) 得られたリビングポリマーの R_{12} 及び R_{13} を脱保護し、ヒドロキシ基を形成する工程、

により製造することができる。なお、上記のとおり、n, m, t の並びは任意でよいが、n が含まれる場合は、n 及び m は隣接する。したがって、上記

(a) ~ (c) に記載された工程の順番は、適宜変更してもよい。

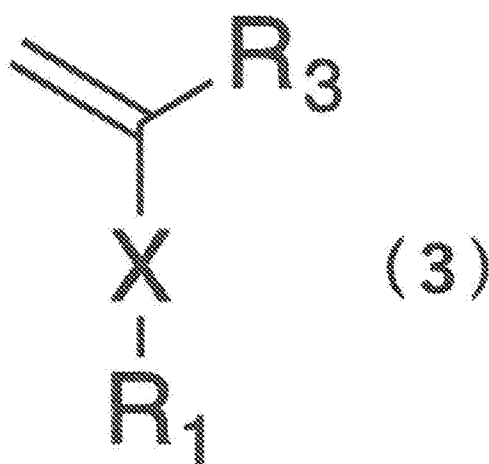
[0037] [化6]



[0038] 式 (2) 中、 R_{10} は、炭素数 1 ~ 18 の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 18 の 1 価の芳香族炭化水素基または炭素原子と N、S、O、Se、Te から選択される異項原子との合計数 3 ~ 18 の 1 価の複素環式基を示す。前記 R_{10} の炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 18 の 1 価の芳香族炭化水素基、合計数 3 ~ 18 の 1 価の複素環式基の水素は、それぞれ、カルボキシル基、ヒドロキシル基、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基に置換されてもよい。Z は水素原子、塩素原子、カルボキシル基、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基、炭素原子と N、S、O、Se、Te から選択される異項原子との合計原子数 3

～20の1価の複素環式基、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SR}_{11}$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{11})_2$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}_{11}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_{11}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R}_{11})_2$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}_{11})_2$ 、または $-\text{P}(=\text{O})(\text{R}_{11})_2$ を示す。上記 R_{11} は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数6～20の1価芳香族炭化水素基、炭素原子と異項原子との合計数3～20の1価の複素環式基、 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{SR}'$ 、 $-\text{N}(\text{R}')_2$ または重合体鎖を有する1価の基を示す。各 R' は炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数6～18の1価の芳香族炭化水素基または炭素原子とN、S、O、Se、Teから選択される異項原子との合計原子数3～18の1価の複素環式基を示す。上記Zの炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素、合計原子数3～20の1価の複素環式基、カルボキシル基、 R_{11} の水素は、それぞれ、カルボキシル基、ヒドロキシル基、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基に置換されてもよい。

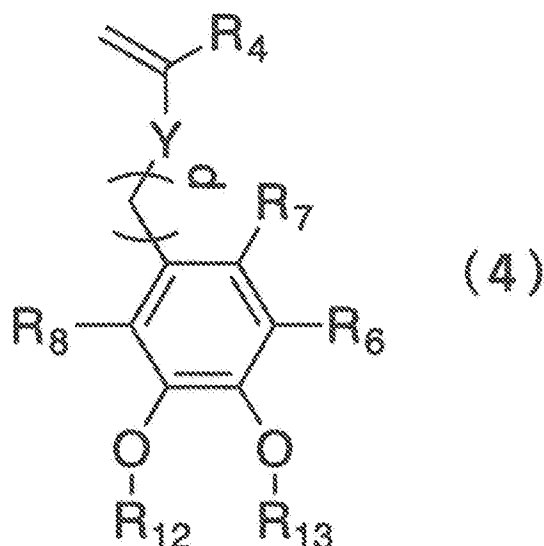
[0039] [化7]



[0040] 式(3)中、 R_1 、 R_3 、及びXは、式(1)の R_1 、 R_3 、及びXと同じである。

[0041]

[化8]

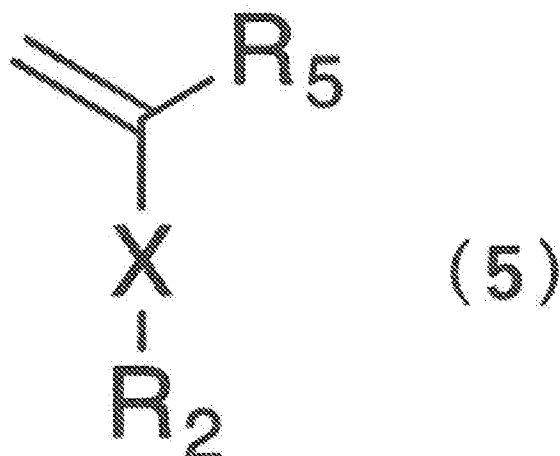


[0042] 式(4)中、R₄、R₆、R₇、R₈、p及びYは、式(1)のR₄、R₆、R₇、R₈、p及びYと同じである。R₁₂及びR₁₃は、ヒドロキシ基の保護基を表す。

[0043] 保護基としては、ヒドロキシ基を保護し、脱保護できるものであれば特に制限はなく、例えば、炭素数2～15のアシル型保護基、炭素数1～15のエーテル型保護基、炭素数3～15のアセタール型保護基、炭素数3～15のシリルエーテル型保護基、炭素数7～15のアラルキル型保護基、または炭素数3～15のアリル型保護基などが挙げられる。アシル型の保護基としては、アセチル基、ビバロイル基、ベンゾイル基等が挙げられ、エーテル型保護基としては、メチル基、ベンジル基、p-メトキシベンジル基、tert-ブチル基等が挙げられ、アセタール型保護基としては、メトキシメチル、2-テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基等が挙げられ、シリルエーテル型保護基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基等が挙げられる。R₁₂及びR₁₃は、同じ保護基であっても異なってもよい。なお、上記(d)得られたリビングポリマーのR₁₂及びR₁₃を脱保護し、ヒドロキシ基を形成する工程において、一部の保護基は脱保護せずに、残留する場合もある。したがって、本発明に於いて、式(1)で表されるブロック共重合体のカテコール基には、保護基で保護されている

カテコール基も含む。

[0044] [化9]



[0045] 式(5)中、 R_2 、 R_5 、及びXは、式(1)の R_2 、 R_5 、及びXと同じである。なお、 R_2 の官能基は保護基で保護されたものであってもよい。保護基は、上記 R_{12} 及び R_{13} と同じ保護基が挙げられる。

[0046] 上記式(2)で表わされるRAFT剤としては、2-シアノー-2-ベンゾジチオエート、4-シアノー-4-(フェニルカルボノチオイルチオ)ペンタン酸、2-シアノー-2-プロピルドデシルトリチオカルボネート、4-シアノー-4-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]ペンタン酸、2-(ドデシルチオカルボノチオイルチオ)-2-メチルプロピオン酸、シアノメチルドデシルトリチオカルボネート、シアノメチルメチル(フェニル)カルバモジチオエート、ビス(チオベンゾイル)ジスルフィド、ビス(ドデシルスルファニルチオカルボニル)ジスルフィド、クミルジチオベンゾエート、[1-(O-エチルザンチル)エチル]ベンゼン、2-フェニル-2-プロピルベンゾジチオエート、ベンジルベンゾジチオエート等のジチオエステル化合物が挙げられる。

[0047] 上記式(3)で表されるモノマーは、疎水性ビニル系モノマーであり、Xがアミド又はエステルで R_1 が炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基の場合、メチル(メタ)アクリルアミド、エチル(メタ)アクリ

ルアミド、*n*-プロピル（メタ）アクリルアミド、2-プロピル（メタ）アクリルアミド、*n*-ブチル（メタ）アクリルアミド、1-メチルプロピル（メタ）アクリルアミド、2-メチルプロピル（メタ）アクリルアミド、*tert*-ブチル（メタ）アクリルアミド、*n*-ペンチル（メタ）アクリルアミド、1-メチルブチル（メタ）アクリルアミド、1-エチルプロピル（メタ）アクリルアミド、*tert*-ペンチル（メタ）アクリルアミド、2-メチルブチル（メタ）アクリルアミド、3-メチルブチル（メタ）アクリルアミド、2, 2-ジメチルプロピル（メタ）アクリルアミド、*n*-ヘキシル（メタ）アクリルアミド、1-メチルペンチル（メタ）アクリルアミド、1-エチルブチル（メタ）アクリルアミド、2-メチルペンチル（メタ）アクリルアミド、3-メチルペンチル（メタ）アクリルアミド、4-メチルペンチル（メタ）アクリルアミド、2-メチルペンタン-3-イル（メタ）アクリルアミド、3, 3-ジメチルブチル（メタ）アクリルアミド、2, 2-ジメチルブチル（メタ）アクリルアミド、1, 1-ジメチルブチル（メタ）アクリルアミド、1, 2-ジメチルブチル（メタ）アクリルアミド、1, 3-ジメチルブチル（メタ）アクリルアミド、2, 3-ジメチルブチル（メタ）アクリルアミド、1-エチルブチル（メタ）アクリルアミド、2-エチルブチル（メタ）アクリルアミド、ヘプチル（メタ）アクリルアミド、オクチル（メタ）アクリルアミド、ノニル（メタ）アクリルアミド、デシル（メタ）アクリルアミド、ウンデシル（メタ）アクリルアミド、ドデシル（メタ）アクリルアミド、トリデシル（メタ）アクリルアミド、テトラデシル（メタ）アクリルアミド、ペンタデシル（メタ）アクリルアミド、ヘキサデシル（メタ）アクリルアミド、ヘプタデシル（メタ）アクリルアミド、オクタデシル（メタ）アクリルアミド、ノナデシル（メタ）アクリルアミド、イコシル（メタ）アクリルアミド、シクロプロピル（メタ）アクリルアミド、シクロブチル（メタ）アクリルアミド、シクロペンチル（メタ）アクリルアミド、シクロヘキシル（メタ）アクリルアミド等のアルキル（メタ）アクリルアミド類、及びメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロ

ピル（メタ）アクリレート、2-プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、1-メチルプロピル（メタ）アクリレート、2-メチルプロピル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、n-ペンチル（メタ）アクリレート、1-メチルブチル（メタ）アクリレート、1-エチルプロピル（メタ）アクリレート、tert-ペンチル（メタ）アクリレート、2-メチルブチル（メタ）アクリレート、3-メチルブチル（メタ）アクリレート、2, 2-ジメチルプロピル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、1-メチルペンチル（メタ）アクリレート、1-エチルブチル（メタ）アクリレート、2-メチルペンチル（メタ）アクリレート、3-メチルペンチル（メタ）アクリレート、4-メチルペンチル（メタ）アクリレート、2-メチルペンタン-3-イル（メタ）アクリレート、3, 3-ジメチルブチル（メタ）アクリレート、2, 2-ジメチルブチル（メタ）アクリレート、1, 1-ジメチルブチル（メタ）アクリレート、1, 2-ジメチルブチル（メタ）アクリレート、1, 3-ジメチルブチル（メタ）アクリレート、2, 3-ジメチルブチル（メタ）アクリレート、1-エチルブチル（メタ）アクリレート、2-エチルブチル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート類が挙げられる。

[0048] Xがアミド又はエステルでR₁が炭素数6～20のアリール基の場合、フェニル（メタ）アクリルアミド、インデニル（メタ）アクリルアミド、ペンタレニル（メタ）アクリルアミド、ナフチル（メタ）アクリルアミド、アズレニル（メタ）アクリルアミド、フルオレニル（メタ）アクリルアミド等のアリール（メタ）アクリレート類が挙げられる。

[0049] また、Xがアミド又はエステルでR₁が炭素数7～20のアラルキル基の場合、ベンジル（メタ）アクリルアミド等のアラルキル（メタ）アクリルアミド類、及びベンジル（メタ）アクリレート、等のアラルキル（メタ）アクリレート類が挙げられる。

[0050] 一方、上記式（3）でXが含まれないモノマーとしては、R₁が炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基の場合、プロピレン、2-メチ

ルー 1-プロピレン、1-ブテン、2-メチルー 1-ブテン、3-メチルー 1-ブテン、3, 3-ジメチルー 1-ブテン、3-メチルー 2-エチルー 1-ブテン、2, 3-ジメチルー 1-ブテン、2-tert-ブチル-3, 3-ジメチルー 1-ブテン、シクロプロピレン、シクロブテン、シクロペンテン又はシクロヘキセン等が挙げられる。

[0051] 上記式(3)でXが含まれないモノマーとしては、 R_1 が炭素数6~20のアリール基の場合、ビニルベンゼン(スチレン)、等のビニルアリール類が挙げられる。

[0052] 上記式(3)でXが含まれないモノマーとしては、 R_1 が炭素数7~20のアラルキル基の場合、3-フェニルー 1-プロピレン、2-フェニルー 1-プロピレン、4-フェニルー 1-ブテン、3-フェニルー 1-ブテン、2-フェニルー 1-ブテン、5-フェニルー 1-ペンテン、4-フェニルー 1-ペンテン、3-フェニルー 1-ペンテン、2-フェニルー 1-ペンテン、6-フェニルー 1-ヘキセン、5-フェニルー 1-ヘキセン、4-フェニルー 1-ヘキセン、3-フェニルー 1-ヘキセン、2-フェニルー 1-ヘキセン、7-フェニルー 1-ヘプテン、6-フェニルー 1-ヘプテン、5-フェニルー 1-ヘプテン、4-フェニルー 1-ヘプテン、3-フェニルー 1-ヘプテン、2-フェニルー 1-ヘプテン、8-フェニルー 1-オクテン、7-フェニルー 1-オクテン、6-フェニルー 1-オクテン、5-フェニルー 1-オクテン、4-フェニルー 1-オクテン、3-フェニルー 1-オクテン、2-フェニルー 1-オクテン、9-フェニルー 1-ノネン、8-フェニルー 1-ノネン、7-フェニルー 1-ノネン、6-フェニルー 1-ノネン、5-フェニルー 1-ノネン、4-フェニルー 1-ノネン、3-フェニルー 1-ノネン、2-フェニルー 1-ノネン、10-フェニルー 1-デセン、9-フェニルー 1-デセン、8-フェニルー 1-デセン、7-フェニルー 1-デセン、6-フェニルー 1-デセン、5-フェニルー 1-デセン、4-フェニルー 1-デセン、3-フェニルー 1-デセン、2-フェニルー 1-デセン、11-フェニルー 1-ウンデセン、10-フェニルー 1-ウンデセン、9-フェニ

ルー 1-ウンデセン、8-フェニル-1-ウンデセン、7-フェニル-1-ウンデセン、6-フェニル-1-ウンデセン、5-フェニル-1-ウンデセン、4-フェニル-1-ウンデセン、3-フェニル-1-ウンデセン、2-フェニル-1-ウンデセン、12-フェニル-1-ドデセン、11-フェニル-1-ドデセン、10-フェニル-1-ドデセン、9-フェニル-1-ドデセン、8-フェニル-1-ドデセン、7-フェニル-1-ドデセン、6-フェニル-1-ドデセン、5-フェニル-1-ドデセン、4-フェニル-1-ドデセン、3-フェニル-1-ドデセン、2-フェニル-1-ドデセン、13-フェニル-1-トリデセン、12-フェニル-1-トリデセン、11-フェニル-1-トリデセン、10-フェニル-1-トリデセン、9-フェニル-1-トリデセン、8-フェニル-1-トリデセン、7-フェニル-1-トリデセン、6-フェニル-1-トリデセン、5-フェニル-1-トリデセン、4-フェニル-1-トリデセン、3-フェニル-1-トリデセン、2-フェニル-1-トリデセン、14-フェニル-1-テトラデセン、13-フェニル-1-テトラデセン、12-フェニル-1-テトラデセン、11-フェニル-1-テトラデセン、10-フェニル-1-テトラデセン、9-フェニル-1-テトラデセン、8-フェニル-1-テトラデセン、7-フェニル-1-テトラデセン、6-フェニル-1-テトラデセン、5-フェニル-1-テトラデセン、4-フェニル-1-テトラデセン、3-フェニル-1-テトラデセン、2-フェニル-1-テトラデセン等が挙げられる。また、これらモノマーにその他の有機モノマーをあわせて用いてもよい。

[0053] 上記式(4)で表されるモノマーとしては、 R_6 、 R_7 、及び R_8 が水素の場合、例えば、以下に例示するカテコール基を含むモノマーを、前記保護基で保護したモノマーが挙げられる。保護基による保護化は、各々の保護基を公知の方法で保護すればよい。

[0054] Yがアミドの場合、N-[2-(3,4-ジヒドロキシフェニル)メチル](メタ)アクリルアミド、N-[2-(3,4-ジヒドロキシフェニル)エチル](メタ)アクリルアミド(ドーパミン(メタ)アクリルアミド)、

N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）プロピル〕（メタ）アクリルアミド、N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）ブチル〕（メタ）アクリルアミド、N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）ペンチル〕（メタ）アクリルアミド、N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）ヘキシル〕（メタ）アクリルアミド、N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）ヘプチル〕（メタ）アクリルアミド、N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）オクチル〕（メタ）アクリルアミド、N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）ノニル〕（メタ）アクリルアミド、N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）デシル〕（メタ）アクリルアミドが挙げられる。

[0055] また、Yがエステルの場合、N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）メチル〕（メタ）アクリレート、N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）エチル〕（メタ）アクリレート（ドーパミン（メタ）アクリレート）、N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）プロピル〕（メタ）アクリレート、N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）ブチル〕（メタ）アクリレート、N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）ペンチル〕（メタ）アクリレート、N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）ヘキシル〕（メタ）アクリレート、N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）ヘプチル〕（メタ）アクリレート、N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）オクチル〕（メタ）アクリレート、N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）ノニル〕（メタ）アクリレート、N-〔2-（3，4-ジヒドロキシフェニル）デシル〕（メタ）アクリレート、が挙げられる。

[0056] Yが含まれない場合は、3，4-ジヒドロキシスチレン、3-（3，4-ジヒドロキシフェニル）-1-プロペン、4-（3，4-ジヒドロキシフェニル）-1-ブテン、5-（3，4-ジヒドロキシフェニル）-1-ペンテン、6-（3，4-ジヒドロキシフェニル）-1-ヘキセン、7-（3，4-ジヒドロキシフェニル）-1-ヘプテン、8-（3，4-ジヒドロキシフェニル）-1-オクテン、9-（3，4-ジヒドロキシフェニル）-1-ノ

ネン、10-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-1-デセン、3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-メチル-1-プロペン、4-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-メチル-1-ブテン、5-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-メチル-1-ペンテン、6-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-メチル-1-ヘキセン、7-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-メチル-1-ヘプテン、8-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-メチル-1-オクテン、9-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-メチル-1-ノネン、10-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-2-メチル-1-デセン等が挙げられる。

[0057] 上記に示したモノマーは、 R_6 、 R_7 、及び R_8 が水素の場合の具体例であるが、式(4)で表されるモノマーは、 R_6 、 R_7 、及び R_8 の1つ以上に置換基を導入してもよい。すなわち、カテコール基の水素が置換基によって置換された基を側鎖に含むものであってもよい。置換基としては、水酸基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボニル基などが挙げられる。置換基を複数導入する場合は、同一の基を導入してもよいし、異なる基を導入してもよい。

[0058] 上記式(4)で表されるモノマーの具体例としては、ドーパ又はその誘導体に由来するものが、性能や製造の容易さの点で好ましく、容易に入手可能な点で、ドーパに由来するものがより好ましい。ここでいうドーパ又はその誘導体に由来するものとは、上記式(4)で表わされるもののうち、 $p=2$ で表わされるものをいい、好ましくは製造のしやすさからドーパに由来するものであり、具体的にはドーパ(3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン)から合成することができるものをいい、より好ましくはドーパミン(メタ)アクリルアミド、ドーパミン(メタ)アクリレートであり、製造のしやすさからドーパミン(メタ)アクリルアミドが更に好ましい。

[0059] 式(5)で表されるモノマーは、上記式(3)で例示したモノマーの水素を、 pK_a が0.5以上、7以下の官能基、例えば、-OH(ヒドロキシル基)、-COOH(カルボキシル基)、-SH(チオール基)、 $-H_2PO_4$ (リン酸基)、 $-SO_3H$ (スルホン酸基)等で置換したモノマーが挙げられる。

。官能基による置換は1つでもよいし、複数置換してもよい。複数置換する場合は、同一の官能基で置換してもよいし、異なる官能基で置換してもよい。あるいは、 R_2 は上記官能基であってもよい。また、官能基は保護基で保護されていてもよく、保護基で保護されているモノマーを用いた場合は、ブロック共重合体合成後に、 R_{12} 及び R_{13} と同時に脱保護をすればよい。式(5)で表されるモノマーの具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、スチレンスルホン酸トシルエステルなどが挙げられる。なお、保護基(R_{12} 及び R_{13})の脱保護過程で、脱保護剤の種類によっては官能基が酸化される事があることから、式(5)で表されるモノマーは、カルボン酸やスルホン酸を生成するメタクリル酸メチルやスチレンスルホン酸トシルエステルが好ましい。また、保護基の一部は脱保護されずに残留してもよい。

[0060] 上記式(1)で表されるブロック重合体を製造するための有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ミネラルターペンなどの脂肪族炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼンなどのエーテル類；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミドなどのアミド類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのエステル化合物またはカーボネート化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n－ブチルアルコール、t－ブチルアルコール、イソアミルアルコールなどのアルコール類；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、ペンゾトリフルオライドなどハロゲン化炭化水素類が挙げられる。

[0061] 上記式(3)乃至(5)で表されるモノマーをリビングラジカル重合(RAFT重合)させるためのラジカル重合開始剤は、モノマーをラジカル重合することができれば特に制限されず、例えば、過酸化水素、イソブチルパーオキシド、t－ブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デ

カノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなどの過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-シクロプロピルプロピオニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）などのアゾ化合物；過酸化水素-アスコルビン酸、過酸化水素-塩化第一鉄、過硫酸塩-亜硫酸水素ナトリウムなどのレドックス開始剤；などが挙げられる。ラジカル重合開始剤の使用量は、RAFT剤1モルに対して、通常、0.01～1モル、好ましくは、0.1～0.5モル程度加えればよい。

[0062] 脱保護剤は、用いた保護基に応じた脱保護剤を使用すればよく、例えば、メチル基の場合は三臭化ホウ素などの強いルイス酸；ベンジル基の場合はパラジウムを触媒とした水素添加反応又はバーチ還元；p-メトキシベンジル基の場合はベンジル基と同様な条件の他、2, 3-ジシアノ-5, 6-ジクロロ-p-ベンゾキノンや硝酸セリウムアンモニウムなどによる酸化条件；tert-ブチル基の場合はトリフルオロ酢酸や、4mol/L塩酸-酢酸エチル溶液などの強酸性条件；メトキシメチル基、2-テトラヒドロピラニル基、エトキシエチル基などのアセタール系の場合は酸性条件下水との反応；アセチル基の場合はメタノール中炭酸カリウム；ピバロイル基の場合はアセチル基よりも強い塩基性条件；ベンゾイル基の場合は強塩基条件または強いヒドリド還元条件；トリメチルシリル、トリエチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、トリイソプロピルシリル、tert-ブチルジフェニルシリルなどのシリルエーテル系の場合は酸性条件またはフッ化物イオンを作用；させることで、脱保護することができる。

[0063] 本発明のブロック共重合体のより具体的な製造方法の一例は、以下の工程のとおりである。

(e) ジオキサン等の有機溶媒に、上記式(2)で表されるRAFT剤及び上記式(3)で表される疎水性ビニル系モノマー、アゾビスイソブチロニト

リル等のラジカル重合開始剤を溶解させ液体窒素等を用いて凍結脱気を行う。次に、この溶液を50～100℃に加熱してリビングラジカル重合反応させ、反応後の溶液をヘキサン等に滴下して遠心分離により未反応モノマーを取り除き真空乾燥することで、上記式(3)のモノマーが重合したセグメントを含むポリマーを得る。

(f) 上記(e)で得られたポリマー、上記式(4)で表されるビニル系モノマー、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル重合開始剤をジオキサン等の有機溶媒に入れ凍結脱気を行う。次に、この溶液を50～100℃に加熱してリビングラジカル重合反応させ、反応後の溶液をヘキサン等に滴下して遠心分離により未反応モノマーを取り除き真空乾燥することで、上記式(3)のモノマーが重合したセグメントに隣接するように、上記式(4)のモノマーが重合したセグメントを含むポリマーを得る。

(g) 上記(f)で得られたポリマー、上記式(5)で表されるビニル系モノマー、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル重合開始剤をジオキサン等の有機溶媒に入れ凍結脱気を行う。次に、この溶液を50～100℃に加熱してリビングラジカル重合反応させ、反応後の溶液をヘキサン等に滴下して遠心分離により未反応モノマーを取り除き真空乾燥することで、上記式(4)のモノマーが重合したセグメントに隣接するように、上記式(4)のモノマーが重合したセグメントを含む、本発明のブロック共重合体のカテコール基が保護基で保護されている前駆ブロック共重合体を得られる。

[0064] 上記式(3)～(5)で表されるモノマーが重合した各セグメントの長さは、有機溶媒中に添加するモノマーの量及び反応時間を調整することで制御することができる。

[0065] 上記のブロック共重合体は、上記式(3)で表されるモノマーが重合したセグメント、上記式(4)で表されるモノマーが重合したセグメント、上記式(5)で表されるモノマーが重合したセグメントの順に合成したブロック共重合体であるが、上記(e)～(g)の工程を入れ替えることで、セグメントの順番を入れ替えることが可能である。

[0066] そして、上記（e）～（g）工程の後に、

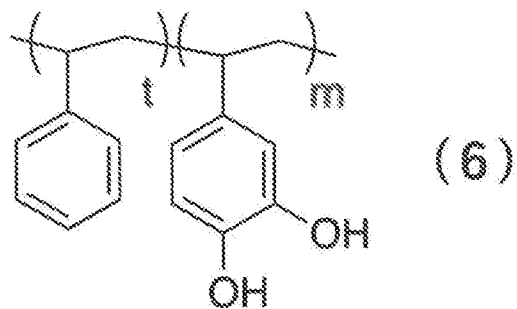
（h）得られたブロック共重合体を、ジクロロメタン等の有機溶剤に溶解し、使用した保護基に応じた試薬を用いて R_{12} 及び R_{13} を脱保護してヒドロキシ基を形成する、

ことで、本発明のブロック共重合体を得ることができる。

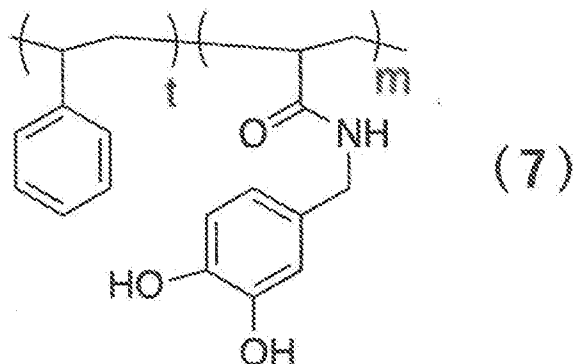
[0067] なお、リビングラジカル重合（RAFT重合）は、式（3）、（4）、（5）で表されるモノマーから式（1）で表されるブロック共重合体を作製する方法の一例であって、ブロック共重合体を合成できれば他の方法であってもよい。例えば、アニオン重合や原子移動ラジカル重合等が挙げられる。

[0068] 上記の方法により得られるブロック共重合体としては、例えば、以下に示すブロック共重合体が挙げられる。なお、以下のブロック共重合体の m セグメントは全てカテコール基を含む例を示しているが、上記のとおり、 H の一部が脱保護されずに保護基が残っていてもよい。また、 n セグメントの官能基の一部も、保護基が残っていてもよい。

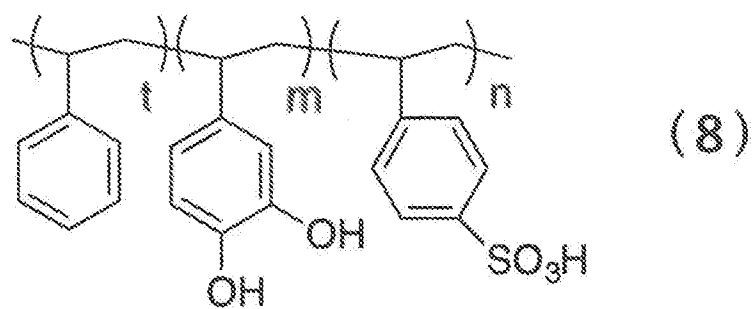
[0069] [化10]



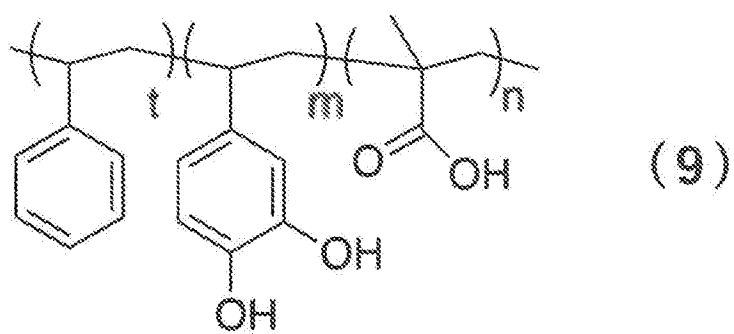
[0070] [化11]



[0071] [化12]

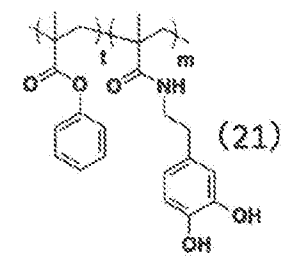
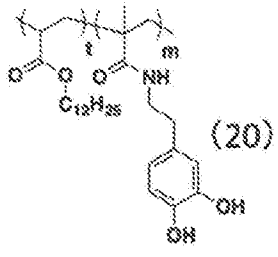
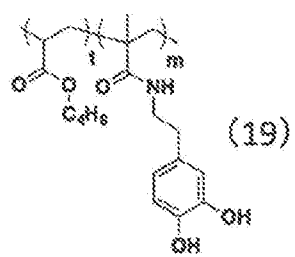
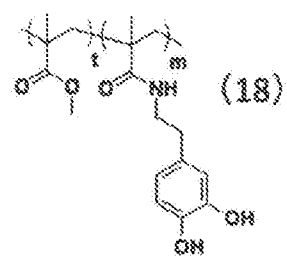
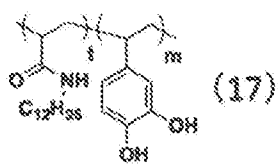
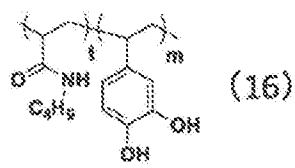
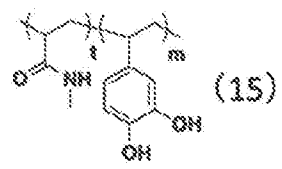
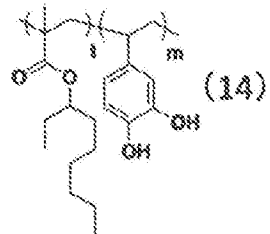
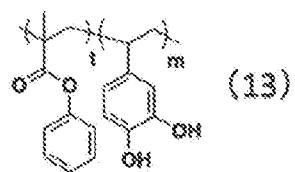
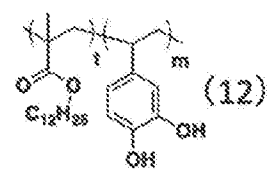
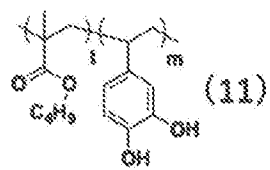
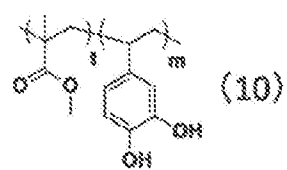


[0072] [化13]



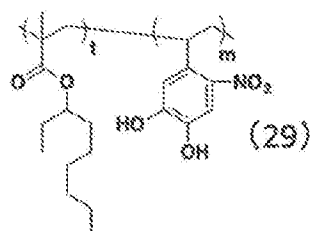
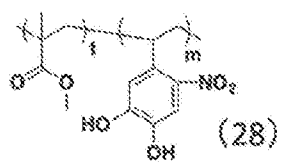
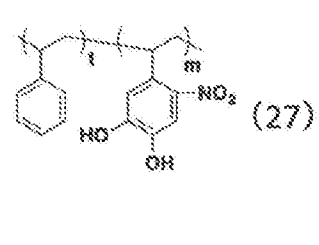
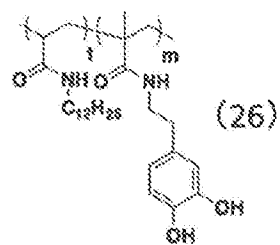
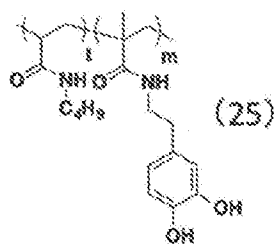
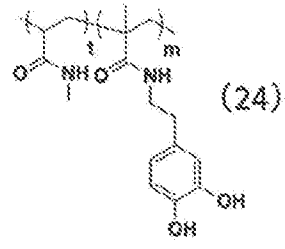
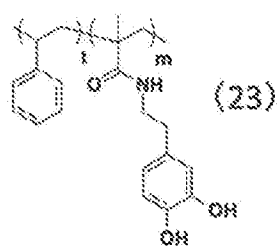
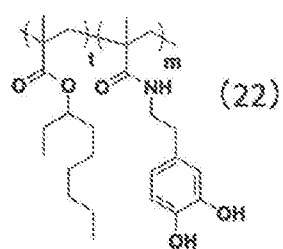
[0073]

[化14]



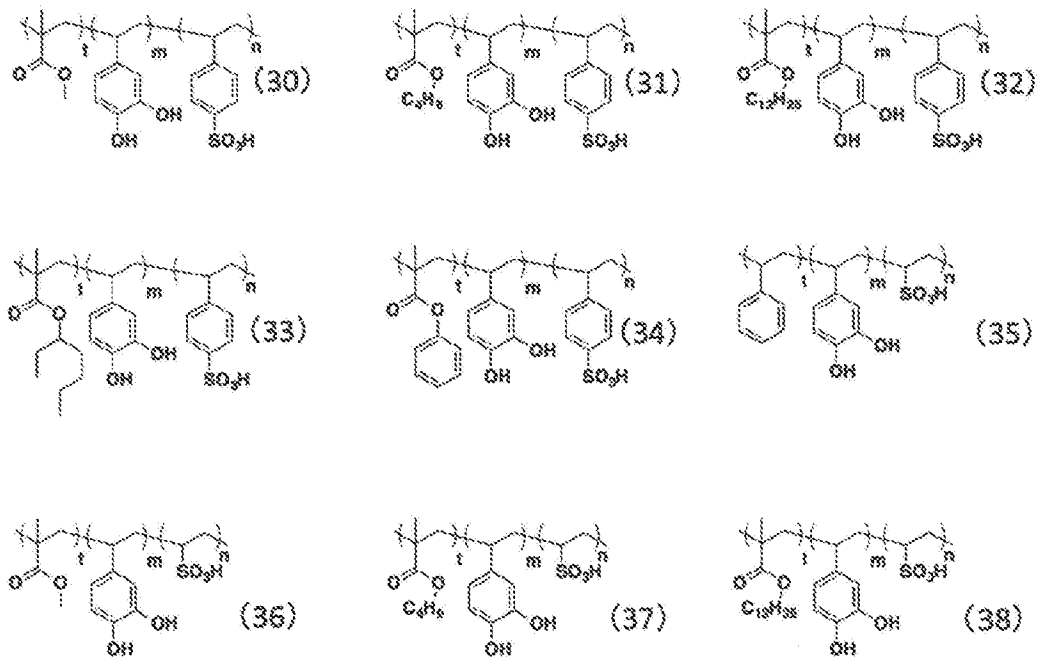
[0074]

[化15]

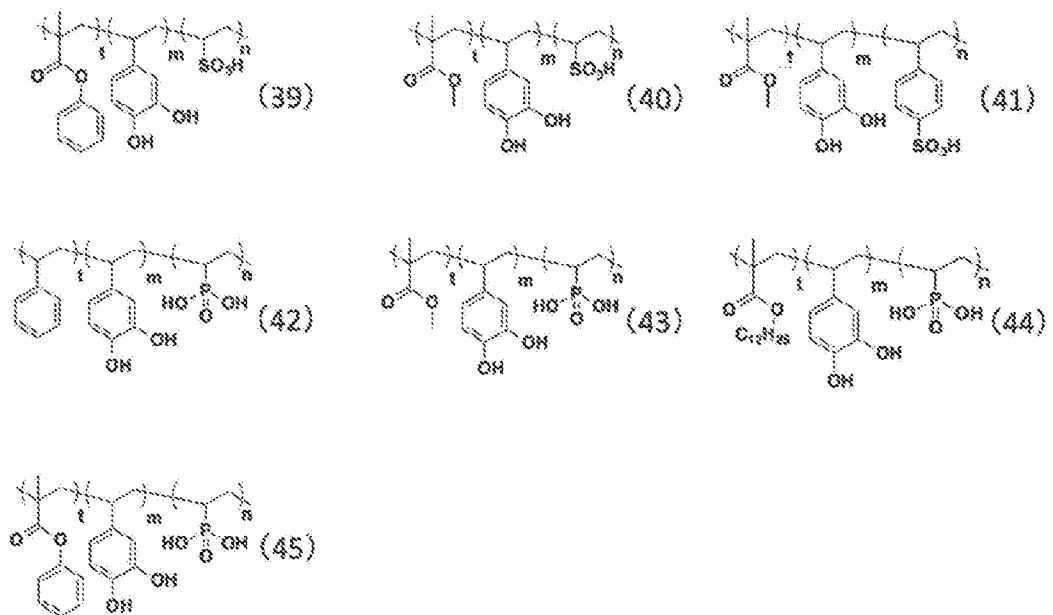


[0075]

[化16]



[0076] [化17]



[0077] 本発明の多層構造体の製造方法は、以下の工程を含んでいる。

(i) 作製したブロック共重合体を有機溶媒に溶解してブロック共重合体溶液を作製する工程

(j) 前記ブロック共重合体溶液をキャストするキャスト工程

(k) キャストされた前記ブロック共重合体溶液の溶媒を蒸発させることで、前記ブロック共重合体のm及びnで表される親水性セグメント及びtで表される疎水性セグメントが、ミクロ層分離した多層構造体を作製する多層構造体作製工程

[0078] 上記(i)工程で用いる有機溶媒は、ブロック共重合体を溶解できるものであれば特に制限はない。例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ミネラルターペンなどの脂肪族炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼンなどのエーテル類；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのエステル化合物またはカーボネート化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、イソアミルアルコールなどのアルコール類；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、ベンゾトリフルオライドなどハロゲン化炭化水素類が挙げられる。

[0079] 上記(j)キャスト工程は、所期の多層構造体の形状を作製できる型を用いればよく、薄膜上の多層構造体を作製する場合は、平板にキャストすればよい。また、膜厚は、キャストする量を変えることで調整できる。ポリビニルアルコールなど、ポリマーを溶かさない溶媒で溶解する犠牲層を基板上に形成し、その上に薄膜を形成しても良い。

[0080] 上記(k)多層構造体作製工程では、溶媒は常温常圧で風乾、あるいは真空乾燥等により蒸発させればよい。

[0081] 本発明の無機ナノ粒子を含む多層構造体の製造方法は、以下の工程を含んでいる。

(l) 無機イオンを含む溶液に上記 (k) で作製した多層構造体を浸漬する浸漬工程

(m) 無機イオンが、多層構造体の m で表されるセグメントのカテコール基により還元され、m で表されるセグメントを含むミクロ層中に無機ナノ粒子を作製する無機ナノ粒子作製工程

[0082] なお、本発明において、「無機ナノ粒子」とは、無機イオンがカテコールのヒドロキシ基から電子を供与されることで還元されて粒子化したものを意味する。本発明における「無機ナノ粒子」の粒径は、無機物質の種類に応じて変わるが、各無機物の原子サイズ～約 100 nm 程度（カテコールセグメントの長さ b が 1000 の場合）である。また、本発明における「無機塩」とは、水、ブロック共重合体を溶解しない極性有機溶媒、イオン性液体に添加することで無機イオン溶液を形成し上記「無機ナノ粒子」を作製することができるものを意味する。極性有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルスルホキシド（DMF）等が挙げられる。イオン液体としては、イミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

[0083] 本発明の無機ナノ粒子としては、上記のとおり、カテコールのヒドロキシ基から電子を供与されることで還元されて粒子化されるものであれば特に制限は無いが、例えば、金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ルテニウム（Ru）、オスミウム（Os）、銅（Cu）などの金属；CdS、CeSe、CeTe、ZnSなどの金属化合物；Fe₂O₃などのフェリ磁性材料、Ag/Au、Au/Ptなどの合金などを挙げることができる。

[0084] なお、本発明では、無機イオンがカテコールのヒドロキシ基から電子を供与されることで還元されて無機ナノ粒子となるが、その後に、よりイオン化傾向の小さな無機イオンが添加されると、無機ナノ粒子は再度イオン化し、添加されたイオン化傾向の小さな無機イオンが還元されて無機ナノ粒子となる。本発明における「合金」とは、上記イオン化傾向を利用したもので、本

発明のブロック共重合体のカテコール基を含むセグメント中で、イオン化傾向の異なる金属粒子が混在しているものを意味する。 Fe_2O_3 などの酸化物は、無機イオンを還元した後に、酸素をバブリングすることで酸化すればよい。また、 CdS 等の硫化物は、無機イオンを還元した後に硫化水素ガスをバブリングすればよい。また、 CeTe 等の金属化合物は、各イオンを共存した状態で還元すればよい。また、イオン化傾向が近い場合は、各イオンが共存した状態で還元することで、カテコール基を含むセグメント中に、イオン化傾向の異なる金属粒子が混在するようにしてもよい。

[0085] 上記無機ナノ粒子を製造するための無機塩としては、上記のとおり、水でイオン化するものであれば特に制限は無い。例えば、塩化金(Ⅲ) (AuCl_3)、テトラクロロ金(Ⅲ)酸(塩化金酸) (HAuCl_4)、硝酸銀(Ⅰ) (AgNO_3)、ヘキサクロリド白金(Ⅳ)酸 $\text{H}(\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_6)$ 、塩化パラジウム(PdCl_2)、硫酸ロジウム($\text{O}_4\text{Rh}_2\text{S}$)、ヘキサクロロイリジウム酸カリウム(Cl_6IrK_2)、過ルテニウム酸テトラプロピルアンモニウム($(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+ \text{RuO}_4^-$)、四酸化オスミウム(OsO_4)、硫酸銅(CuSO_4)、塩化カドミウム(CdCl_2)、酸セリウム(Ⅲ)八水和物($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、四塩化セレン(SeCl_4)、硫化テルル(TeS)、硫酸亜鉛(ZnSO_4)、塩化鉄(FeCl_2)等が挙げられる。

[0086] 無機ナノ粒子作製工程の後には、必要に応じて、多層構造体を水で洗浄することで、未反応の無機イオンを洗い流せばよい。

[0087] なお、カテコール基は無機イオンを還元するとキノンになる。ところで、キノンは疎水性である。そのため、親水性のカテコール基から疎水性のキノンに変化するにしたがって、式(1)のmセグメントは疎水性となることから、水に溶解したイオンを還元し難くなる。その結果、無機イオンの濃度によらず、一定量の無機イオンの還元が進むと、式(1)のmセグメントにカテコール基が存在しているにもかかわらず、無機イオンは還元されなくなる。したがって、本発明の「無機ナノ粒子を含む多層構造体」の式(1)の親

水性セグメントには、カテコール基及びキノンが含まれる。

[0088] ところで、カテコール基（ドーパ誘導体）は高い接着能力を有することが知られている（特表2013-503688号公報）。また、上記のとおり、本発明の「無機ナノ粒子を含む多層構造体」には、カテコール基が残留している。したがって、「無機ナノ粒子を含む多層構造体」を燃料電池のセパレータ用の固体高分子膜として使用した場合、アノード電極とカソード電極の間に電流を流しても、残留するカテコール基の接着力により、親水性セグメントからなるミクロ層内において無機ナノ粒子が移動することを抑制できる。

[0089] 無機ナノ粒子を含む多層構造体は、それ自体で燃料電池のセパレータ用の固体高分子膜として用いることができるが、必要に応じて、保護膜等を貼り付けてもよい。

[0090] また、燃料電池を作製する場合には、公知のアノード電極及びカソード電極で固体高分子膜を挟めばよい。

[0091] 以下に実施例を掲げ、本発明を具体的に説明するが、この実施例は単に本発明の説明のため、その具体的な態様の参考のために提供されているものである。これらの例示は本発明の特定の具体的な態様を説明するためのものであるが、本願で開示する発明の範囲を限定したり、あるいは制限することを表すものではない。

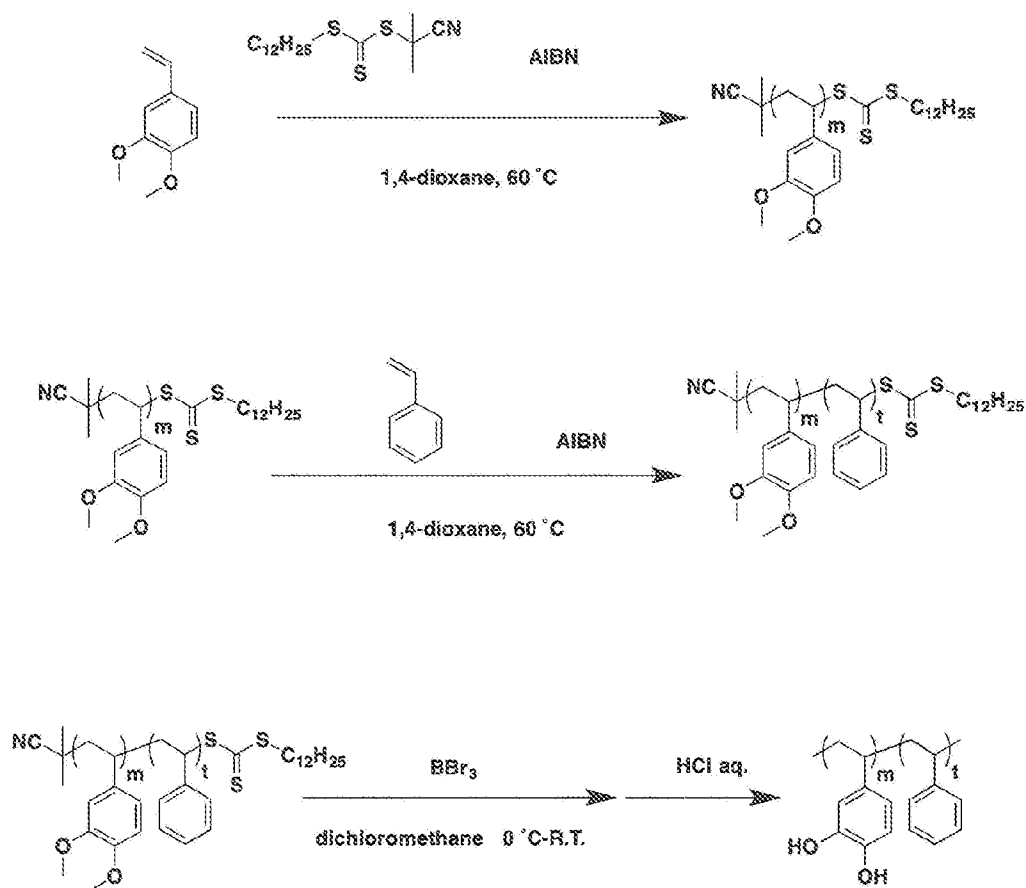
実施例

[0092] ＜実施例1＞

〔保護基で保護されたカテコールセグメントを含むブロック共重合体の合成〕

以下に記載する手順で、ブロック共重合体を合成した。

[0093]



[0094] ・ジメトキシスチレン（DMS t；アルドリッチ社製154466）を30 mg、

・2-シアノー2-プロピルドデシルトリチオカルボネート（アルドリッチ社製723037）を6.3 mg、

・アゾビスイソブチロニトリル（AIBN；和光純薬工業株式会社製019-04932）を1.0 mg、

・1,4-ジオキサン（和光純薬工業株式会社製042-03766）を500 mg、

を試験管内に投入し、液体窒素を用いて溶液を凍結させポンプで吸引後、溶液を溶解させ内部を窒素で置換した。この操作を2回繰り返した後、60 °Cで60時間反応させた。反応後の溶液をヘキサン中に滴下し、その後遠心分離機において1500 rpm、10分の条件で遠心しモノマーを取り除き、

真空乾燥した。乾燥後のポリマーはGPCにより分子量を測定した。GPCの測定結果よりポリマーの重量平均分子量 (M_w) は 19,800 であった。

[0095] 次に、

- ・乾燥後のポリマーを 110 mg、
- ・スチレン (St ; 和光純薬工業株式会社製 191-08206) を 1000 mg、
- ・アゾビスイソブチロニトリルを 1.6 mg、
- ・1,4-ジオキサンを 500 mg、

を試験管内に投入し液体窒素を用いて溶液を凍結させ、ポンプで吸引後溶液を溶解させ内部を窒素で置換した。この操作を2回繰り返した後、60℃で61時間反応させた。反応後の溶液をヘキサン中に滴下し、その後遠心分離機において 1500 rpm、10分の条件で遠心しモノマーを取り除き、真空乾燥した。乾燥後のブロック共重合体はGPCにより分子量を測定し、ブロック共重合体の化学構造をNMRにより決定した。

GPCの結果より、合成したブロック共重合体の重量平均分子量 (M_w) は 57,900 で、重合比は St : DMS t = 3.1 : 1 であった。また、図1は、実施例1で合成したブロック共重合体のNMR測定結果を示している。なお、本発明における「ブロック共重合体の分子量」とは、東ソー製 HLC-8320 GPC を用いてポリスチレン換算で測定したときの重量平均分子量を意味する。図1中のトリクロロメタンは重溶媒中に含まれる水素交換されたものであり、アセトンはNMR管を洗浄した際に残ってしまったものであると考えられる。

[0096] [カテコールセグメントを含むジブロック共重合体の合成]

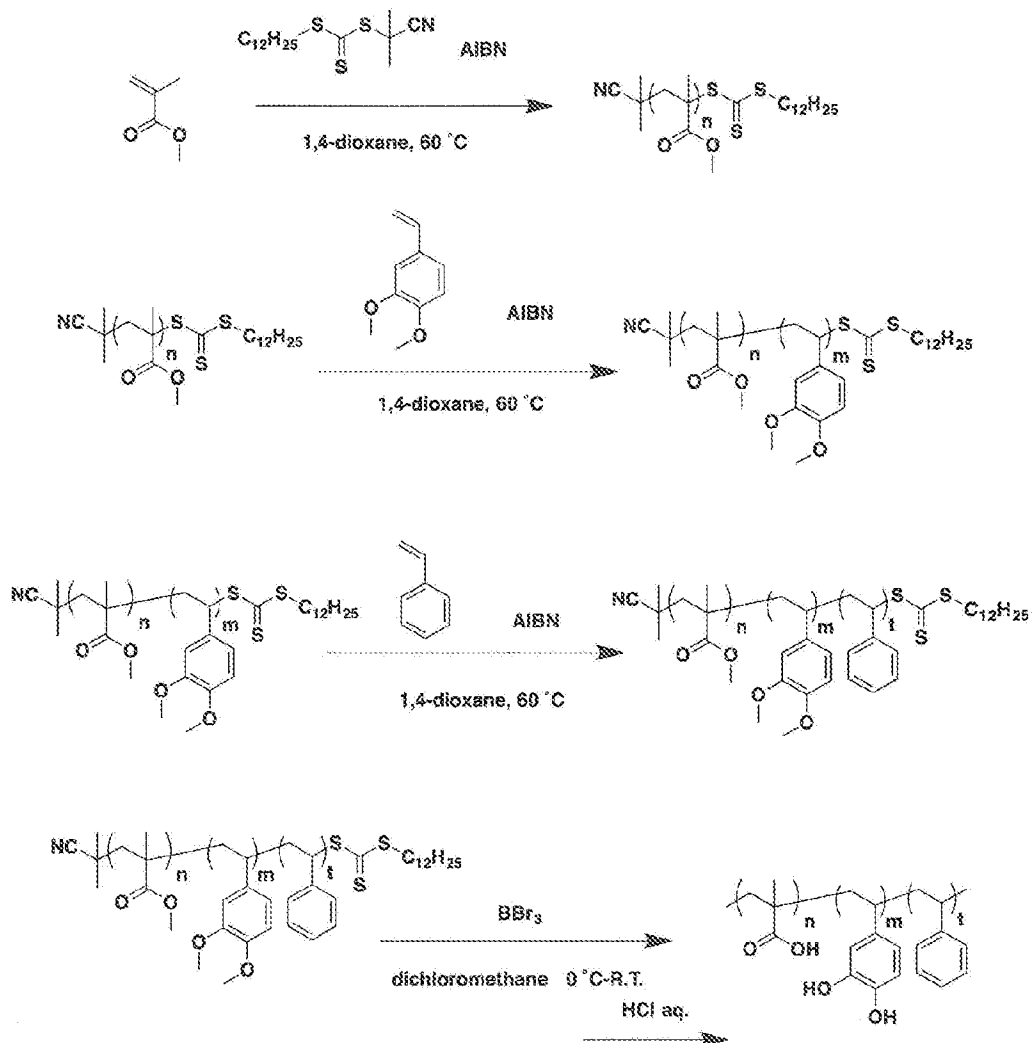
上記の手順で得られた乾燥ブロック共重合体 100 mg を、ジクロロメタン (和光純薬工業株式会社製 135-02446) 5 ml に溶解させ、窒素バブリングを行った後、75.7 g/l の三臭化ホウ素 (アルドリッチ社製 202207) 溶液 0.3 ml を投入し一晩室温で攪拌した。この溶液に水

2. 5 ml を投入し、その後、2 M の塩化ナトリウム水溶液 5 ml を 10000 rpm、15 min、5℃ の条件で遠心分離を行った。その後メタノール 5 ml を用いて 10000 rpm、15 min、5℃ の条件で遠心分離を行った。得られたブロック共重合体を真空条件で乾燥させることで、カテコールセグメントを含むブロック共重合体を合成した。

[0097] <実施例 2>

[トリブロック共重合体の合成]

以下に記載する手順で、トリブロック共重合体を合成した。



[0098] (1) PMMA-RAFTの合成

・メタクリル酸メチル (MMA、和光純薬工業株式会社製 139-0272

6) を 2 g、

- ・ 2-シアノ-2-プロピルドデシルトリチオカーボネート (RAFT 剤、CPD T T C、シグマーアルドリッチ社製) を 41.6 mg、
- ・ 2, 2-アゾビスイソブチロニトリル (A I B N、和光純薬工業株式会社製 019-04932) を 10.8 mg、

を 1, 4-ジオキサン (和光純薬工業株式会社製 042-03766) 1 g に溶解させ、ガラスチューブ中に封入した。凍結脱気を 3 回行うことにより脱酸素し、最終的に窒素にチューブ内を置換した。アルミブロックヒーターにより 60℃ で 6 時間重合反応を行った。得られた溶液を大過剰のメタノール中に再沈殿し、得られた固体を減圧乾燥した。ゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) により、得られたポリマー (PMMA-RAFT) の数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、多分散度 (PDI) は $M_n = 11.5$ k、 $M_w = 12.9$ k、 $PDI = 1.12$ であった。GPC チャートは図 2 に示す。

[0099] (2) PMMA-b-PDMS t-RAFT の合成

- ・ PMMA-RAFT を 632.5 mg、
- ・ 1, 4-ジメトキシスチレン (DMS t、和光純薬工業株式会社製) を 2 g、
- ・ A I B N を 6.9 mg、

を 1, 4-ジオキサン 1 g 中に溶解させ、ガラスチューブ中に封入した。凍結脱気を 3 回行うことにより脱酸素し、最終的に窒素にチューブ内を置換した。アルミブロックヒーターにより 60℃ で 6 時間重合反応を行った。得られた溶液を大過剰のメタノール中に再沈殿し、得られた固体を減圧乾燥した。ゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) により、得られたポリマー (PMMA-b-PDMS t-RAFT) の数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、多分散度 (PDI) は $M_n = 17.2$ k、 $M_w = 19.4$ k、 $PDI = 1.13$ であった。GPC チャートは図 2 に示す。

[0100] (3) PMMA-b-PDMS t-b-PSt-RAFT の合成

- ・ PMMA-b-PDMS t-RAFT を 856.4 mg、
- ・ スチレン (St、和光純薬工業株式会社製) を 2.06 g、
- ・ AIBN を 5.2 mg、

を 1,4-ジオキサン 1 g 中に溶解させ、ガラスチューブ中に封入した。凍結脱気を 3 回行うことにより脱酸素し、最終的に窒素にチューブ内を置換した。アルミブロックヒーターにより 60℃ で 6 時間重合反応を行った。得られた溶液を大過剰のメタノール中に再沈殿し、得られた固体を減圧乾燥した。ゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) により、得られたポリマー (PMMA-b-PDMS t-b-PSt-RAFT) の数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、多分散度 (PDI) は $M_n = 27.0k$ 、 $M_w = 30.6k$ 、 $PDI = 1.14$ であった。GPC チャートは図 2 に示す。

[0101] (4) 脱保護

・ PMMA-b-PDMS t-b-PSt-RAFT を 150 mg、
をジクロロメタン (和光純薬工業株式会社製) 5 mL に溶解させ、ガラスバイアルにラバーセプタムで封をした後、0℃ に冷却した状態で三臭化ホウ素 (アルドリッチ社製 202207) 0.5 mL をゆっくりと注入した。12 時間反応後、過剰量の 1 規定塩酸水溶液に混合し、脱保護を行った。3 時間攪拌後、白色の沈殿を減圧乾燥した。反応前 (図 3) 後 (図 4) の ^1H-NMR により、メトキシ基のプロトンに由来する $\delta = 3.785$ のピークが消失していることにより、脱保護が完了し、PMMA-b-PVCA-b-PSt が合成できたことを確認した。なお、NMR の積分比から見て、PMM A の一部のメトキシ基が脱保護され、カルボン酸になった。

[0102] <実施例 3>

[多層構造体の作製]

実施例 1 で合成したブロック共重合体をテトラヒドロフラン (THF) に溶解することでブロック共重合体溶液を作製した。次いで、ブロック共重合体溶液をシリコン基板あるいは PVA 犠牲層をスピンコートしたシリコン基板にキャストし、キャストしたブロック共重合体溶液の溶媒を蒸発させるこ

とで多層構造体を作製した。次いで、作製した多層構造体を四酸化オスミウムで染色した。図5は、実施例3で作製した多層構造体のTEM写真である。本発明のブロック共重合体から、多層構造体を作製できることを確認した。

[0103] <実施例4>

〔無機（Ag）ナノ粒子を含む多層構造体の作製〕

200mg/LのAgNO₃水溶液に、実施例3で作製した多層構造体を30分間浸漬後、純水で洗浄することで、無機（Ag）ナノ粒子を含む多層構造体を作製した。図6は、実施例4で作製した無機ナノ粒子を含む多層構造体のTEM写真である。写真の黒色の点がAgナノ粒子である。写真から明らかのように、Agナノ粒子は、多層構造体のミクロ層に沿って作製されていることを確認した。

[0104] 図7は、実施例3（Agナノ粒子無）及び実施例4（Agナノ粒子有）で作製した多層構造体の吸収波長をUV-Visを用いて測定（日本分光株式会社製V-670）した結果を表すグラフである。実施例4で作製した多層構造体はオレンジ色を呈しており、UV-Visの測定結果より416nmに吸収極大を有していた。この波長はAgナノ粒子の吸収波長と一致していた。

[0105] 図8は、実施例4で作製したAgナノ粒子を含む多層構造体を、赤外分光装置（日本分光社製FT/IR6700）で測定した結果を示している。図8（A）は乾燥状態のAgナノ粒子を含む多層構造体の赤外吸収スペクトル、図8（B）は湿潤状態のAgナノ粒子を含む多層構造体の赤外吸収スペクトル、図8（C）は各分子が帰属する波長を表す。図8（A）及び（B）に示すように、全てのピークがきれいに帰属することを確認した。また、乾燥状態ではスチレン由来のベンゼン環ピーク《（i i）及び（i X）》が明確に観察された。一方、湿潤状態では、カテコールのC-H変角に由来するピーク（i i i）が増大し、1置換ベンゼン《（i i）及び（i X）》のピークが減少した。このことは、水の導入によりカテコール層が膨潤したことを

示している。更に、OH振動を見ると、乾燥状態の方がフリーのOH基が多いが(Xi)、湿潤状態ではほとんどのOHは水素結合していた(X)。

[0106] 以上の結果より、Agイオンを含む溶液にブロック共重合体から作製した多層構造体を浸漬することで、カテコール基がAgイオンを還元し、カテコール基を有する親水性セグメントのミクロ層にAgナノ粒子が形成されることを確認した。また、湿潤状態でカテコールのC-H変角に由来するピーク(iii)が増大したことから、Agナノ粒子を形成した後の親水性セグメントには、カテコール基が含まれていることを確認した。更に、水の導入により親水性セグメントのカテコール基が水素結合したことから、本発明の多層構造体は、湿潤状態にすることでプロトン伝導性が向上すると推測できる。

[0107] <実施例5>

[多層構造体のプロトン伝導性の確認]

上記のとおり、本発明の多層構造体は、湿潤状態にすることでプロトン伝導性が向上することが推測されるので、実施例3及び4で作製した多層構造体のプロトン伝導性を確認するための実験を行った。なお、実験には、キャストする際のブロック共重合体溶液量を変えることで、異なる厚さを有する多層構造体を準備した。実験は湿度調整チャンバー(SH-221, Espec Corp.)中で、インピーダンス測定装置(S11260, Solatron Analytical)を用いて測定を行った。金ペースト電極を2本平行に塗布し、金線を電極に用いた。図9は実施例5で使した実験装置の写真、図10(a)は厚さ500nmの多層構造体を用いた際の湿度とプロトン伝導性の関係を表すグラフ、図10(b)は多層構造体の厚さとプロトン伝導性の関係を表すグラフである。

[0108] 図10(a)に示すように、実施例3(Agナノ粒子無)及び実施例4(Agナノ粒子有)で作製した多層構造体のいずれも、水分を吸収することでプロトンの輸送能が向上することが確認できた。また、実施例4のAgナノ粒子を含む多層構造体は、Agナノ粒子を含まない実施例3の多層構造体と

比較して、プロトン伝導性が約一桁上がることが確認できた。また、図10(b)に示すように、実施例4のAgナノ粒子を含む多層構造体は、厚さを薄くするほどプロトン伝導性が向上することが確認された。Agナノ粒子を含む多層構造体は、約500nmより薄くなると、Agナノ粒子を含まない場合と比較して、プロトン伝導性がより向上した。一方、ミクロ層分離した分離層の1層の膜厚は約20nmである。したがって、Agナノ粒子を含ませる場合、多層構造体としては、20nm～500nm程度の厚みにすることが好ましい。

[0109] [プロトン伝導性実験前後のAgナノ粒子の観察]

図11(A)は、実施例5に於いて、電極に通電する前のAgナノ粒子を含む多層構造体のTEM写真、図11(B)は、通電後のAgナノ粒子を含む多層構造体のTEM写真である。写真中の黒い点(矢印の先)がAgナノ粒子である。図11(A)及び(B)から明らかなように、本発明のAgナノ粒子を含む多層構造体は、通電後においてもAgナノ粒子は多層構造体の親水性セグメントの層内に分散された状態で留まることが確認できた。

[0110] 以上の結果より、実施例3(Agナノ粒子無)及び実施例4(Agナノ粒子有)で作製したいずれの多層構造体もプロトン伝導性を示すが、Agナノ粒子を含む多層構造体の方がプロトン伝導性に優れていること、及び、多層構造体の膜厚を薄くするほどプロトン伝導性が高くなることが明らかとなった。また、本発明の多層構造体はプロトン伝導性を示すことから、燃料電池のセパレータ用の固体高分子膜として使用できることが明らかとなった。

[0111] <実施例6>

[トリブロック共重合体を用いた無機ナノ粒子を含む多層構造体の作製及びプロトン伝導性の確認]

実施例2で作製したトリブロック共重合体(PMMA-b-PVCa-b-PS t)の10wt% THF溶液を調製し、20×10mmの石英基板上にキャストコート、あるいは、2000rpmでスピコートを行い、フィルムの作製を行った。その後、200mM硝酸銀水溶液に浸漬することで、

フィルム中に Ag ナノ粒子の形成を行った。得られたフィルムの一部を四酸化オスミウムで染色し、エポキシ樹脂に包埋した後、ウルトラミクロトームにより超薄切片を作製し、透過型電子顕微鏡で観察を行ったところ、キャストコートで作製したフィルムの膜厚は $1.4 \mu\text{m}$ 、スピンコートで作製したフィルムの膜厚は 70 nm 程度であった。また、内部にはシリンダーが積層した構造が観察された。図 12 はスピンコートで作製したフィルムを、硝酸銀水溶液に浸漬した後の TEM 写真である。写真から明らかなように、トリブロック共重合体を用いた場合にも、ジブロック共重合体と同様に Ag ナノ粒子が多層構造体のミクロ層に沿って形成されていることを確認した。

[0112] 次に、スピンコートで作製した Ag ナノ粒子が形成されたフィルムを用い、実施例 5 と同様の手順（湿度 95%）で、プロトン伝導性の評価を行った。 $\log \sigma \text{ (S/cm)}$ の値は -4.9 で、プロトン伝導性を有することを確認した。

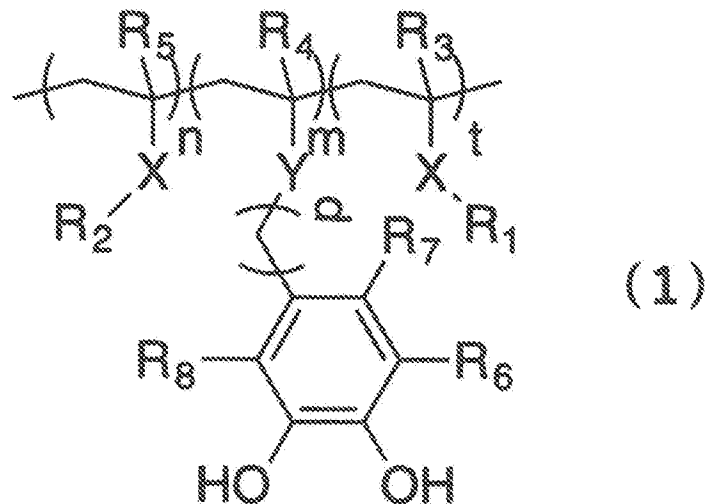
産業上の利用可能性

[0113] 本発明のブロック共重合体は、多層構造体を作製することができ、該多層構造体はプロトン伝導性がある。したがって、多層構造体を燃料電池のセパレータ用の固体高分子膜として用いることができ、更に、固体高分子膜を用いて燃料電池を作製することができる。したがって、本発明は、燃料電池産業にとって有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるブロック共重合体。

[化1]



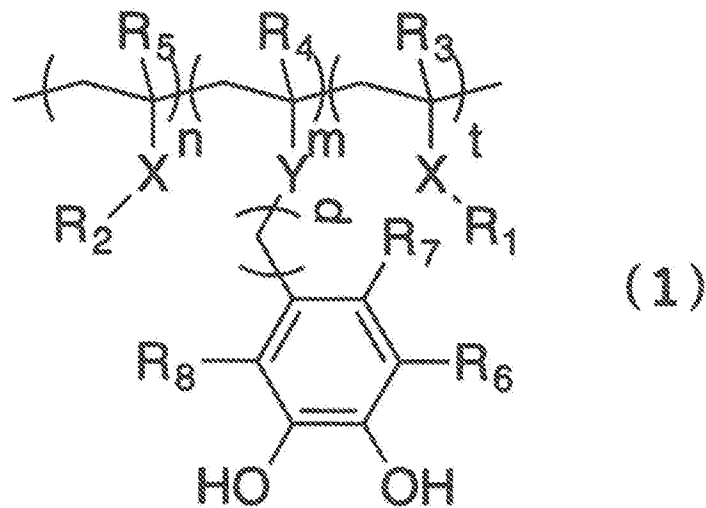
（ R_1 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。 R_2 は酸解離定数 pK_a が0.5以上、7以下の官能基を有する基を表す。 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ、H又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基を示す。 R_6 、 R_7 及び R_8 は、それぞれ、水素、水酸基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボニル基を表す。 X は、アミド又はエステルを表すが、含まれていなくてもよい。 Y は、アミド又はエステルを表すが、含まれていなくてもよい。 p は1～10の整数を表すが、含まれていなくてもよい。 n は3～1000の整数、 m は3～1000の整数、 t は3～1000の整数を表すが、 n は含まれていなくてもよい。 n 、 m 、 t の並びは任意でよいが、 n が含まれる場合は、 n 及び m は隣接する。）

[請求項2] 前記 m 、 n 、 t が、 $m+n/m+n+t=0.2\sim0.8$ である、請求項1に記載のブロック共重合体。

[請求項3] 前記 n が含まれる、請求項1又は2に記載のブロック共重合体。

- [請求項4] 請求項1～3の何れか一項に記載のブロック共重合体のm及びnで表される親水性セグメント及びtで表される疎水性セグメントが、ミクロ層分離した層構造を有する、
多層構造体。
- [請求項5] 前記多層構造体の厚さが20nm～500nmである、
請求項4に記載の多層構造体。
- [請求項6] 前記親水性セグメントからなるミクロ層が無機ナノ粒子を含む、
請求項4又は5に記載の多層構造体。
- [請求項7] 前記親水性セグメントがカテコール基及びキノンを含む、
請求項6に記載の多層構造体。
- [請求項8] 請求項4～7の何れか一項に記載の多層構造体を含む、
燃料電池のセパレータ用の固体高分子膜。
- [請求項9] 請求項8に記載の固体高分子膜、アノード電極及びカソード電極を含む、
燃料電池。
- [請求項10] 下記式（1）で表されるブロック共重合体を有機溶媒に溶解してブロック共重合体溶液を作製する工程、
前記ブロック共重合体溶液をキャストするキャスト工程、
キャストされた前記ブロック共重合体溶液の溶媒を蒸発させることで、前記ブロック共重合体のm及びnで表される親水性セグメント及びtで表される疎水性セグメントが、ミクロ層分離した多層構造体を作製する多層構造体作製工程、
を含む、多層構造体の製造方法。

[化2]



(R_1 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。 R_2 は酸解離定数 pK_a が0.5以上、7以下の官能基を有する基を表す。 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ、H又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基を示す。 R_6 、 R_7 及び R_8 は、それぞれ、水素、水酸基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボニル基を表す。 X は、アミド又はエステルを表すが、含まれていなくてもよい。 Y は、アミド又はエステルを表すが、含まれていなくてもよい。 p は1～10の整数を表すが、含まれていなくてもよい。 n は3～1000の整数、 m は3～1000の整数、 t は3～1000の整数を表すが、 n は含まれていなくてもよい。 n 、 m 、 t の並びは任意でよいが、 n が含まれる場合は、 n 及び m は隣接する。)

[請求項11] 前記 n が含まれる、請求項10に記載の多層構造体の製造方法。

[請求項12] 無機イオンを含む溶液に請求項10又は11に記載の製造方法で製造した多層構造体を浸漬する浸漬工程、

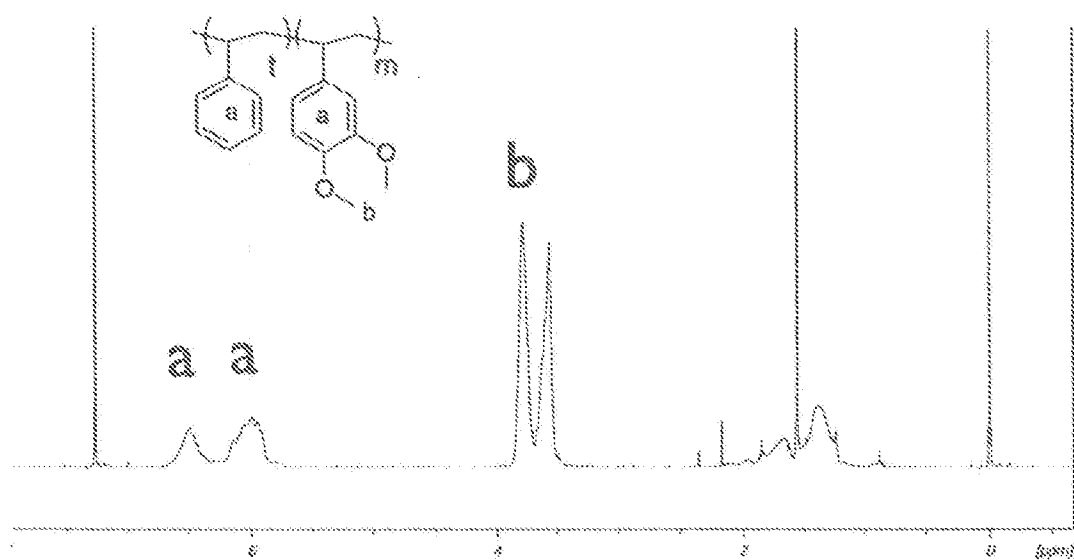
前記無機イオンが、多層構造体の m で表されるセグメントのカテコール基により還元され、 m で表されるセグメントを含むミクロ層中に

無機ナノ粒子を作製する無機ナノ粒子作製工程、
を含む、無機ナノ粒子を含む多層構造体の製造方法。

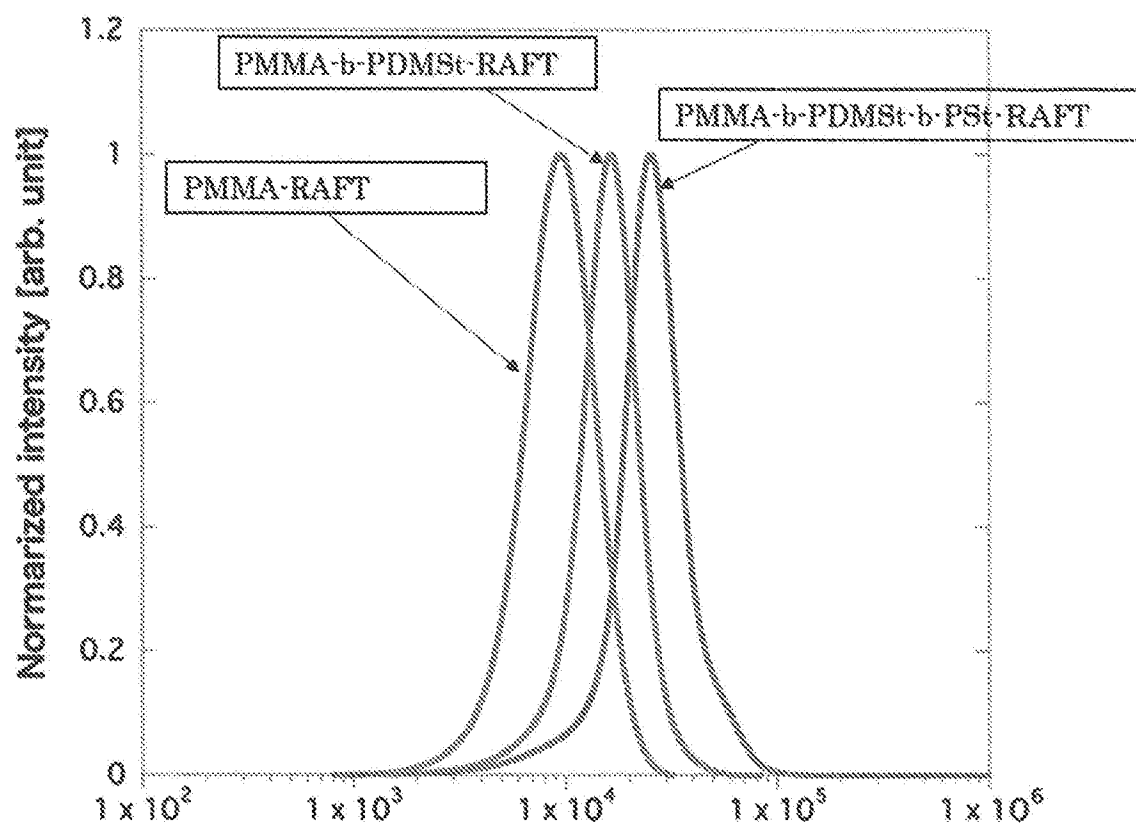
- [請求項13] カテコール基を含む親水性セグメント、
前記カテコール基を含む親水性セグメントより疎水性の置換を含む疎水性セグメント、
および、
必要に応じて含まれる、酸解離定数 pK_a が 0.5 以上、7 以下の官能基を含む親水性セグメント、
を含み、
前記酸解離定数 pK_a が 0.5 以上、7 以下の官能基を含む親水性セグメントが含まれる場合は、前記カテコール基を含む親水性セグメントに隣接する、
ブロック共重合体。
- [請求項14] 前記酸解離定数 pK_a が 0.5 以上、7 以下の官能基を含む親水性セグメントが含まれる、請求項 13 に記載のブロック共重合体。
- [請求項15] 請求項 13 又は 14 に記載のブロック共重合体の親水性セグメント及び疎水性セグメントが、ミクロ層分離した層構造を有する、
多層構造体。
- [請求項16] 前記多層構造体の厚さが 20 nm ～ 500 nm である、
請求項 15 に記載の多層構造体。
- [請求項17] 前記親水性セグメントからなるミクロ層が無機ナノ粒子を含む、
請求項 15 又は 16 に記載の多層構造体。
- [請求項18] 前記親水性セグメントがカテコール基及びキノンを含む、
請求項 17 に記載の多層構造体。
- [請求項19] 請求項 15 ～ 18 の何れか一項に記載の多層構造体を含む、
燃料電池のセパレータ用の固体高分子膜。
- [請求項20] 請求項 19 に記載の固体高分子膜、アノード電極及びカソード電極を含む、

燃料電池。

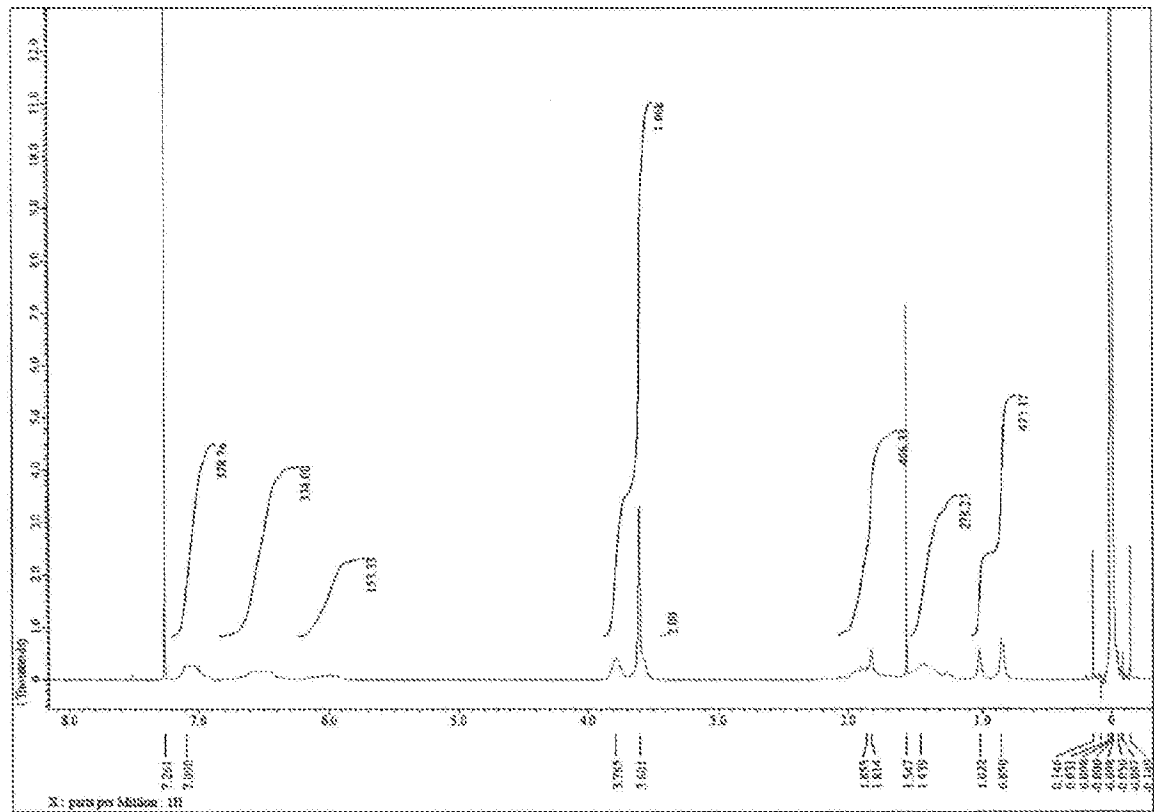
[図1]



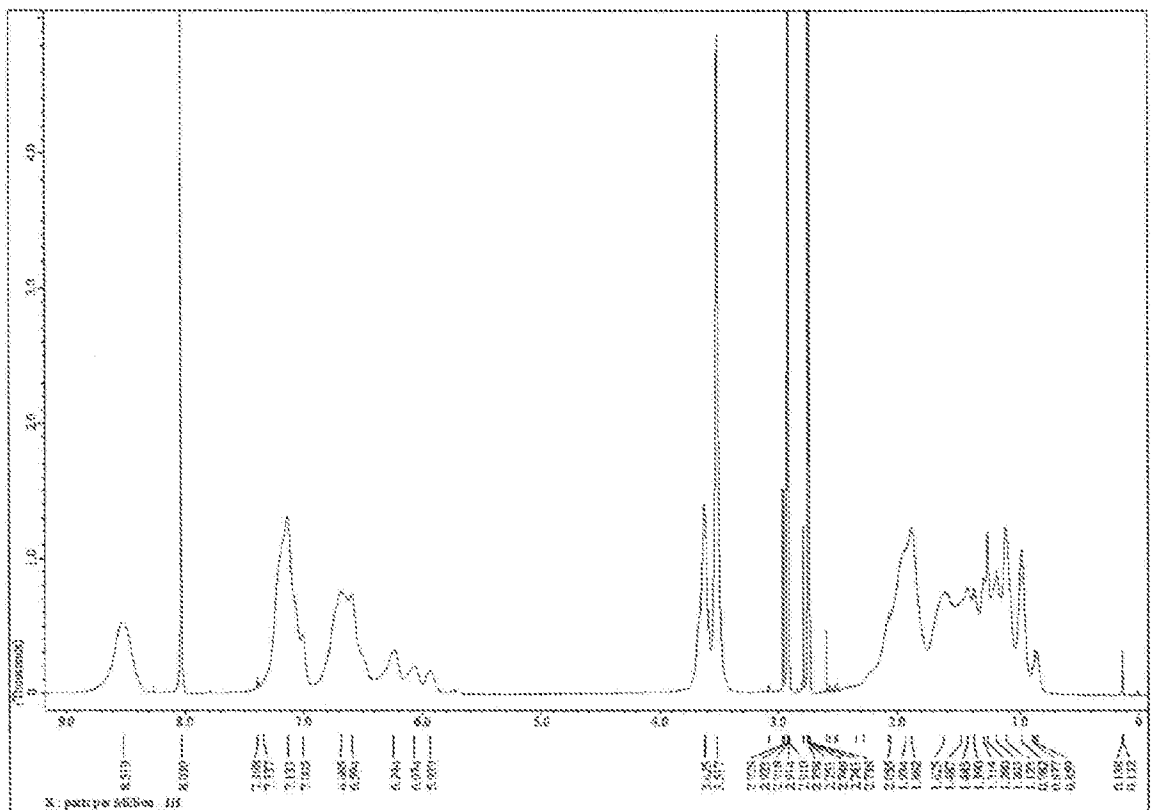
[図2]



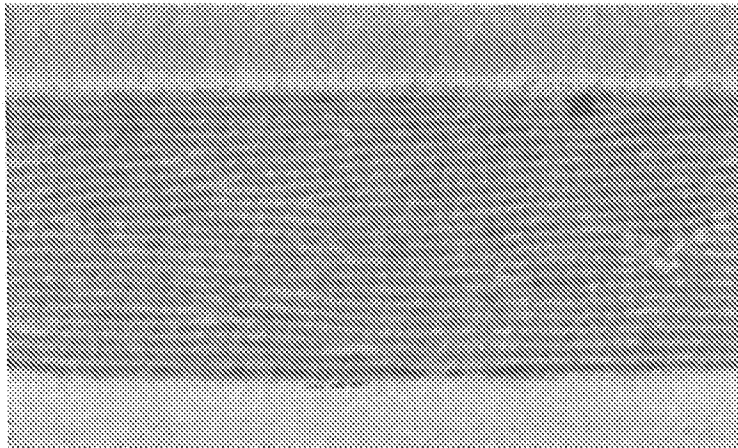
[図3]



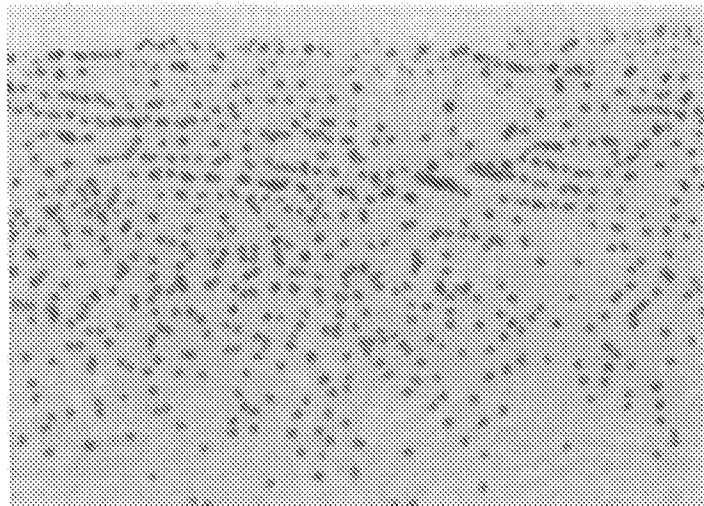
[図4]



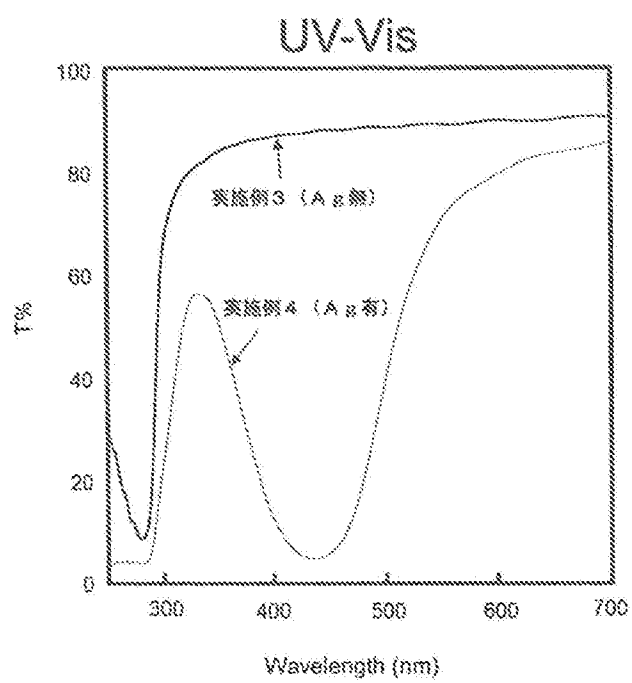
[図5]



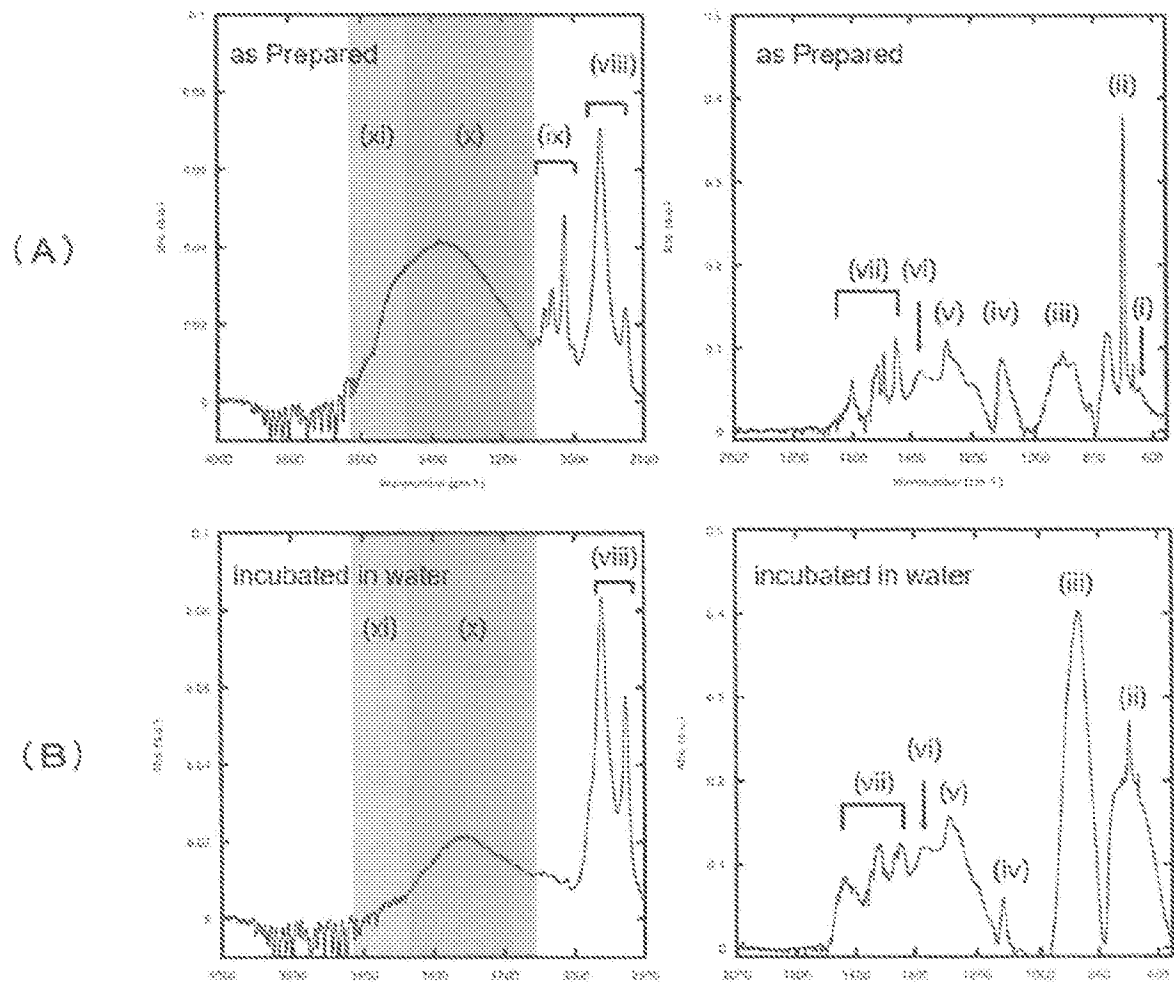
[図6]



[図7]

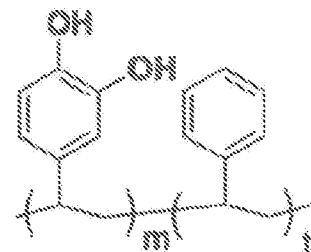


[図8]

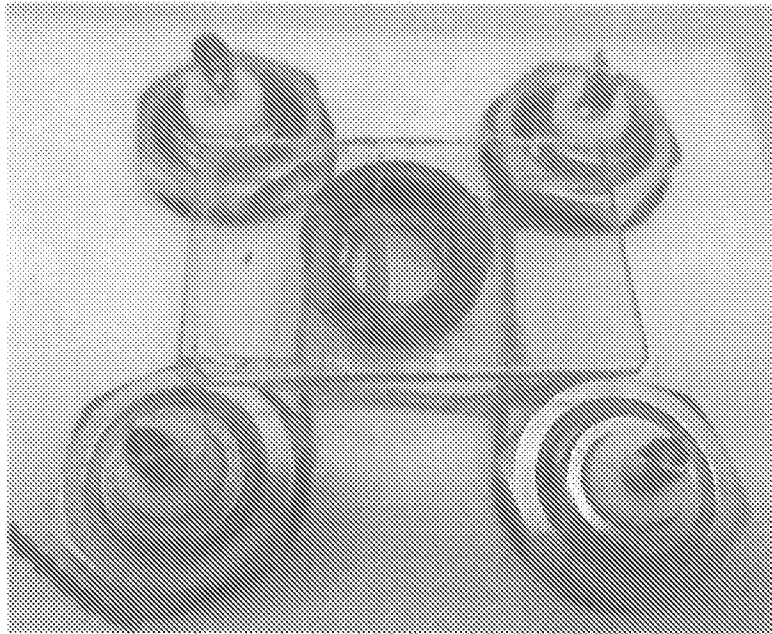


Assignment

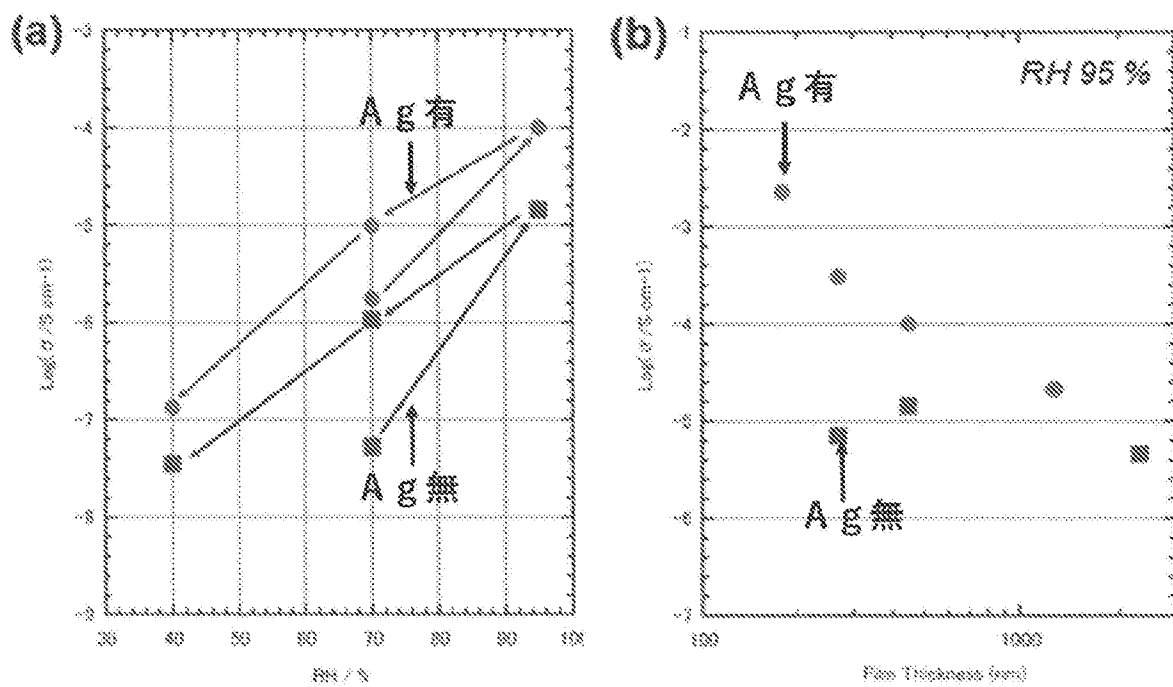
- (C)
- (i) 642 cm^{-1} : $\delta(\text{O-H})$ out-of-plane (H2)
 - (ii) 700 cm^{-1} : $\delta(\text{C-H})$ styrene
 - (iii) $780\text{-}960\text{ cm}^{-1}$: $\delta(\text{C-H})$ catechol
 - (iv) $1,110\text{ cm}^{-1}$: $\delta(\text{C-H})$ out-of-plane
 - (v) $1,280\text{ cm}^{-1}$: $\nu(\text{C-O})$
 - (vi) $1,360\text{ cm}^{-1}$: $\delta(\text{O-H})$ in-plane
 - (vii) $1,400\text{-}1,600\text{ cm}^{-1}$: $\nu(\text{C-C})$ ring
 - (viii) $2,800\text{-}3,000\text{ cm}^{-1}$: $\nu(\text{C-H})$ main chain
 - (ix) $3,015\text{-}3,120\text{ cm}^{-1}$: $\nu(\text{C-H})$ aromatic
 - (x) $3,125\text{-}3,480\text{ cm}^{-1}$: $\nu(\text{O-H})$ internal HB
 - (xi) $3,480\text{-}3,600\text{ cm}^{-1}$: $\nu(\text{O-H})$ free



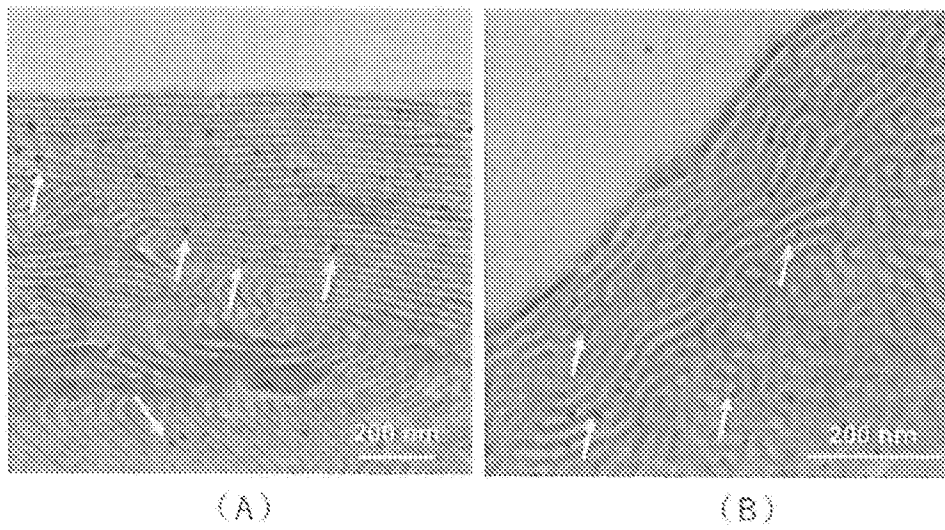
[図9]



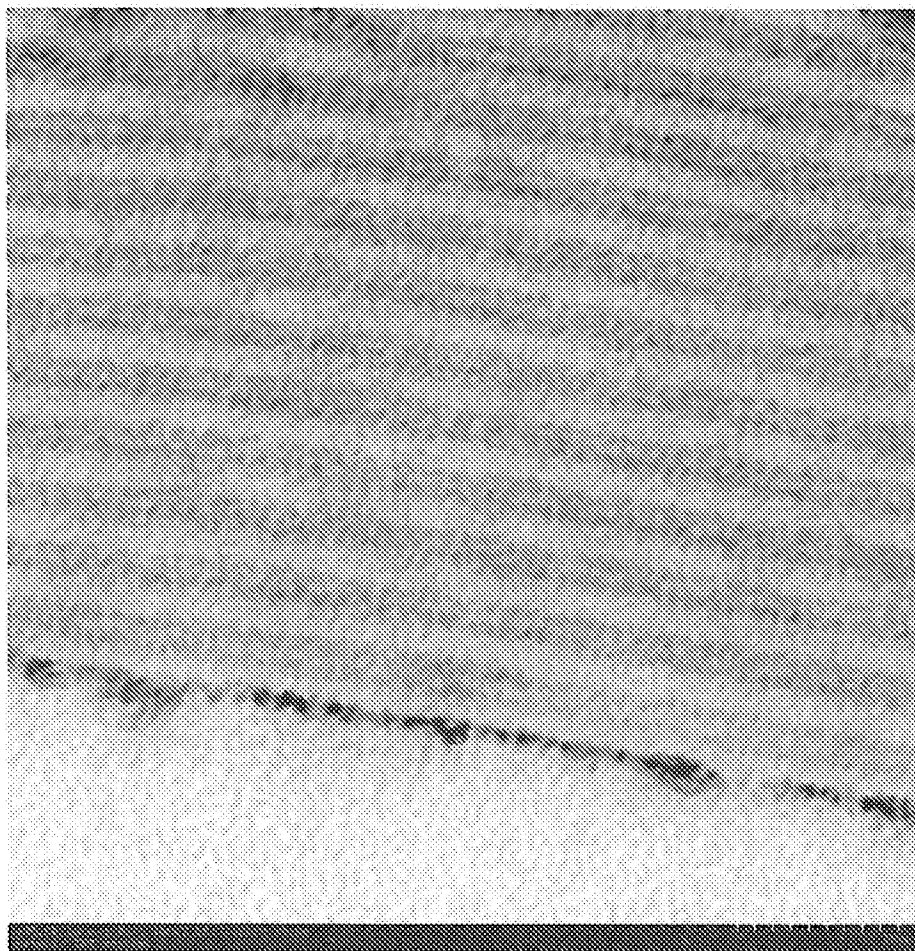
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/027793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F297/00(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)i, H01M8/10(2016.01)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)

C08F297/00, H01M8/02, H01M8/10

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	WO 2015/129846 A1 (Japan Science and Technology Agency), 03 September 2015 (03.09.2015), claims; examples & US 2017/0008993 A1 claims; examples & EP 3112387 A1	1-20
X	Hiroshi YABU, "Synthesis of Catechol-Containing Random/Block Copolymers and Their Applications", Journal of The Society of Materials Engineering for Resources of Japan, 2016.03, 27(1/2), pages 1 to 5	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"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

"I" 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
21 August 2017 (21.08.17)

Date of mailing of the international search report
24 October 2017 (24.10.17)

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/JP2017/027793

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Yuta SAITO et al., "Catechol-ki Gan'yu Block Kyojugotai ga Keisei suru Sobunri Kozo no Seigyo to Kinzoku Hairetsu Kozo no Keisei", Polymer Preprints, Japan, 2015, 64(1), page 1E13	1-20
X	Yuta SAITO et al., "Catechol-ki Gan'yu Block Copolymer no Gosei to Micro Sobunri Kozo no Hyoka", Polymer Preprints, Japan, 2014, 63(2), pages 7828 to 7829	1-20
X	Yuta SAITO et al., "Catechol-ki Gan'yu Block Copolymer no Gosei Oyobi Yuki Yobai Bunsansei Kinzoku Nano Ryushi no Sakusei", Polymer Preprints, Japan, 2014, 63(1), pages 2741 to 2742	1-20
X	Hiroshi YABU, "Murugai no Secchaku Tanpaku o Moho shita Ryoshin Baisei Polymer to sono Secchaku·Kaimen Seigyo Kino", Converttech, 2015, 43(5), pages 26 to 29	1-20
X	Hiroshi YABU, "Catechol-ki Gan'yu Biomimetic Polymer no Gosei to sono Oyo", Kagaku Keigaku Kyokai Tohoku Taikai Koen Yokoshu, 2014, page 41	1-20
X	Hiroyuki OSHIMA et al., "Catechol-ki Gan'yu Ryoshin Baisei Polymer ni yoru Tayo na Nano Ryushi no Kayoka", Kagaku Keigaku Kyokai Tohoku Taikai Koen Yokoshu, 2014, page 190	1-20
X	Yuta Saito et al., Synthesis of poly (dihydroxystyrene-block-styrene) (PDHSt-b-PSt) by the RAFT process and preparation of organic-solvent-dispersive Ag NPs by automatic reduction of metal ions in the presence of PDHSt-b-Pst, Chem. Comm., 2015, 51(18), p.3743-3746	1-20
X	JP 2004-062044 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 February 2004 (26.02.2004), claims; examples (Family: none)	1-20
X	JP 2010-501027 A (Nerites Corp.), 14 January 2010 (14.01.2010), claims; examples & US 2008/0171836 A1 claims; examples & WO 2008/019352 A1 & EP 2064251 A1	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/027793

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	Hiroshi Yabu et al., Proton Conductivities of Lamellae-Forming Bioinspired Block Copolymer Thin Films Containing Silver Nanoparticles, Langmuir, 2016.09, 32, p.9484-9491	1-20
P,X	Hiroshi Yabu et al., Formation of unusual microphase-separated ultrathin films of poly (vinyl catechol-block-styrene) (PVCa-b-PSt) at the air-water interface by solution casting onto water, RSC Adv., 2017.06, 7, p.33086-33090	1-20
P,X	Hiroshi YABU et al., "Biomimetic Adhesive and Reductive Agents Inspired by Mussel Adhesive Proteins", Oleoscience, 2016.11, 16(11), page 19 to 27	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/027793

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/027793

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

(Invention 1) claims 1-2

Since claims 1 and 10 have a technical feature that is "a block copolymer represented by formula (1)", claims 1 and 10 are placed in invention group 1.

(Invention 2) claims 13-20

Claim 13 and claim 1 placed in invention group 1 have a common technical feature that is "a block copolymer which contains a hydrophilic segment containing a catechol group and a hydrophobic segment containing a substituent that is more hydrophobic than the hydrophilic segment containing a catechol group".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the documents 1-11.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Consequently, claim 13 cannot be classified into Invention 1, and is classified into Invention 2.

Document 1: WO 2015/129846 A1 (Japan Science and Technology Agency) 03 September 2015 (03.09.2015)

Document 2: Journal of The Society of Materials Engineering for Resources of Japan, 2016.03, 27(1/2), pages 1 to 5

Document 3: Polymer Preprints, Japan, 2015, 64(1), p.1E13

Document 4: Polymer Preprints, Japan, 2014, 63(2), p.7828-7829

Document 5: Polymer Preprints, Japan, 2014, 63(1), p.2741-2742

Document 6: Converttech, 2015, 43(5), pages 26 to 29

Document 7: Kagaku Keigaku Kyokai Tohoku Taikai Koen Yokoshu, 2014, page 41

Document 8: Kagaku Keigaku Kyokai Tohoku Taikai Koen Yokoshu, 2014, page 190

Document 9: Chem. Comm., 2015, 51(18), p.3743-3746

Document 10: JP 2004-062044 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 26 February 2004 (26.02.2004)

Document 11: JP 2010-501027 A (Nerites Corp.) 14 January 2010 (14.01.2010)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F297/00(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)i, H01M8/10(2016.01)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. C08F297/00, H01M8/02, H01M8/10

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	WO 2015/129846 A1（独立行政法人科学技術振興機構）2015.09.03, 特許請求の範囲、実施例 & US 2017/0008993 A1, claims、examples & EP 3112387 A1	1-20
X	藪 浩, カテコール基ランダム・ブロック共重合体の合成とその応用展開, 素材物性学雑誌, 2016.03, 27(1/2), p.1-5	1-20

☒ 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

21.08.2017

国際調査報告の発送日

24.10.2017

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）

安田 周史

4 J

3445

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	齋藤 祐太 et al., カテコール基含有ブロック共重合体が形成する相分離構造の制御と 金属配列構造の形成, Polymer Preprints, Japan, 2015, 64(1), p.1E13	1 - 20
X	齋藤 祐太 et al., カテコール基含有ブロックコポリマーの合成とミクロ相分離構造の 評価, Polymer Preprints, Japan, 2014, 63(2), p.7828-7829	1 - 20
X	齋藤 祐太 et al., カテコール基含有ブロックコポリマーの合成および有機溶媒分散性 金属ナノ粒子の作製, Polymer Preprints, Japan, 2014, 63(1), p.2741-2742	1 - 20
X	藪 浩, ムール貝の接着タンパクを模倣した両親媒性ポリマーとその接着・ 界面制御機能, コンバーテック, 2015, 43(5), p.26-29	1 - 20
X	藪 浩, カテコール基含有バイオミメティックポリマーの合成とその応用, 化学系学協会東北大会講演予稿集, 2014, p.41	1 - 20
X	大嶋 寛之 et al., カテコール基含有両親媒性ポリマーによる多様なナノ粒子の可溶 化, 化学系学協会東北大会講演予稿集, 2014, p.190	1 - 20
X	Yuta Saito et al., Synthesis of poly(dihydroxystyrene-block-styrene) (PDHSt-b-PSt) by the RAFT process and preparation of organic-solvent-dispersive Ag NPs by automatic reduction of metal ions in the presence of PDHSt-b-Pst, Chem. Comm., 2015, 51(18), p.3743-3746	1 - 20
X	JP 2004-062044 A (富士写真フイルム株式会社) 2004.02.26, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 20

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	JP 2010-501027 A (ネリテス コーポレイション) 2010.01.14, 特許請求の範囲、実施例 & US 2008/0171836 A1, claims、examples & WO 2008/019352 A1 & EP 2064251 A1	1 - 2 0
P, X	Hiroshi Yabu et al., Proton Conductivities of Lamellae-Forming Bioinspired Block Copolymer Thin Films Containing Silver Nanoparticles, Langmuir, 2016.09, 32, p.9484-9491	1 - 2 0
P, X	Hiroshi Yabu et al., Formation of unusual microphase-separated ultrathin films of poly(vinyl catechol-block-styrene) (PVCa-b-PSt) at the air-water interface by solution casting onto water, RSC Adv., 2017.06, 7, p.33086-33090	1 - 2 0
P, X	藪 浩 et al., ムール貝の接着タンパクに倣ったバイオミメティック接着・還元剤, オレオサイエンス, 2016.11, 16(11), p.19-27	1 - 2 0

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

(発明 1) 請求項 1-12

請求項 1, 10 は、[式 (1) で表されるブロック共重合体] という技術的特徴を有しているので、発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 13-20

請求項 13 は、発明 1 に区分された請求項 1 と、[カテコール基を含む親水性セグメント、前記カテコール基を含む親水性セグメントより疎水性の置換を含む疎水性セグメントを含むブロック共重合体] という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1-11 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

したがって、請求項 13 は発明 1 に区分できず、発明 2 に区分する。

文献 1 : WO 2015/129846 A1 (独立行政法人科学技術振興機構) 2015.09.03

文献 2 : 素材物性学雑誌, 2016.03, 27(1/2), p.1-5

文献 3 : Polymer Preprints, Japan, 2015, 64(1), p.1E13

文献 4 : Polymer Preprints, Japan, 2014, 63(2), p.7828-7829

文献 5 : Polymer Preprints, Japan, 2014, 63(1), p.2741-2742

文献 6 : コンバーテック, 2015, 43(5), p.26-29

文献 7 : 化学系学協会東北大会講演予稿集, 2014, p.41

文献 8 : 化学系学協会東北大会講演予稿集, 2014, p.190

文献 9 : Chem. Comm., 2015, 51(18), p.3743-3746

文献 10 : JP 2004-062044 A (富士写真フイルム株式会社) 2004.02.26

文献 11 : JP 2010-501027 A (ネリテス コーポレイション) 2010.01.14