

(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
2011 年 10 月 20 日(20.10.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/129308 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
C01F 17/00 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/059033
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 11 日(11.04.2011)
- (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 2010-091577 2010 年 4 月 12 日(12.04.2010) JP
特願 2011-085735 2011 年 4 月 7 日(07.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 畠山 義治 (HATAKEYAMA, Yoshiharu) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 江守 秀之 (EMORI, Hideyuki) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積

1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 西井 弘行 (NISHII, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 長瀬 純一 (NAGASE, Junichi) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 柴田 周作 (SHIBATA, Syusaku) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 福▲崎▼ 沙織 (FUKUZAKI, Saori) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 長塚 辰樹 (NAGATSUKA, Tatsuki) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 福岡孝博 (FUKUOKA, Takahiro) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 岡本 寛之 (OKAMOTO, Hiroyuki); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 4 丁目 5 番 3 6 号 セントラル新大阪ビル 3 F いくみ特許事務所内 Osaka (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,

[続葉有]

(54) Title: ION-CONDUCTING ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE PARTICLES, PARTICLE-CONTAINING RESIN COMPOSITION, AND ION-CONDUCTING MOLDED BODY

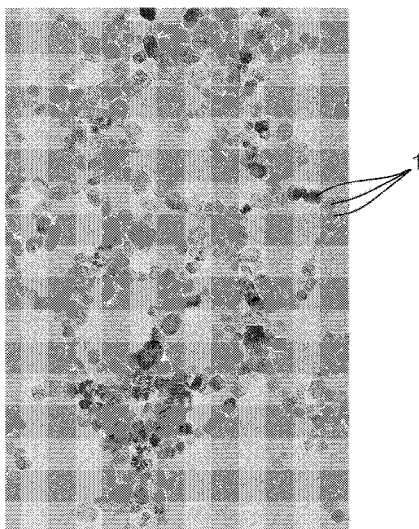
(54) 発明の名称: イオン伝導性有機無機複合粒子、粒子含有樹脂組成物およびイオン伝導性成形体

図 1

TEM写真 AA

BB 実施例 17

(1,000,000倍) cc



20 nm

FIG. 1:
AA TEM PHOTOGRAPH
BB EMBODIMENT 17
CC (1,000,000 TIMES)

(57) Abstract: Provided are ion-conducting organic-inorganic composite particles having organic bases on the surfaces of inorganic particles, and having at least a form in which the inorganic particles do not come into contact with each other due to the steric hindrance of the organic bases. The organic bases contain ion-conducting groups.

(57) 要約: イオン伝導性有機無機複合粒子は、無機粒子の表面に有機基を有し、かつ、有機基の立体障害により、無機粒子が互いに接触しない形状を少なくとも有している粒子であって、有機基が、イオン伝導性基を含有している。



BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

(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,

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

イオン伝導性有機無機複合粒子、粒子含有樹脂組成物およびイオン伝導性成形体

技術分野

[0001] 本発明は、イオン伝導性有機無機複合粒子、粒子含有樹脂組成物およびイオン伝導性成形体、詳しくは、各種産業用途に用いられるイオン伝導性成形体、それを形成するための粒子含有樹脂組成物、および、それに含まれるイオン伝導性有機無機複合粒子に関する。

背景技術

[0002] 従来、ナノメートルサイズの粒子（ナノ粒子）が、エネルギー用途を含む各種産業用途に用いられている。

[0003] 例えば、プロトン伝導性基が結合された無機ナノ粒子を、高分子および溶媒に配合して調製した組成物を、塗布および乾燥することにより、電解質膜を得ることが提案されている（例えば、下記特許文献1参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-91342号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、無機ナノ粒子は、比表面積が大きく、高い表面エネルギーを下げて安定化しようとするため、凝集し易い。一旦、凝集した無機ナノ粒子を分散させることは、困難であり、凝集した無機ナノ粒子に表面処理を行う必要があるが、かかる表面処理を均一に実施することは困難である。

[0006] そのため、無機ナノ粒子は、高分子に対して高い配合割合で配合する場合には、ナノメートルサイズにすることにより大きくした比表面積の効果を存

分に発揮させることができず、つまり、上記した凝集を生じるので、かかる無機ナノ粒子が高分子に混合された電解質膜において、プロトン伝導性などの各種物性が低下するという不具合がある。

[0007] 本発明の目的は、イオン伝導性有機基同士が互いに近接することによって、イオンが伝導し易いパスを少なくとも形成することのできる、イオン伝導性有機無機複合粒子、粒子含有樹脂組成物およびイオン伝導性成形体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明のイオン伝導性有機無機複合粒子は、無機粒子の表面に有機基を有し、かつ、前記有機基の立体障害により、前記無機粒子が互いに接触しない形状を少なくとも有している粒子であって、前記有機基が、イオン伝導性基を含有していることを特徴としている。

[0009] また、本発明のイオン伝導性有機無機複合粒子では、前記イオン伝導性基は、カチオン伝導性基であること、または、アニオン伝導性基であることが好適である。

[0010] また、本発明のイオン伝導性有機無機複合粒子では、イオン伝導性基の存在割合が、0.01～10 (mmol/g) であることが好適である。

[0011] また、本発明のイオン伝導性有機無機複合粒子は、水熱合成により得られることが好適である。

[0012] また、本発明の粒子含有樹脂組成物は、樹脂と、前記樹脂中に混合されているイオン伝導性有機無機複合粒子とを含み、前記イオン伝導性有機無機複合粒子は、無機粒子の表面に有機基を有し、かつ、前記有機基の立体障害により、前記無機粒子が互いに接触しない形状を少なくとも有している粒子であって、前記有機基が、イオン伝導性基を含有していることを特徴としている。

[0013] また、本発明のイオン伝導性成形体は、樹脂と、前記樹脂中に混合されているイオン伝導性有機無機複合粒子とを含む粒子含有樹脂組成物樹脂から成形されるイオン伝導性成形体であって、前記イオン伝導性有機無機複合粒子

は、無機粒子の表面に有機基を有し、かつ、前記有機基の立体障害により、前記無機粒子が互いに接触しない形状を少なくとも有している粒子であって、前記有機基が、イオン伝導性基を含有していることを特徴としている。

[0014] また、本発明のイオン伝導性成形体は、イオン伝導性フィルムであることが好適である。

発明の効果

[0015] 本発明のイオン伝導性有機無機複合粒子は、無機粒子の表面に存在する有機基の立体障害により、無機粒子が互いに接触しない形状を少なくとも有しており、有機基がイオン伝導性基を有しているので、有機基同士が近接する、イオンが伝導し易いパスを形成することができる。

[0016] そのため、樹脂と、イオン伝導性有機無機複合粒子とを含む本発明の粒子含有樹脂組成物から成形される本発明のイオン伝導性成形体では、イオン伝導性有機無機複合粒子が、かかるパスによって、イオン伝導性成形体のイオン伝導性を向上させることができる。

[0017] また、本発明のイオン伝導性有機無機複合粒子は、寸法安定性（寸法維持性）に優れているので、かかるイオン伝導性有機無機複合粒子からなる構造体、および、イオン伝導性有機無機複合粒子が樹脂中に含まれる本発明の粒子含有樹脂組成物から成形される本発明のイオン伝導性成形体は、寸法安定性に優れている。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、実施例17のイオン伝導性有機無機複合粒子のTEM写真（1,000,000倍）の画像処理図を示す。

[図2]図2は、実施例20のイオン伝導性有機無機複合粒子のTEM写真（1,000,000倍）の画像処理図を示す。

[図3]図3は、実施例20のイオン伝導性有機無機複合粒子のTEM写真（200,000倍）の画像処理図を示す。

[図4]図4は、実施例においてプロトン伝導度の測定（交流インピーダンス法）に用いられるサンプルの断面図を示す。

発明の実施形態

- [0019] 本発明のイオン伝導性有機無機複合粒子は、無機粒子の表面に、有機基を有している。
- [0020] 具体的には、イオン伝導性有機無機複合粒子は、無機粒子を有機化合物で表面処理することにより得られる。
- [0021] 無機粒子を形成する無機物としては、例えば、典型元素、遷移元素などの金属元素からなる金属、例えば、ホウ素、ケイ素などの非金属元素からなる非金属、例えば、金属元素および／または非金属を含む無機化合物などが挙げられる。
- [0022] 金属元素または非金属元素としては、例えば、長周期型周期表（IUPAC、1989）で第ⅢB属のホウ素（B）－第ⅣB属のケイ素（Si）－第ⅤB属のヒ素（As）－第ⅥB属のテルル（Te）－第ⅦB属のアスタチン（At）を境界として、これらの元素およびその境界より、長周期型周期表において左側および下側にある元素が挙げられ、具体的には、例えば、例えば、Li、Na、K、Rb、Csなどのアルカリ金属など第ⅠA属元素、例えば、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Raなどのアルカリ土類金属などの第ⅡA属元素、例えば、Sc、Yなどの第ⅢA属元素、例えば、Ti、Zr、Hfなどの第ⅣA属元素、例えば、V、Nb、Taなどの第ⅤA属元素、例えば、Cr、Mo、Wなどの第ⅥA属元素、例えば、Mn、Reなどの第ⅦA属元素、例えば、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Ptなどの第ⅧA属元素、例えば、Cu、Ag、Auなどの第ⅠB属元素、例えば、Zn、Cd、Hgなどの第ⅡB属元素、例えば、B、Al、Ga、In、Tlなどの第ⅢB属元素、例えば、Si、Ge、Sn、Pbなどの第ⅣB属元素、例えば、As、Sb、Biなどの第ⅤB属元素、例えば、Te、Poなどの第ⅥB属元素、例えば、La、Ce、Pr、Ndなどのランタニド系列元素、例えば、Ac、Th、Uなどのアクチニウム系列元素などが挙げられる。
- [0023] 無機化合物としては、例えば、水素化物、水酸化物、窒化物、ハロゲン化

物、酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、金属錯体、有機金属化合物、硫化物、炭化物、リン化物などが挙げられる。また、無機化合物として、例えば、酸化窒化物、複合酸化物などの複合化合物も挙げられる。

[0024] 無機物のうち、好ましくは、無機化合物が挙げられ、さらに好ましくは、例えば、酸化物、硫酸塩が挙げられる。

[0025] 酸化物において、酸素と化合する元素としては、上記した金属、具体的には、第ⅠⅤA属元素、ランタニド系列元素が挙げられる。酸素と化合する元素として、好ましくは、Ti、Ceが挙げられる。

[0026] 酸化物として、具体的には、酸化チタン（二酸化チタン、酸化チタン（ⅠⅤ）、チタニア：TiO₂）、酸化セリウム（二酸化セリウム、酸化セリウム（ⅠⅤ）、セリア：CeO₂）などが挙げられる。

[0027] これら酸化物は、単独使用または2種以上併用することができる。

[0028] 硫酸塩は、硫酸イオン（SO₄²⁻）と、金属のカチオンとの化合物（より具体的には、硫酸（H₂SO₄）の水素原子が金属と置換した化合物）であって、硫酸塩に含まれる金属としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属などが挙げられる。アルカリ金属およびアルカリ土類金属としては、上記と同様のものが挙げられる。

[0029] 金属のうち、好ましくは、アルカリ土類金属が挙げられる。

[0030] 具体的には、硫酸塩としては、好ましくは、アルカリ土類金属を含む硫酸塩が挙げられ、そのような硫酸塩としては、例えば、硫酸ベリリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウム、硫酸ラジウムなどが挙げられ、好ましくは、硫酸バリウムが挙げられる。

[0031] これら硫酸塩は、単独使用または2種以上併用することができる。

[0032] 上記した無機物は、単独使用または2種以上併用することができる。

[0033] 有機化合物は、例えば、無機粒子の表面に有機基を導入する（配置させる）ための有機基導入化合物である。有機化合物は、具体的には、無機粒子の表面と結合可能な結合基と、有機基とを含有している。

[0034] 結合基としては、無機粒子の種類に応じて適宜選択され、例えば、カルボ

キシル基、リン酸基（ $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、ホスホノ基）、アミノ基、スルホ基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ 、スルホン酸基）、ヒドロキシル基、チオール基、エポキシ基、イソシアネート基（シアノ基）、ニトロ基、アゾ基、シリルオキシ基、イミノ基、アルデヒド基（アシル基）、ニトリル基、ビニル基（重合性基）などの官能基（結合性官能基）がなど挙げられる。好ましくは、カルボキシル基、リン酸基、アミノ基が挙げられる。

[0035] カルボキシル基には、例えば、エチルエステルなどのアルキルエステル基、例えば、酸無水物基などが含まれる。

[0036] リン酸基には、例えば、ジエトキシホスホニルエステルなどの、ジまたはモノアルコキシホスホニルエステル基などのホスホニルエステル基などが含まれる。

[0037] これら結合基は、有機化合物に1つあるいは複数含まれる。結合基が、有機化合物に複数含まれる場合には、好ましくは、カルボキシル基およびアミノ基の組合せが挙げられる。

[0038] また、結合基は、有機基の末端または側鎖に結合されている。

[0039] 有機基は、イオン伝導性基を含有しており、具体的には、イオン伝導性基および炭化水素基を含有している。

[0040] イオン伝導性基としては、例えば、プロトン（ H^+ ）、アンモニウムイオン（ NH_4^+ ）、リチウムイオン（ Li^+ ）、ナトリウムイオン（ Na^+ ）などのカチオンを伝導できるカチオン伝導性基、例えば、水酸化物イオン（ OH^- ）、炭酸イオン（ CO_3^{2-} ）などのアニオンを伝導できるアニオン伝導性基などが挙げられる。

[0041] カチオン伝導性基は、電離によってアニオンを生ずることができ、具体的には、例えば、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基などが挙げられる。

[0042] カチオン伝導性基として、カチオン伝導性の向上の観点から、好ましくは、スルホ基、カルボキシル基が挙げられ、カチオン伝導性のより一層の向上の観点から、さらに好ましくは、スルホ基が挙げられる。

[0043] アニオン伝導性基は、電離によってカチオンを生ずることができ、具体的

には、例えば、アミノ基などが挙げられる。

[0044] これらイオン伝導性基は、単独使用または異なる種類を複数併用することができる。

[0045] イオン伝導性基は、有機基の末端（好ましくは、他端、つまり、結合基に結合される一端の逆側端部）または側鎖に結合されている。

[0046] 炭化水素基には、結合基およびイオン伝導性基が結合しており、そのような炭化水素基としては、例えば、脂肪族基、脂環族基、芳香脂肪族基、芳香族基などの2価の炭化水素基などが挙げられる。

[0047] 脂肪族基としては、例えば、飽和脂肪族基、不飽和脂肪族基などが挙げられる。

[0048] 飽和脂肪族基としては、例えば、炭素数1～30のアルキレン基などが挙げられる。

[0049] アルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン、s-ブチレン、t-ブチレン、ペンチレン、イソペンチレン、ネオペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、イソオクチレン、ノニレン、イソノニレン、デシレン、イソデシレン、ウンデシレン、ドデシレン、トリデシレン、テトラデシレン、ペンタデシレン、ヘキサデシレン、ヘプタデシレン、オクタデシレン、ノナデシレン、イコシレン、トリアコンチレンなどの、炭素数1～30の直鎖または分岐アルキレン基（パラフィン系炭化水素基）などが挙げられる。好ましくは、炭素数4～30の直鎖アルキル基が挙げられる。

[0050] 不飽和脂肪族基としては、例えば、炭素数2～20のアルケニレン基、炭素数4～20のジエニレン基、炭素数6～20のトリエニレン基などの二重結合を有する二重結合含有脂肪族基、例えば、炭素数2～20のアルキニレン基などの三重結合を有する三重結合含有脂肪族基などが挙げられる。

[0051] アルケニレン基としては、例えば、エテニレン（ビニレン）、プロペニレン、ブテニレン、ペンテニレン、ヘキセニレン、オクテニレン、ノネニレン、デセニレン、ウンデセニレン、ドデセニレン、テトラデセニレン、ヘキサ

デセニレン、オクタデセニレン、イコセニレンなどの炭素数2～20のアルケニル基（オレフィン系炭化水素基）などが挙げられる。

[0052] ジエニレン基としては、例えば、1, 3-ブタジエニレンなどの共役二重結合を有する炭素数4～20のジエニレン基などが挙げられる。

[0053] トリエニレン基としては、1, 3, 5-ヘキサトリエニルなどの共役二重結合を有する炭素数6～20のトリエニレン基などが挙げられる。

[0054] アルキニレン基としては、例えば、プロピニレン、ブチニレン、ペンチニレン、ヘキシニレン、ヘプチニレン、オクチニレン、デシニレン、ウンデシニレン、ドデシニレン、トリデシニレン、テトラデシニレン、ペンタデシニレン、ヘキサデシニレン、ヘプタデシニレン、オクタデシニレンなどの炭素数2～20のアルキニレン基（アセチレン系炭化水素基）が挙げられる。

[0055] 不飽和脂肪族基として、好ましくは、二重結合含有脂肪族基が挙げられる。

[0056] 脂環族基としては、例えば、シクロプロピレン、シクロブチレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロヘプチレン、シクロオクチレンなどの炭素数3～20のシクロアルキレン基などが挙げられる。

[0057] 芳香脂肪族基としては、例えば、フェニルエチレン、フェニルプロピレン、フェニルブチレン、フェニルペンチレン、フェニルヘキシレン、フェニルオクチレン、フェニルデシレン、フェニルヘプチレン、ジフェニルメチレン、ジフェニルプロピレン、ビフェニルエチレンなどの炭素数7～20のアラルキレン基などが挙げられる。

[0058] 芳香族基としては、例えば、フェニレン、キシリレン、ナフチレンなどの炭素数6～20のアリーレン基が挙げられる。

[0059] 炭化水素基のうち、好ましくは、脂肪族基、芳香脂肪族基、芳香族基が挙げられる。

[0060] そして、上記した炭化水素基には、イオン伝導性基が結合されており、かかるイオン伝導性基および炭化水素基を含有する有機基は、イオン伝導性基含有炭化水素基とされる。

- [0061] イオン伝導性基含有炭化水素基として、具体的には、スルホ基含有炭化水素基、カルボキシル基含有炭化水素基、ホスホノ基含有炭化水素基、アミノ基含有炭化水素基などの、1価のイオン伝導性基含有炭化水素基が挙げられる。
- [0062] スルホ基含有炭化水素基としては、例えば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、5-スルホペンチル、6-スルホヘキシル、7-スルホヘプチル、8-スルホオクチル、9-スルホノニル、10-スルホデシルなどのスルホ飽和脂肪族基（スルホ脂肪族基）、例えば、スルホフェニルプロピル、スルホフェニルブチル、スルホフェニルペンチル、スルホフェニルヘキシル、スルホフェニルオクチル、スルホフェニルデシルなどのスルホ芳香脂肪族基、例えば、スルホフェニル、スルホキシリル、スルホナフチルなどのスルホ芳香族基などの、スルホ基を1つ含有するスルホ基含有炭化水素基が挙げられる。さらに、例えば、5, 7-ジスルホヘプチルなどのジスルホ飽和脂肪族基（モノスルホ脂肪族基）などの、スルホ基を2つ含有するジスルホ基含有炭化水素基も挙げられる。
- [0063] カルボキシル基含有炭化水素基としては、例えば、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、5-カルボキシペンチル、6-カルボキシヘキシル、8-カルボキシオクチル、10-カルボキシデシルなどのカルボキシ飽和脂肪族基や、3-カルボキシ-2-メチルプロペニルなどのカルボキシ不飽和脂肪族基などのカルボキシ脂肪族基、例えば、カルボキシフェニルヘキシルなどのカルボキシ芳香脂肪族基、例えば、カルボキシフェニルなどのカルボキシ芳香族基などが挙げられる。また、カルボキシル基含有炭化水素基としてとして、プロピオン酸エチルエステル基などのカルボン酸アルキルエステル基なども挙げられる。
- [0064] ホスホノ基含有炭化水素基としては、例えば、3-ホスホノプロピル、4-ホスホノブチル、5-ホスホノペンチル、6-ホスホノヘキシル、8-ホスホノクチルなどのホスホノ飽和脂肪族基などのホスホノ基含有脂肪族基、例えば、ホスホノフェニルヘキシルなどのホスホノ基含有芳香脂肪族基、例

例えば、ホスホノフェニルなどのホスホノ基含有芳香族基などが挙げられる。

[0065] アミノ基含有炭化水素基としては、例えば、3-アミノプロピル、4-アミノブチル、5-アミノペンチル、6-アミノヘキシル、8-アミノオクチルなどのアミノ飽和脂肪族基などのアミノ脂肪族基、例えば、アミノフェニルヘキシルなどのアミノ芳香脂肪族基、例えば、アミノフェニル、ピリジニルなどのアミノ芳香族基などが挙げられる。

[0066] 上記したイオン伝導性基含有炭化水素基として、具体的には、イオン伝導性の向上の観点から、好ましくは、スルホ基含有炭化水素基、カルボキシル基含有炭化水素基、アミノ基含有炭化水素基が挙げられ、イオン伝導性のより一層の向上の観点から、さらに好ましくは、スルホ基含有炭化水素基、アミノ基含有炭化水素基が挙げられる。

[0067] 有機化合物は、上記したイオン伝導性基含有炭化水素基の炭化水素基に、結合基が結合された、イオン伝導性基／結合基併有炭化水素（第1の有機化合物）とされる。

[0068] そのような有機化合物（第1の有機化合物）としては、具体的には、スルホ基含有有機化合物、カルボキシル基含有有機化合物、ホスホノ基含有有機化合物、アミノ基含有有機化合物などが挙げられる。

[0069] スルホ基含有有機化合物は、イオン伝導性基がスルホ基であって、結合基がカルボキシル基である場合には、例えば、2-スルホエタン酸（スルホ酢酸）、3-スルホプロパン酸、4-スルホブタン酸、5-スルホペンタン酸、6-スルホヘキサン酸、7-スルホヘプタン酸、8-スルホオクタン酸、9-スルホノナン酸、10-スルホデカン酸などのスルホ飽和脂肪族基含有カルボン酸（スルホ脂肪族基含有カルボン酸）、例えば、スルホフェニルプロピオン酸、ジ（スルホフェニル）プロピオン酸、スルホフェニルブタン酸、スルホフェニルペンタン酸、スルホフェニルヘキサン酸、スルホフェニルオクタン酸、スルホフェニルデカン酸などのスルホ芳香脂肪族基含有カルボン酸、例えば、スルホ安息香酸などのスルホ芳香族基含有カルボン酸などの、モノスルホカルボン酸が挙げられる。

- [0070] また、スルホ基含有有機化合物として、例えば、5, 7-ジスルホヘプタン酸などのジスルホカルボン酸も挙げられる。
- [0071] さらに、スルホ基含有有機化合物としては、結合基がカルボキシル基およびアミノ基である場合には、例えば、2-アミノ-3-スルホプロパン酸（システイン酸）などのスルホアミノ酸（スルホモノアミノモノカルボン酸）も挙げられる。
- [0072] カルボキシル基含有有機化合物は、イオン伝導性基がカルボキシル基であって、結合基もカルボキシル基である場合には、例えば、プロパン二酸（マロン酸）、ブタン二酸（コハク酸）、ペンタン二酸（グルタル酸）、ヘキサン二酸（アジピン酸）、オクタン二酸（セバシン酸）、デカン二酸などの飽和脂肪族ジカルボン酸、例えば、イタコン酸（2-メチリデンコハク酸）などの不飽和脂肪族ジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。また、例えば、6-カルボキシフェニルヘキサン酸などの芳香脂肪族ジカルボン酸、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸なども挙げられる。
- [0073] また、カルボキシル基含有有機化合物としては、結合基がホスホニルエステル基である場合には、例えば、3-（ジエトキシーホスホニル）プロピオン酸エチルエステル、8-デシルホスホン酸ジエチルエステル、10-オクチルホスホン酸ジエチルエステル、10-（ジエトキシーホスホニル）デカン酸エチルエステルなどのリン酸基（ホスホニルエステル基）含有アルキルエステルなども挙げられる。
- [0074] ホスホノ基含有有機化合物としては、イオン伝導性基がホスホノ基であって、結合基がカルボキシル基である場合には、例えば、3-ホスホノプロパン酸、4-ホスホノブタン酸、5-ホスホノペンタン酸、6-ホスホノヘキサン酸、8-ホスホノオクタン酸などのホスホノ飽和脂肪族基含有カルボン酸（ホスホノ飽和脂肪酸）などのホスホノ基含有脂肪族基含有カルボン酸（ホスホノ脂肪酸）、例えば、ホスホノフェニルヘキサン酸などのホスホノ基含有芳香脂肪族基カルボン酸、例えば、ホスホノ安息香酸などのホスホノ基

含有芳香族カルボン酸などが挙げられる。

[0075] アミノ基含有有機化合物は、イオン伝導性基がアミノ基であって、結合基がカルボキシル基である場合には、例えば、3-アミノプロパン酸（ β -アラニン）、4-アミノブタン酸（ γ -アミノ酸）、6-アミノヘキサン酸、8-アミノオクタン酸などのアミノ飽和脂肪族基含有カルボン酸などのアミノ脂肪族基含有カルボン酸、例えば、アミノフェニルヘキサン酸などのアミノ芳香脂肪族基含有カルボン酸、例えば、アミノ安息香酸などのアミノ芳香族基含有カルボン酸などが挙げられる。

[0076] これら有機化合物は、単独使用または2種以上併用することができる。

[0077] 有機化合物として、具体的には、イオン伝導性の向上の観点から、好ましくは、スルホ基含有有機化合物、カルボキシル基含有有機化合物、アミノ基含有有機化合物が挙げられ、イオン伝導性のより一層の向上の観点から、さらに好ましくは、スルホ基含有有機化合物、アミノ基含有有機化合物が挙げられる。

[0078] また、上記した有機化合物（第1の有機化合物、イオン伝導性基／結合基併有炭化水素）とともに、イオン伝導性基を含有しない有機化合物（第2の有機化合物、イオン伝導性基不含／結合基含有炭化水素）を併用することもできる。

[0079] 第2の有機化合物は、上記した第1の有機化合物において、イオン伝導性基を水素に置換した有機化合物であって、具体的には、ヘキシル、デシルなどの1価の（飽和）脂肪族基などの、1価の炭化水素基を有するカルボン酸が挙げられる。具体的には、ヘキサン酸、デカン酸などが挙げられる。

[0080] そして、イオン伝導性有機無機複合粒子は、無機物と有機化合物とを、反応処理、好ましくは、高温処理することによって得ることができる。

[0081] 高温処理は、溶媒中で実施される。溶媒としては、例えば、水、例えば、上記した有機化合物が挙げられる。

[0082] 具体的には、無機物および有機化合物を水中で高圧下において高温処理する（水熱合成、水熱反応）か、または、無機物を有機化合物中で高温処理（

有機化合物中での高温処理)することにより、イオン伝導性有機無機複合粒子を得る。つまり、無機物により形成される無機粒子の表面を有機化合物で表面処理することにより、イオン伝導性有機無機複合粒子を得ることができる。

[0083] 水熱合成では、例えば、上記した無機物と有機化合物とを、高温および高圧下において、水の存在下で、反応させる(第1の水熱合成)。

[0084] 第1の水熱合成に供せられる無機物として、好ましくは、硫酸塩が挙げられる。

[0085] 各成分の配合割合は、無機物100質量部に対して、有機化合物の総量が、例えば、1~1500質量部、好ましくは、5~500質量部、さらに好ましくは、5~250質量部であり、水が、例えば、50~8000質量部、好ましくは、80~6600質量部、さらに好ましくは、5~4500質量部である。

[0086] なお、有機化合物の密度が、通常、0.8~1.1g/mLであることから、有機化合物の総量の配合割合は、無機物100gに対して、例えば、0.9~1880mL、好ましくは、4.5~630mL、さらに好ましくは、4.5~320mLである。

[0087] また、有機化合物の総モル数は、無機物1モルに対して、例えば、0.01~1000モル、好ましくは、0.02~50モル、さらに好ましくは、0.1~10モルである。

[0088] また、水の密度が、通常、1g/mL程度であることから、水の配合割合は、無機物100gに対して、例えば、50~8000mL、好ましくは、80~6600mL、さらに好ましくは、500~4500mLである。

[0089] 水熱反応における反応条件は、具体的には、加熱温度が、例えば、100~500℃、好ましくは、200~400℃である。また、圧力が、例えば、0.2~50MPa、好ましくは、1~50MPa、さらに好ましくは、10~50MPaである。また、反応時間が、例えば、1~200分間、好ましくは、3~150分間である。一方、連続式の反応装置を用いた場合、

その反応時間は、例えば、1分間以下である。

[0090] 上記の反応において、得られる反応物は、主に水中に沈殿する沈殿物と、容器の内壁に付着する付着物とを含んでいる。

[0091] 沈殿物は、例えば、反応物を、重力または遠心力場によって、沈降させる沈降分離によって得る。好ましくは、遠心力場によって沈降させる遠心沈降（遠心分離）によって、反応物の沈殿物として得られる。

[0092] また、付着物は、例えば、へら（スパーテル）などによって、回収する。

[0093] なお、反応物は、溶媒を加えて未反応の有機化合物を洗浄し（つまり、有機化合物を溶媒に溶解させ）、その後、溶媒を除去して、回収（分離）することができる。

[0094] 溶媒としては、有機溶媒が挙げられ、そのような有機溶媒としては、具体的には、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどのアルコール（ヒドロキシル基含有脂肪族炭化水素）、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン（カルボニル基含有脂肪族炭化水素）、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、例えば、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン（具体的には、オルトジクロロベンゼン）などのハロゲン化芳香族炭化水素、例えば、テトラヒドロフランなどのエーテル、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、例えば、N-メチルピロリドン（NMP）、ピリジン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドなどの含窒素化合物、例えば、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミドなど非プロトン性溶媒などが挙げられる。

[0095] また、溶媒として、例えば、アンモニア水などのpH調整水溶液などの水系溶媒も挙げられる。

[0096] 上記した溶媒のうち、好ましくは、アルコールが挙げられる。

[0097] 洗浄後における反応物は、例えば、濾過、デカンテーションなどによって、溶媒（上澄み液）から分離して、回収する。その後、必要に応じて、反応

物を、例えば、加熱または気流などにより乾燥する。

[0098] これにより、無機粒子の表面に、有機基（イオン伝導性基含有炭化水素基）を含有する有機無機複合粒子を得ることができる。

[0099] なお、第1の水熱合成では、反応前の無機物と、反応後の無機粒子を形成する無機物とが、同一である。

[0100] 一方、無機物（仕込み原料）と、有機化合物とを水熱合成させることにより、仕込み原料である無機物と異なる無機物から形成される無機粒子を含むイオン伝導性有機無機複合粒子を得ることもできる（第2の水熱合成）。

[0101] 第2の水熱合成に供せられる無機物としては、例えば、水酸化物、金属錯体、有機金属化合物などが挙げられる。好ましくは、水酸化物、金属錯体が挙げられる。

[0102] 水酸化物において、水酸化物に含まれる元素（水酸化物イオン（ OH^- ）と化合するカチオンを構成する元素。）としては、上記した酸化物における酸素と化合する元素と同様のものが挙げられる。

[0103] 水酸化物としては、具体的には、水酸化セリウム（ $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ）が挙げられる。

[0104] 金属錯体において、金属錯体に含まれる元素（配位子と配位結合するカチオンを構成する元素。）としては、例えば、チタン、鉄、スズ、ジルコニウムなどが挙げられる。好ましくは、チタンが挙げられる。

[0105] 金属錯体の配位子としては、例えば、2-ヒドロキシオクタン酸、乳酸などのヒドロキシカルボン酸、例えば、乳酸アンモニウム塩などのヒドロキシカルボン酸塩などが挙げられる。

[0106] 金属錯体としては、例えば、2-ヒドロキシオクタン酸チタネート、チタンラクテート、チタンビス（アンモニウムラクテート）ジヒドロキシドなどが挙げられる。なお、金属錯体は、上記した元素および配位子から、公知の方法によって、得ることができる。

[0107] 有機化合物としては、例えば、上記した第1の水熱合成に用いられる有機化合物と同様のものが挙げられる。

- [0108] そして、第2の水熱合成では、無機物と有機化合物とを、高温および高压下において、水の存在下で、反応させる。
- [0109] 各成分の配合割合は、無機物100質量部に対して、有機化合物が、例えば、1～1500質量部、好ましくは、5～500質量部、さらに好ましくは、5～250質量部であり、水が、例えば、50～8000質量部、好ましくは、80～6600質量部、さらに好ましくは、80～4500質量部である。
- [0110] また、有機化合物の配合割合は、無機物100gに対して、例えば、0.9～1880mL、好ましくは、4.5～630mL、さらに好ましくは、4.5～320mLであり、有機化合物の配合モル数は、無機物1モルに対して、例えば、0.01～10000モル、好ましくは、0.1～10モルである。
- [0111] また、水の配合割合は、無機物100gに対して、例えば、50～8000mL、好ましくは、80～6600mL、さらに好ましくは、5～4500mLである。
- [0112] 第2の水熱合成における反応条件は、上記した第1の水熱合成における反応条件と同一である。
- [0113] これにより、仕込み無機原料と異なる無機物から形成される無機粒子の表面に、有機基（イオン伝導性基含有炭化水素基）を含有するイオン伝導性有機無機複合粒子を得る。
- [0114] また、上記した第2の水熱合成の処方では、各成分に、さらに、炭酸源または水素源を配合することもできる。
- [0115] 炭酸源としては、例えば、二酸化炭素（炭酸ガス）、例えば、蟻酸および／または尿素が挙げられる。
- [0116] 水素源としては、例えば、水素（水素ガス）、例えば、蟻酸、乳酸などの酸、例えば、メタン、エタンなどの炭化水素などが挙げられる。
- [0117] 炭酸源または水素源の配合割合は、無機物100質量部に対して、例えば、5～140質量部、好ましくは、10～70質量部である。

- [0118] なお、炭酸源の配合割合を、無機物 100 g に対して、例えば、5～100 mL、好ましくは、10～50 mL にすることもできる。また、炭酸源の配合モル数を、無機物 1 モルに対して、例えば、0.4～100 モル、好ましくは、1.01～10.0 モル、さらに好ましくは、1.05～1.30 モルに設定することもできる。
- [0119] また、水素源の配合割合を、無機物 100 g に対して、例えば、5～100 mL、好ましくは、10～50 mL にすることができる。また、水素源の配合モル数を、無機物 1 モルに対して、例えば、0.4～100 モル、好ましくは、1.01～10.0 モル、さらに好ましくは、1.05～2.0 モルに設定することもできる。
- [0120] 有機化合物中での高温処理では、無機物と有機化合物とを配合し、例えば、常圧下において、それらを加熱する。なお、有機化合物は、有機基導入化合物と、無機物を分散または溶解させるための溶媒とを兼ねながら、高温処理に供される。
- [0121] 有機化合物の総量の配合割合は、無機物 100 質量部に対して、例えば、10～10000 質量部、好ましくは、100～1000 質量部である。また、有機化合物の総量の体積基準の配合割合は、無機物 100 g に対して、例えば、10～10000 mL、好ましくは、100～1000 mL である。
- [0122] 加熱温度は、例えば、100℃を超過する温度、好ましくは、125℃以上、さらに好ましくは、150℃以上であり、通常、例えば、300℃以下、好ましくは、275℃以下である。加熱時間は、例えば、1～60 分間、好ましくは、3～30 分間である。
- [0123] 上記した各合成方法（第 1、第 2 の水熱合成、および、有機化合物中での高温処理）のうち、好ましくは、第 1 および第 2 の水熱合成が挙げられる。
- [0124] なお、有機化合物が、第 1 および第 2 の有機化合物を含有する場合には、各高温処理において、それらを同時に無機物に対して配合する。あるいは、無機物に対して、第 1 の有機化合物および第 2 の有機化合物を、順次配合に

して、その都度、反応処理することができる。あるいは、その逆であって、第2の有機化合物および第1の有機化合物を、順次配合にして、反応処理することもできる。

[0125] 好ましくは、第2および第1の有機化合物を、順次配合にして、その都度、反応処理する。

[0126] すなわち、まず、無機物と、第2の有機化合物とを、配合して、上記と同様の条件で反応処理を実施することにより、表面に、イオン伝導性基を含有しない炭化水素基を含有する有機無機複合粒子を得る。その後、有機無機複合粒子と、第1の有機化合物とを配合して、上記と同様の条件で、再度、反応処理を実施することにより、イオン伝導性有機無機複合粒子を得る。得られたイオン伝導性有機無機複合粒子は、無機粒子の表面に、イオン伝導性基不含有結合基含有炭化水素およびイオン伝導性基含有炭化水素基を含有している。

[0127] また、前駆体粒子を得た後、前駆体粒子を反応させて、イオン伝導性有機無機複合粒子を生成することもできる。

[0128] 前駆体粒子は、イオン伝導性基を生成する前駆体基を含有しており、具体的には、かかる前駆体基を含有する有機基を無機粒子の表面に含有している。そのような前駆体粒子は、無機物と、前駆体基含有炭化水素とを、上記と同様の条件で、反応処理することにより得られる。前駆体基含有炭化水素は、前駆体基を含有している。

[0129] 前駆体基としては、イオン伝導性基がスルホ基の場合には、例えば、チオール基（ $-SH$ ）、スルフィド基（ $-S-$ 基）、ジスルフィド基（ $-S-S-$ 基）など、酸化反応によってスルホ基を生成する含硫黄基、例えば、1価の芳香脂肪族基（具体的には、フェニルヘキシル、ジフェニルプロピル）、1価の芳香族基（具体的には、フェニル）など、スルホン化反応によってスルホ基が付加（水素原子と置換）される含芳香族環基が挙げられる。

[0130] 前駆体基含有炭化水素としては、例えば、10-チオデカン酸（10-カルボキシー-1-デカンチオール）、11-チオウンデカン酸（11-カ

ルボキシ-1-ウンデカンチオール)、 β -リポ酸などのチオール基含有カルボン酸、例えば、 α -リポ酸などの-S-S-基含有カルボン酸、例えば、6-フェニルヘキサン酸、3,3-ジフェニルプロピオン酸などの芳香脂肪族基含有カルボン酸、例えば、安息香酸などの芳香族基含有カルボン酸が挙げられる。

[0131] 前駆体粒子を調製するための反応処理の条件は、イオン伝導性有機無機複合粒子を調製するための反応処理の条件と同様である。前駆体基含有炭化水素は、結合基と、前駆体と、それらに結合される2価の炭化水素基とを含有している。結合基および炭化水素基は、上記と同様のものが挙げられる。

[0132] その後、得られた前駆体粒子を反応、具体的には、酸化反応またはスルホン化反応させて、前駆体基からイオン伝導性基を生成させることにより、イオン伝導性有機無機複合粒子を得る。

[0133] 酸化反応は、前駆体粒子に、酸化剤を配合して、高温処理することにより実施する。

[0134] 酸化剤としては、例えば、過酸化水素、過酸化カルボン酸（具体的には、過酢酸などの過カルボン酸）などの過酸化物などが挙げられる。

[0135] スルホン化反応は、前駆体粒子に、スルホン化剤を配合して、高温処理することにより実施する。

[0136] スルホン化剤としては、例えば、硫酸、例えば、塩化スルホン酸（クロロ硫酸）などのハロゲン化スルホン酸（ハロゲン化硫酸）、例えば、1,3,5-トリメチルベンゼンスルホン酸、デシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸ナトリウムなどの硫酸類などが挙げられる。

[0137] 高温処理の条件は、上記と同様である。

[0138] また、スルホン化反応は、例えば、公知の触媒を、系中に適宜の割合で添加することができる。

[0139] また、上記した酸化反応およびスルホン化反応は、上記した溶媒を配合して実施することもできる。

[0140] また、前駆体基からイオン伝導性基への生成率（転化率）を高めるために

、酸化反応およびスルホン化反応をそれぞれ繰り返し実施することもできる。つまり、転化率に応じて、酸化反応および／またはスルホン化反応を複数回実施する。具体的には、酸化反応およびスルホン化反応を、それぞれ、例えば、1～10回、好ましくは、1～5回、さらに好ましくは、1～3回、実施する。

[0141] 酸化剤またはスルホン化剤の配合割合は、前駆体粒子100質量部に対して、例えば、0.1～1000質量部、好ましくは、1～500質量部、さらに好ましくは、10～500質量部である。

[0142] また、上記した説明では、無機物から前駆体粒子を調製し、次いで、前駆体粒子からイオン伝導性有機無機複合粒子を調製しているが、例えば、無機物と前駆体基含有炭化水素とから、イオン伝導性有機無機複合粒子を一度に調製することもできる。

[0143] 具体的には、無機物と、前駆体基含有炭化水素と、酸化剤またはスルホン化剤とを水中で高圧下において高温処理する（水熱合成、水熱反応）。

[0144] 酸化剤またはスルホン化剤の配合割合および条件は、上記と同様である。

[0145] このようにして得られるイオン有機無機複合粒子（1次粒子）の形状は特に限定されず、例えば、異方性または等方性を有していてもよく、その平均粒子径（異方性を有している場合には、最大長さの平均値）が、例えば、200 μm 以下、好ましくは、1nm～200 μm 、さらに好ましくは、1nm～50 μm 、とりわけ好ましくは、3nm～10 μm である。

[0146] イオン伝導性有機無機複合粒子の平均粒子径は、後の実施例で詳述するが、透過型電子顕微鏡（TEM）および／または走査型電子顕微鏡（SEM）の画像解析によって、算出される。

[0147] また、上記により得られたイオン伝導性有機無機複合粒子を、湿式分級することもできる。

[0148] すなわち、イオン伝導性有機無機複合粒子に溶媒を加えて、それらを攪拌後、静置し、その後、上澄みと沈殿物とに分離する。溶媒としては、上記と同様のものが挙げられ、好ましくは、脂肪族炭化水素が挙げられる。

- [0149] その後、上済みを回収することにより、粒子径の小さいイオン伝導性有機無機複合粒子を得る。
- [0150] 湿式分級により、得られるイオン伝導性有機無機複合粒子（１次粒子）の平均粒子径を、例えば、１ｎｍ～４５０ｎｍ、好ましくは、１ｎｍ～２００ｎｍ、さらに好ましくは、１ｎｍ～１００ｎｍに調整することができる。
- [0151] このようにして得られるイオン伝導性有機無機複合粒子は、無機粒子の表面に、有機基を含有しており、また、その有機基がイオン伝導性基を含有している。
- [0152] なお、無機粒子の無機物は、例えば、Ｘ線回折法（ＸＲＤ）などにより同定され、有機基は、例えば、フーリエ変換赤外分光光度法（ＦＴ－ＩＲ）などにより同定され、イオン伝導性基は、例えば、Ｘ線光電子分光法（ＥＳＣＡ）などにより同定される。
- [0153] そして、このイオン伝導性有機無機複合粒子は、乾燥状態で、無機粒子同士が凝集しにくくなっており、たとえ、乾燥状態で見かけ上凝集しても、微視的には無機粒子同士の接触（つまり、２次粒子の形成）が防止されている。すなわち、凝集（２次粒子の形成）が防止され、樹脂中に１次粒子としてほぼ均一に分散される。
- [0154] 換言すれば、イオン伝導性有機無機複合粒子は、無機粒子の表面に有する有機基の立体障害により、無機粒子が互いに接触しない形状を少なくとも有している。具体的には、イオン伝導性有機無機複合粒子は、無機粒子が自己組織化し、かつ、組織間（無機粒子間）に空隙がある構造を少なくとも有している。
- [0155] さらに、イオン伝導性有機無機複合粒子において、有機基がイオン伝導性を発現することから、イオン伝導性有機無機複合粒子、さらには、イオン伝導性有機無機複合粒子を含有する粒子含有樹脂組成物（後述）およびイオン伝導性成形体（後述）は、イオン伝導性を有する。
- [0156] なお、イオン伝導性有機無機複合粒子において、有機基の量の、無機粒子の表面積に対する割合、つまり、イオン伝導性有機無機複合粒子における有

機基の表面被覆率（＝（有機基の数／無機粒子の表面の結合基の数）×１００）は、例えば、１％以上、好ましくは、１０％以上であり、通常、１００％以下である。

[0157] なお、表面被覆率の算出では、まず、透過型電子顕微鏡（TEM）によりイオン伝導性有機無機複合粒子の形状を確認するとともに、露出面（結合基に結合されていない無機粒子の表面）の表面積を仮定する。そして、平均粒子径を算出し、無機粒子の形状と、平均粒子径と、露出面の表面積とからイオン伝導性有機無機複合粒子において粒子表面に露出する原子の数（結合基と結合可能な原子の数）を算出する。

[0158] また、示差熱重量同時測定（TG-DTA）によりイオン伝導性有機無機複合体粒子を６００℃まで加熱したときの重量変化から、イオン伝導性有機無機複合体粒子に占める有機基の割合を算出する。その後、有機基の分子量、粒子の密度、平均体積から、粒子表面に露出する原子（結合基と結合可能な原子１個に占める有機基の量）を算出する。そして、それらから、表面被覆率を求める。２種類以上のイオン伝導性基を含む場合には、必要に応じて、結合基を脱離させて、後の実施例で詳述するESCA、TG-DTA、GC-MSの分析から有機基の定量により算出する。

[0159] また、イオン伝導性基の存在割合は、例えば、０．０１mmol/g以上、好ましくは、０．０５mmol/g以上であり、通常、１０mmol/g以下である。

[0160] イオン伝導性基の存在割合は、上記した表面被覆率から算出することができる。また、後の実施例で詳述するが、IEC（イオン交換容量）の分析結果からも算出される。

[0161] イオン伝導性基の存在割合が上記した範囲内であれば、所望のイオン伝導度を得ることができる。

[0162] そして、上記したイオン伝導性有機無機複合粒子と、樹脂とを配合して、粒子含有樹脂組成物を調製することができる。具体的には、イオン伝導性有機無機複合粒子を、樹脂に混合する（分散させる）。

- [0163] イオン伝導性有機無機複合粒子が分散される樹脂としては、特に限定されず、例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などが挙げられる。
- [0164] 熱硬化性樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、熱硬化性ウレタン樹脂などが挙げられる。
- [0165] 熱可塑性樹脂としては、例えば、熱可塑性フッ素樹脂（具体的には、ポリフッ化ビニリデン樹脂（PVdF）、エチレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体（ETFE）、四フッ化エチレンとパーフルオロアルコキシエチレンとの共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体（FEP）など）、オレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、マレイミド樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂（PEEK）、ポリアリルスルホン樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、熱可塑性ウレタン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、セルロース樹脂、液晶ポリマーなどが挙げられる。
- [0166] また、熱可塑性樹脂として、例えば、アイオノマー、ポリアニリン、ポリアセチレンなどの導電性樹脂、例えば、スチレン・ブタジエンゴム、フッ素ゴムなどの合成ゴムなども挙げられる。
- [0167] さらに、熱可塑性樹脂としては、例えば、上記した樹脂の変性物、混合物、さらには、上記した樹脂の単量体の共重合体も挙げられる。
- [0168] なお、上記した熱可塑性樹脂の重量平均分子量は、例えば、1万～1000万、好ましくは、10万～100万である。
- [0169] また、上記した樹脂は、イオン伝導性を有するイオン伝導性樹脂であってもよく、具体的には、そのようなイオン伝導性樹脂としては、例えば、スルホン酸基含有ポリマーとPVdFとのグラフト共重合体（スルホン酸基含有

P V d F)、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、スルホン化ポリエーテルスルホン樹脂、スルホン化P E E Kなどのスルホン化熱可塑性樹脂などが挙げられる。

- [0170] これら樹脂は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0171] 好ましくは、熱可塑性樹脂が挙げられる。
- [0172] また、上記した樹脂（具体的には、熱可塑性樹脂）の溶融温度は、例えば、200～300℃であり、軟化温度は、例えば、150～280℃である。
- [0173] イオン伝導性有機無機複合粒子を樹脂中に分散させるには、例えば、少なくともイオン伝導性有機無機複合粒子および樹脂を配合して、それらを、混合する。
- [0174] 上記したイオン伝導性有機無機複合粒子および樹脂を混合するには、それらを配合して、例えば、攪拌または振盪（震盪）する。あるいは、例えば、ボールミル、ロールミルなどのミル、例えば、混練機、例えば、乳鉢などの、イオン伝導性有機無機複合粒子および樹脂に剪断力を付与する公知の攪拌方法によってそれらを混合することもできる。なお、上記した各成分の混合後、必要により、ハイブリッドミキサーなどの攪拌脱泡機によって、粒子含有樹脂組成物中の気泡を除去することもできる。
- [0175] イオン伝導性有機無機複合粒子の配合割合は、樹脂100質量部に対して、例えば、0.1～9,900質量部、好ましくは、1～9,000質量部、さらに好ましくは、5～900質量部である。換言すれば、イオン伝導性成形体におけるイオン伝導性有機無機複合粒子の濃度が、例えば、0.1～99質量%、好ましくは、1～90質量%、さらに好ましくは、1～80質量%となるように、調整される。
- [0176] 好ましくは、イオン伝導性有機無機複合粒子、溶媒および樹脂を配合して、それらを攪拌して、粒子含有樹脂組成物（ワニス）を調製する。溶媒を配合することにより、粒子含有樹脂組成物の取扱性を向上させることができる。

[0177] 溶媒としては、特に限定されず、例えば、上記した洗浄で用いられる溶媒が挙げられ、さらには、それら以外に、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、例えば、酢酸エチルなどのエステル、例えば、エチレングリコール、グリセリンなどのポリオール、イソステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソボロニルアクリレート、ブチルアクリレート、メタクリレート、アクリル酸、テトラヒドロフルフリルアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、アクロイルモルフォリンなどのアクリル系モノマー、例えば、スチレン、エチレンなどのビニル基含有モノマー、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0178] これら溶媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0179] 溶媒の配合割合は、樹脂100質量部に対して、例えば、1～9900質量部、好ましくは、40～2000質量部、さらに好ましくは、50～1000質量部である。

[0180] なお、粒子含有樹脂組成物を調製するには、例えば、樹脂が常温で液化する場合（液状である場合）や、樹脂が加熱により溶融する場合には、溶媒を用いずに、樹脂をイオン伝導性有機無機複合粒子と配合することもできる。

[0181] このようにして調製される粒子含有樹脂組成物は、溶媒を含まない粒子含有樹脂組成物の溶融物とされる。

[0182] 加熱温度は、樹脂が熱可塑性樹脂からなる場合には、その溶融温度と同一あるいはそれ以上であり、具体的には、150～350℃である。また、樹脂が熱硬化性樹脂からなる場合には、樹脂がBステージ状態となる温度であって、例えば、85～140℃である。

[0183] その後、得られた粒子含有樹脂組成物を、例えば、公知の支持板上に塗布して塗膜を作製し、この塗膜を、冷却、硬化、乾燥することにより、イオン伝導性成形体をイオン伝導性フィルムとして成形する。また、公知のプレス機、混練り機、押し出し機などの成形機を用いて粒子含有樹脂組成物の成形

体を作製することもできる。

[0184] 溶媒を含む粒子含有樹脂組成物の塗布では、例えば、スピンコータ法、バーコータ法などの公知の塗布方法が用いられる。また、公知のアプリケータを用いて手塗により、粒子含有樹脂組成物を塗布することもできる。

[0185] なお、この粒子含有樹脂組成物の塗布において、塗布と同時にまたは直後に、溶媒が、揮発により除去される。なお、必要により、塗布後に、加熱により、溶媒を乾燥させることもできる。

[0186] なお、塗布の際に、粒子含有樹脂組成物の粘度は、例えば、エバポレータ、乾燥による濃縮などの工程を経て、適宜調節することができる。

[0187] 得られるイオン伝導性フィルムの厚みは、用途および目的に応じて適宜設定され、例えば、 $0.1 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ である。

[0188] なお、上記した粒子含有樹脂組成物を押出成形機などによって押出成形する溶融成形方法によって、イオン伝導性フィルムを成形することもできる。

[0189] また、粒子含有樹脂組成物を金型などに注入し、その後、例えば、熱プレスなどの熱成形によって、イオン伝導性成形体としてイオン伝導性ブロック（塊）として成形することもできる。

[0190] そして、本発明のイオン伝導性有機無機複合粒子は、無機粒子の表面に存在する有機基の立体障害により、無機粒子が互いに接触しない形状を少なくとも有する構造を形成することが可能である。

[0191] また、有機基がイオン伝導性基を有しているので、有機基同士が近接する、イオンが伝導し易いパスを形成することができる。

[0192] そのため、図1～図3が参照されるように、例えば、自己組織化したイオン伝導性有機無機複合粒子1には、イオン伝導性基からなるイオン伝導性のパス2が形成されるので、かかるパス2によって、イオン伝導性有機無機複合粒子1のイオン伝導性を得ることができる。

[0193] また、本発明のイオン伝導性有機無機複合粒子は、寸法安定性（寸法維持性）に優れているので、かかるイオン伝導性有機無機複合粒子からなる構造

体、および、イオン伝導性有機無機複合粒子が樹脂中に混合された本発明のイオン伝導性成形体は、寸法安定性（寸法維持性）に優れている。

[0194] 従って、上記により成形されたイオン伝導性成形体は、優れたイオン伝導度および優れた寸法安定性を確保することができ、イオン伝導性フィルムとして好適に用いられる。

[0195] そのようなイオン伝導性フィルムは、例えば、プロトン伝導性フィルムである場合には、具体的には、燃料電池のプロトン交換膜として用いられる。

[0196] また、イオン伝導性フィルムは、例えば、アニオン伝導性フィルムである場合には、具体的には、燃料電池のアニオン交換膜などとして用いられる。

[0197] 上記したイオン伝導性フィルムでは、イオン交換容量が、例えば、 $0.01 \sim 10$ [mmol/g] であり、イオン伝導度が、例えば、 $0.1 \sim 500$ [mS/cm] である。なお、イオン交換容量およびイオン伝導度の測定方法は、次の実施例において詳細に説明する。

[0198] そして、イオン伝導性フィルムを含むイオン伝導成形体は、エネルギー用途などを含む各種産業用途に用いられる。

実施例

[0199] 以下に、調製例、実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、それらに限定されない。

[0200] なお、粒子（イオン伝導性有機無機複合粒子、有機無機複合粒子、前駆体粒子などを含む）およびイオン伝導性フィルムの評価方法を以下に記載する。

（評価方法）

< X線回折法（XRD） >

粒子をガラスフォルダーに充填し、下記の条件でX線回折を実施した。その後、得られたピークから、データベース検索によって無機物の成分を帰属した。

[0201] X線回折装置：D8 DISCOVER with GADDS、Bruker AXS社製

(入射側光学系)

- ・ X線源 : $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$)、45 kV、360 mA
- ・ 分光器 (モノクロメータ) : 多層膜ミラー
- ・ コリメータ直径 : $300 \mu\text{m}$

(受光側光学系)

- ・ カウンタ : 二次元PSPC (Hi-STAR)
- ・ 粒子およびカウンタ間距離 : 15 cm
- ・ $2\theta = 20$ 、50、80度、 $\omega = 10$ 、25、40度、 $\text{Phi} = 0$ 度、 $\text{Psi} = 0$ 度
- ・ 測定時間 : 10分間
- ・ 帰属 (半定量ソフトウェア) : FPM EVA、Bruker AXS社製

<フーリエ変換赤外分光光度法 (FT-IR)>

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR-470Plus、JASCO社製) を用いるKBr法によって、粒子のフーリエ変換赤外分光光度測定を実施した。

<透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察>

TEM用グリッド (コロジオン膜、カーボン支持膜) 上に溶媒で希釈した粒子の粒子分散液 (固形分濃度1質量%以下) を滴下して、その後、乾燥し、透過型電子顕微鏡 (TEM) にて粒子を観察した。これによって、

この観察とともに、画像解析によって、粒子の平均粒子径を算出した。

[0202] また、TEMの画像から粒子の形状 (構造) を確認した。

[0203] その結果、無機粒子が互いに接触しない形状、つまり、無機粒子が自己組織化し、さらに、下記の基準で構造を評価した。

[0204] 空隙/有 : 自己組織間 (無機粒子間) に空隙がある構造を少なくとも有することを確認した。

[0205] 空隙/無 : 無機粒子が互いに接触した状態のみの構造、つまり、無機粒子が自己組織化せずに、単に凝集して、それらの間に隙間がない状態を有する

ことを確認した。

< X線光電子分光法 (E S C A) >

粒子を、アルミニウム製パンを用いてタブレット状に成形してサンプルを調製した後、E S C A装置 (Q u a n t u m 2 0 0 0、アルバック・ファイ社製) の試料台に固定した。このサンプルをワイドスキャン測定することにより、定性分析した。

[0206] 続いて、検出されたピークに対してナロースキャン測定を実施した。

[0207] ナロースキャン測定では、硫黄 (S) の 2 p スペクトルのピークおよび C - S 結合に起因するピークの 2 つのピーク波形解析と、硫黄 (S) の 2 p スペクトルのピークおよび S - S 結合に起因するピークの 2 つのピーク波形解析とを実施した。

[0208] その後、上記ピークの波形解析から、 $-SO_xH$ 基とチオール基 ($-SH$) との比率を算出し、 $-SO_xH$ 基をスルホ基 ($-SO_3H$) とした。

< 示差熱重量同時測定 (T G - D T A) >

熱分析装置 (E X S T A R 6 0 0 0、S E I K O 社製) で粒子を燃焼させて、粒子の仕込みの重量 (質量) と、酸素雰囲気中で燃焼した後の残存灰分重量 (質量) とから、無機粒子と、有機基との比率 (= 無機粒子 / 有機基) を算出した。

< ガスクロマトグラフ質量分析 (G C - M S) >

粒子 0. 1 g と、メタノール 3. 1 7 m L とを、高圧反応器に仕込み、高圧反応器の蓋を締めて 3 0 0 °C まで昇温、加圧した。到達圧力はおおよそ 4 0 M P a であった。反応温度に到達後 1 8 0 分間反応させた。

[0209] これにより、無機粒子の表面に存在する有機基を、無機粒子から脱離させて、メタノールに溶解させた。

[0210] その後、反応後のメタノール溶液 2 5 m l をメスフラスコに移し、メタノールでメスアップ (希釈) した。次いで、メンブランフィルター (開口径 : 0. 2 5 μ m) でろ過し、そのろ液 1 μ l をガスクロマトグラフ質量分析 (G C - M S) (7 8 9 0 A / 5 9 7 5 C i n e r t、A g i l e n t 社製)

に注入して分析した。

[0211] これにより、無機粒子の表面に残存していた有機基の量および分子量を測定した。

<イオン交換容量 (IEC)>

粒子のイオン交換容量 (IEC) を算出した。

[0212] すなわち、イオン交換容量は、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基の量であって、下記式 (1) で定義され、下記の測定方法に従って、算出される。

[0213] $\text{イオン交換容量} [\text{mmol/g}] = n / W_d \quad (1)$

n (酸基) : 粒子が有する酸基のモル量 [mmol]

W_d : 粒子の質量 [g]

(イオン交換容量の測定方法)

まず、粒子を秤量して、 W_d を測定した。

[0214] 次に、粒子を濃度 3 モル/L の塩化ナトリウム水溶液中に 60°C にて 24 時間浸漬することにより、酸基のプロトンをナトリウムイオンで置換した。プロトンが含まれる浸漬後の塩化ナトリウム水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で滴定することにより、 n (酸基) を求めた。

[0215] そして、 W_d および n を上記式 (1) に代入して、イオン交換容量 (IEC) を算出した。

<イオン伝導性基の定量>

上記した IEC の分析結果から、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基の修飾量を算出した。

[0216] また、必要に応じて、ESCA、TG-DTA、FT-IR および GC-MS の分析結果から、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基、カルボキシル基、アミノ基などの修飾量を得て、イオン伝導性基の存在割合を算出した。

[0217] 具体的には、TG-DTA により求めた無機粒子と有機基との比率 (= 無機粒子 / 有機基) から、1 g 当たりの修飾量 (mmol/g) を求めた (表 8 の実施例 15 および 17)。さらに、TEM により求めた平均粒子径から、1 g 当たりの有機物量 / 無機粒子の比表面積を算出した。さらに、無機粒子の露出表面積を TEM 観察より仮定して、無機粒子表面に出ている原子で

、結合基と結合可能な原子の数から無機粒子 1 g 当たりの結合基と結合可能な原子の量を求め、(1 g 当たりの有機物量) / (結合基と結合可能な原子の量) を求めることで、表面被覆率を算出した。

[0218] また、必要に応じて、E S C A および G C の結果から、- S H 基およびアルキル基の存在量を差し引いて、- S O₃ H 基、カルボキシル基、アミノ基などの修飾量を得、イオン伝導性基の存在割合を算出した。

<イオン伝導性フィルムの厚み(膜厚)>

イオン伝導性フィルムの厚み(膜厚)を、厚み測定器(ダイヤルシックネスゲージ G-6 C、最小表示: 1 / 1 0 0 0 mm、測定子直径: 5 mm、尾崎製作所社製)を用いて、温度 2 5 ± 2 °C、湿度 6 5 ± 2 0 % R H の下で測定した。

<イオン伝導性フィルムのプロトン伝導度の測定(交流インピーダンス法)>

イオン伝導性フィルム(5)を水中で1時間浸漬させて膨潤させた後、図4に示すように、2枚の白金箔電極(3)でイオン伝導性フィルム(5)を挟んでサンプル(4)を作製した。なお、イオン伝導性フィルム(5)を挟むときには、幅 1 0 mm の平板状の白金電極(3)は、厚み方向に投影したときに、1 0 mm の間隔を隔てて配置した。

[0219] その後、イオン伝導性フィルム(5)の抵抗(インピーダンス)を L C R メータ(8)により測定した。インピーダンスは、周波数範囲 1 0 k H z ~ 1 M H z で測定した。また、測定されたインピーダンスの実数部分を横軸に、虚数部分の絶対値を縦軸にしてプロットし、極小値の実数部分の値を抵抗 R (Ω) とした。

[0220] 膨潤させたときのイオン伝導性フィルム(5)の厚みを t [c m]、幅を h [c m]、白金電極(3)間の間隔(距離) L [c m] として、膜厚換算したプロトン伝導度 σ [m S / c m] を次式に従って算出した。

[0221] $\sigma = L / (R \times t \times h)$

<イオン伝導性成形体の寸法安定性(寸法維持性)>

イオン伝導性フィルムを、水中に24時間浸すことで、含水イオン伝導性フィルムとした。さらに、含水イオン伝導性フィルムを80度で24時間乾燥することにより乾燥イオン伝導性フィルムとした。これら、含水イオン伝導性フィルムおよび乾燥イオン伝導性フィルムの寸法（縦×横＝面積）を測定し、各イオン伝導性フィルムの面積を算出した。さらに、下記式より、水中の浸漬前後の増加率を算出することにより、寸法安定性（寸法維持性）を下記の基準で評価した。

[0222] 増加率（％）＝（含水イオン伝導性フィルムの面積）／（乾燥イオン伝導性フィルムの面積）×100－100

（基準）

○：増加率が10％未満であった。

[0223] ×：増加率が10％以上であった。

[0224] （調製例）

1. 有機無機複合粒子の調製

調製例1

5mLの高圧反応器（SHR-R6-500、AKICO社製）に、水酸化セリウム（Ce（OH）₄：和光純薬工業社製）と、デカン酸およびヘキサン酸と、純水とを、表1に記載の配合量で仕込んだ。

[0225] 次に、高圧反応器の蓋を締めて200℃まで昇温、加圧した。到達圧力はおおよそ10MPaであった。反応温度に到達後180分間反応させ、その後、50℃以下になるまで自然冷却した。

[0226] 次に、圧力を開放し、反応器のふたを開けて、エタノールを加えて中身を回収した。

[0227] 回収した生成物は、遠心機（商品名：HP-26XP、ベックマンコールター社製）にて、12000G、10分間遠心分離して、沈殿物（反応物）と上澄みを分離し、沈殿した生成物にエタノール5mLを加えて分散させた（洗浄工程）。この洗浄工程を5回繰り返した。その後、沈殿物中のエタノールを80℃で乾燥して、酸化セリウム（CeO₂）の表面に、デシル基およ

びヘキシル基が存在する有機無機複合粒子を得た。

[0228] 次いで、乾燥した有機無機複合粒子にヘキサン300mLを加えて、遠心機（商品名：MX-301、トミー精工社製）にて、10000G、4℃で5分間遠心分離して上澄みを回収した。

[0229] 次いで、回収した上澄み（粒子分散ヘキサン溶液）は、0.45 μ mのフィルターを用いて粗大な生成物を取り除いた。さらに、これを乾燥させることによって、有機無機複合粒子を得た。

[0230] 調製例1の配合処方および高温処理の表1に示す。

[0231]

[表1]

調製例	配合処方				高温処理条件			有機無機複合粒子			
	無機物	有機化合物	水	重量	温度 (°C)	圧力 (MPa)	反応時間 (min)	平均粒子径 (nm)	無機粒子	イオン伝導性基	前駆体基
調製例1	Ce(OH) ₄	ヘキササン酸 量 (ml) 13.6	量 (ml) 21.6	量 (ml) 386	200	10	180	6	CeO ₂	-	-

表1

2. イオン伝導性有機無機複合粒子の調製

実施例 1

5 mL の高圧反応器 (SHR-R6-500、AKICO社製) に、水酸化セリウム (Ce(OH)₄ : 和光純薬工業社製) と、DL- α -リポ酸と、3 質量% 過酸化水素水とを、表 2 に記載の配合量で仕込んだ。

[0232] 次に、高圧反応器の蓋を締め、振盪式加熱炉 (AKICO社製) にて 40

0℃に加熱し、高圧反応器内は約30MPaまで加圧されながら、10分間振盪とすることにより水熱合成した。

[0233] その後、高圧反応器を冷水中に投入することによって、急速冷却した。

[0234] 次いで、エタノールを加えて攪拌し、遠心機（商品名：MX-301、トミー精工社製）にて、15000Gで20分間遠心分離して、沈殿物（反応物）を上澄みから分離した（洗浄工程）。この洗浄操作を5回繰り返した。その後、沈殿物中のエタノールを80℃で加熱乾燥した。

[0235] 次いで、スクリー管瓶に、乾燥した粒子と、ヘキサンとを仕込み、遠心機（商品名：MX-301、トミー精工社製）にて、4000Gで5分間遠心分離して、上澄みと沈殿物とに分離させた。その後、上澄みを回収することにより、酸化セリウム（CeO₂）の表面に、5, 7-ジスルホヘプチル基（イオン伝導性基：2つのスルホ基）が存在するイオン伝導性有機無機複合粒子（あるいは前駆体粒子）を得た。

[0236] 実施例7～18および27

表2、3および5の記載に準拠して、配合処方および高温処理の条件を変更した以外は、実施例1と同様にして、イオン伝導性有機無機複合粒子を調製した。

2. 前駆体粒子の調製

実施例2～6、19～28および30～35

表2、4および5の記載に準拠して、各成分の配合処方を変更した以外は、実施例1と同様にして、前駆体粒子を調製した。

[0237]

[表2]

表2

実施例	配合処方					高温処理条件				イオン伝導性有機無機複合粒子 または前駆体粒子						
	無機物	有機化合物		酸化剤	水	温度	圧力	反応時間	平均粒子径 (nm)	無機粒子	イオン伝導性基	前駆体基				
		量(g)	量(ml)										量(ml)	量(ml)	(°C)	(MPa)
実施例1	Ce(OH) ₄	0.695	DL-α-リボ酸	3% H ₂ O ₂ 水	1.52	400	30	10	5	CeO ₂	-SO ₃ H	-				
実施例2		1.000			2.63	1.5~30	10	4	-							
実施例3		0.920			3.97	30	10	4	-							
実施例4		0.695			2.08	40	10	4	-							
実施例5		0.545	2.33	40	10	7	-									
実施例6		HS-(CH ₂) ₁₀ -COOH	0.143	ヘキサ ン酸	0.139	4.14	200	30	10		4	-	-SH			
			0.460													
実施例7		DL-システイン酸	0.545	0.479	-	2.14	400	40	10		7	-	-SO ₃ H	-		
実施例8			0.460												3.61	30
実施例9	0.460		4.02							30					10	5

[0238] [表3]

表3

実施例	配合処方						高温処理条件				イオン伝導性有機無機複合粒子							
	無機物		有機化合物				水	温度 (°C)	圧力 (MPa)	反応 時間 (min)	平均粒 子径 (nm)	無機 粒子	イオン伝導 性基	前駆 体基				
	量(g)	量(ml)	量(ml)	量(ml)	量(ml)													
実施例10		0.5	0.264	オクチルホスホン酸ジエチルエステル	0.066	デシルホスホン酸ジエチルエステル	0.073	2.21	400	40	10	7	TiO ₂	-COOH	-			
実施例11	2-ヒドロキシオクタ ン酸チタネート	0.5	0.088	3-(ジエトキシ- ホスホニル) プロピオン酸エ チルエステル	0.062		0.218	2.25	400	40	10	8						
実施例12		0.5	0.176	10-(ジエトキシ-ホス ホニル) デカン酸エチルエ ステル	0.125	-		2.32	400	40	10	10						
実施例13		0.5	0.440	-		-		2.18	400	40	10	4~20						
実施例14	チタン(IV)ビス (アンモニウムラ クト)	2	0.440	-		-		1.92	200	10	10	3						
実施例15	ジヒドロキシド水 溶液*1	2	0.632	-		-		0.94	300	10	10	5						
実施例16		1	0.733	-		-		2.62	200	10	10	5						
実施例17	Ce(OH) ₄	1	0.286	-		-		3.72	200	10	10	7				CeO ₂	-NH ₂	-
実施例18		0.46	0.145	ヘキサノール	0.139	-		3.99	200	30	10	4						

* 1 : 固形分濃度50質量%

[0239]

[表4]

表4

実施例	配合処方					高温処理条件				イオン伝導性有機無機複合粒子 または前駆体粒子			
	無機物	有機化合物			水 量(ml)	温度 (°C)	圧力 (MPa)	反応 時間 (min)	平均粒 子径(nm)	無機 粒子	イオン 伝導性 基	前駆体基	
	量(g)	量(ml)		量(ml)									
実施例19	0.545	6-フェニル ヘキサン酸	0.126	-	2.49	400	40	10	10	CeO ₂	-	フェニルヘ キシル	-
実施例20	1.090	ヘキサン酸	0.488	-	2.13	400	40	10	6		-	-	-
実施例21	0.545	安息香酸	0.160(g)	-	2.46	400	40	10	14		-	フェニル	-
実施例22	1.090	安息香酸	0.320(g)	安息香酸	1.81	400	40	10	4~8	CeO ₂	-	フェニル	フェニル
実施例23	0.545	ヘキサン酸	0.262	ヘキサン酸	2.26	400	40	10	14		-	-	-
実施例24	0.055	6-フェニル ヘキサン酸	0.122	デカン酸	2.36	400	40	10	4~14		-	フェニルヘ キシル	-
実施例25	1.090	3,3-ジフェニル プロピオン酸	0.488	0.592(g)	1.54	400	40	10	6	BaSO ₄	-	ジフェニル プロピル	-
実施例26	0.500	-	0.350	-	3.40	300	30	10	30~80		-	-	-

[表5]

表5

実施例	配合処方				高温処理条件			イオン伝導性有機無機複合粒子 または前駆体粒子				
	無機物	有機化合物		酸化剤	水	温度 (°C)	圧力 (MPa)	反応 時間 (min)	平均粒 子径 (nm)	無機 粒子	イオン伝 導性基	前駆体 基
量(g)		量(ml)	量(ml)									
実施例27	有機無機複合粒子 (調製例1)	0.5	DL-α-L-乳酸	-	4.08	200	30	10	5	CeO ₂	-	-S-S-
実施例28		0.5		-	3.97	200	30	10	4		-	
実施例29		1		3% H ₂ O ₂ 水	2.63	0	200	30	10		5	-SO ₃ H
実施例30		1	0.913	-	2.63	200	30	10	5		-	
実施例31		1	0.913	-	2.63	200	30	60	5		-	
実施例32		0.5	0.241	-	4.18	200	30	10	4		-	
実施例33		0.5	0.286	-	2.33	400	40	10	5		-	
実施例34		0.5	0.483	-	3.94	200	30	10	4		-	
実施例35	0.5	0.571	-	2.05	400	40	10	4	-	-	-SH	

3. 前駆体粒子のスルホン化

実施例 36～69

表 6 および表 7 の記載に準拠して、前駆体粒子またはイオン伝導性有機無機複合粒子をスルホン化して、実施例 36～69 のイオン伝導性有機無機複合粒子を調製した。

[0241] つまり、まず、前駆体粒子 0.25 g を溶媒（水または 1 M 水酸化ナトリウム水溶液などの水系溶媒、アセトニトリル、ジクロロメタン、オルトジクロロベンゼンまたは DMSO などの有機溶媒。） 4.75 g に分散させ、粒子分散液を調製し、次いで、表 6 および表 7 に記載の配合量で、粒子分散液と、酸化剤またはスルホン化剤とを配合し、表 6 および表 7 に記載された反応条件で高温処理することにより、前駆体粒子をスルホン化した。

[0242] なお、実施例 36 のイオン伝導性有機無機複合粒子は、実施例 1 のイオン伝導性有機無機複合粒子をさらにスルホン化することにより得られており、実施例 69 のイオン伝導性有機無機複合粒子は、実施例 36 のイオン伝導性有機無機複合粒子を、さらにスルホン化することにより得られている。

[0243] つまり、実施例 36 は、スルホン化反応を 2 回実施したイオン伝導性有機無機複合粒子であり、実施例 69 は、スルホン化反応を 3 回実施したイオン伝導性有機無機複合粒子である。

[0244]

[表6]

表6

実施例	配合処方					反応条件	
	前駆体粒子またはイオン伝導性有機無機複合粒子	溶媒	酸化剤		スルホン化剤	混合方法	反応温度
	量(g)		量(g)	量(g)	量(g)		
実施例36	0.25	アセトニトリル	4.5	30%H ₂ O ₂ 水	0.5	撹拌	60°C/2h→70°C/2h
実施例37	1.5	水	9.4	30%H ₂ O ₂ 水	0.6	振盪	70°C/5h
実施例38	1.25	アセトニトリル	15	30%H ₂ O ₂ 水	2.5	撹拌	60°C/2h→70°C/2h
実施例39	1.25	アセトニトリル	15	30%H ₂ O ₂ 水	2.5	撹拌	60°C/2h→70°C/2h
実施例40	0.1	水	0.96	30%H ₂ O ₂ 水	0.04	振盪	70°C/7h
実施例41	0.1	水	0.864	30%H ₂ O ₂ 水	0.136	振盪	70°C/5h
実施例42	0.25	アセトニトリル	4.5	30%H ₂ O ₂ 水	0.5	撹拌	60°C/2h→70°C/2h
実施例43	0.05	ジクロロメタン	4	30%H ₂ O ₂ 水	—	撹拌	室温/3h
実施例44	0.05	オルトジクロロペンゼン	*2 a	—	クロロ硫酸 1,3,5-トリメチルベンゼン スルホン酸	撹拌	120°C/1h
実施例45	0.25	ジクロロメタン	29.6		クロロ硫酸	撹拌	室温⇒50°C*1
実施例46	0.25	ジクロロメタン	29.6		クロロ硫酸	撹拌	室温⇒50°C*1
実施例47	0.25	ジクロロメタン	29.6		クロロ硫酸	撹拌	室温⇒50°C*1
実施例48	0.25	ジクロロメタン	29.6		クロロ硫酸	撹拌	室温⇒50°C*1
実施例49	0.25	ジクロロメタン	29.6		クロロ硫酸	撹拌	室温⇒50°C*1
実施例50	0.1	ジクロロメタン	8		クロロ硫酸	撹拌	室温⇒50°C*1
実施例51	0.25	ジクロロメタン	29.6		クロロ硫酸	撹拌	室温⇒50°C*1

*1 : 3時間かけて、室温から50°Cに徐々に加熱

*2 : aとbとの総量が4ml

*3 : スルホン化剤の前駆体粒子に対する当量比(=スルホン化剤のスルホ基のモル数)／(前駆体粒子のカルボキシル基のモル数)が20

[表7]

表7

実施例	前駆体粒子またはイオン伝導性有機無機複合粒子	配合処方						反応条件		
		溶媒		酸化剤	スルホン化剤		混合方法	反応温度		
		量(g)	量(g)		量(g)	量(g)				
実施例52	実施例27	1.25	アセトニトリル	15	30% H_2O_2 水	-	2.5	撹拌	60℃/2h→70℃/2h	
実施例53	実施例28	0.75	水	9.7					振盪	70℃/5h
実施例54	実施例28	1.02	水	9.4		0.9	デシル硫酸ナトリウム	0.3	振盪	70℃/5h
			DMSO	2.5(ml)						
実施例55	実施例29	1.25	アセトニトリル	15		2.5	-	-	撹拌	60℃/2h→70℃/2h
実施例56	実施例30	0.25	水	4.8		0.2			撹拌	60℃/2h→70℃/2h
実施例57	実施例30	0.25	水	4.5		0.5			撹拌	60℃/2h→70℃/2h
実施例58	実施例30	0.25	1M NaOH 水溶液	4.5		0.5			撹拌	60℃/2h→70℃/2h
実施例59	実施例30	0.25	アセトニトリル	4.5		0.5	-	-	撹拌	60℃/2h→70℃/2h
実施例60	実施例30	0.25	アセトニトリル	4.5		0.5+0.5 ^{*1}			撹拌	(60℃/2h)+(60℃/2h) ^{*1}
実施例61	実施例30	0.25	アセトニトリル	4.5		1	-	-	撹拌	60℃/4h
実施例62	実施例30	0.75	アセトニトリル	13.5		1.5+1.5 ^{*2}			撹拌	(60℃/2h)+(60℃/2h) ^{*2}
実施例63	実施例30	1.25	アセトニトリル	15		2.5	撹拌	60℃/2h→70℃/2h		
実施例64	実施例31	1.25	アセトニトリル	15		2.5	撹拌	60℃/2h→70℃/2h		
実施例65	実施例32	0.25	アセトニトリル	4.5		0.5	撹拌	60℃/2h→70℃/2h		
実施例66	実施例33	0.25	アセトニトリル	4.5		0.5	撹拌	60℃/2h→70℃/2h		
実施例67	実施例34	1.5	水	9.5		0.5	振盪	70℃/5h		
実施例68	実施例35	0.25	アセトニトリル	4.5		0.5	撹拌	60℃/2h→70℃/2h		
実施例69	実施例36	0.25	アセトニトリル	4.5	0.5	撹拌	60℃/2h→70℃/2h			

*1 : 30%過酸化水素0.5gを配合して、60°Cで2h反応後、30%過酸化水素0.5gを追加して、60°Cで2hさらに反応

*2 : 30%過酸化水素1.5gを配合して、60°Cで2h反応後、30%過酸化水素1.5gを追加して、60°Cで2hさらに反応

4. イオン伝導性フィルムの作製

実施例70

まず、ポリフッ化ビニリデン樹脂（商品名：KFポリマーW#1100、PVdF、重量平均分子量28万、クレハ社製）と、NMPとを、表8の記載に準拠して、配合して、固形分濃度20質量%の樹脂溶液を調製した。

[0246] 別途、実施例41のイオン伝導性有機無機複合粒子と、NMPとを、表8の記載に準拠して、配合して、固形分濃度40質量%の粒子分散液を調製した。

[0247] 次いで、樹脂溶液と粒子分散液とを、表8の記載に準拠して、配合して、その後、乳鉢で、5分間、混合（攪拌）し、続いて、ハイブリッドミキサーで、2分間、脱泡することにより、イオン伝導性有機無機複合粒子を樹脂溶液に分散させた。これにより、透明な粒子含有樹脂組成物のワニス調製した。

[0248] 次いで、得られたワニスを、アプリケーションャーを用いた手塗りによって支持板上に塗布した。その後、必要により、溶媒を乾燥させた。

[0249] その後、塗布された粒子含有樹脂組成物を、80℃で、1時間、乾燥することにより、厚み14 μm のイオン伝導性フィルム（イオン伝導性成形体）を作製した。

[0250] 実施例71～73および比較例1～6

表8の記載に準拠して、実施例70と同様にして、樹脂溶液および粒子分散液をそれぞれ調製し、続いて、粒子含有樹脂組成物のワニスを調製し、その後、イオン伝導性フィルム（イオン伝導性成形体）を作製した。

[0251]

[表8]

実施例・ 比較例	粒子含有樹脂組成物の配合処方										イオン伝導性有機無機複合粒子の評価			イオン伝導性フィリムの評価		
	粒子分散液					樹脂溶液					イオン伝導性有機無機複合粒子の評価		厚み (μm)	イオン伝導性フィリム		
	イオン伝導性有機無機複合粒子	量(g)	溶媒	量(g)	樹脂1	量(g)	樹脂2	量(g)	溶媒	量(g)	IEC (mmol/g)	空隙の有無		イオン伝導度 σ (mS/cm)	イオン伝導性	寸法安定性
実施例70	実施例41	0.4	NMP	0.6	PVdF	0.1	-	-	NMP	0.4	0.15	有	28	3.21	カチオン伝導性	○
実施例71	実施例59	0.4	NMP	0.6	PVdF	0.075	スルホン酸基含有PVdF	0.025	NMP	0.4	0.13	有	10	4.65	カチオン伝導性	○
実施例72	実施例15	0.4	NMP	0.6	PVdF	0.075	スルホン酸基含有PVdF	0.025	NMP	0.4	0.90 ^{*3}	有	52	1.46	カチオン伝導性	○
実施例73	実施例17	0.4	NMP	0.6	PVdF	0.1	-	-	NMP	0.4	0.58 ^{*3}	有	30	10.85	アニオン伝導性	○
比較例1	-	-	-	-	PVdF	2	-	-	NMP	8	-	-	20	1.85	-	○
比較例2	-	-	-	-	PVdF	1.5	スルホン酸基含有PVdF	0.5	NMP	8	-	-	14	5.73	-	×
比較例3	CeO ₂ ^{*1}	0.8	NMP	1.2	PVdF	0.2	-	-	NMP	0.8	×	無	37	2.35	-	○
比較例4	CeO ₂ ^{*1}	0.8	NMP	1.2	PVdF	0.15	スルホン酸基含有PVdF	0.05	NMP	0.8	×	無	85	2.05	-	○
比較例5	TiO ₂ ^{*2}	0.8	NMP	1.2	PVdF	0.15	スルホン酸基含有PVdF	0.05	NMP	0.8	×	無	-	-	-	○
比較例6	TiO ₂ ^{*2}	0.8	NMP	1.2	PVdF	0.15	スルホン酸基含有PVdF	0.05	NMP	0.8	×	無	131	0.98	-	○

*1 : 高純度化学研究所社製、平均粒子径0.2 μm CeO₂*2 : 堺化学社製、商品名SSP-25 TiO₂

*3 : TG-DTAおよびIRの測定結果よりイオン伝導性基を算出した。

6. イオン伝導性有機無機複合粒子の自己組織化

表 9 の記載に従って、イオン伝導性有機無機複合粒子 0.1 質量部を、溶媒（例えば、NMP、トルエン、クロロホルム、ヘキサン、水、エタノール、メタノール、アセトンなどから適宜選択される溶媒）100 質量部に分散させて、粒子分散液を調製し、調製した粒子分散液を支持板上に塗布し、乾燥させて、イオン伝導性有機無機複合粒子を自己組織化させて、それらを、それぞれ、実施例 74～104 の自己組織化したイオン伝導性有機無機複合粒子とした。

[0252] 実施例 74～104 の自己組織化したイオン伝導性有機無機複合粒子について、下記の方法に基づいて評価した。

[0253] その結果を、表 9 に示す。

[0254]

[表9]

表9

実施例	イオン伝導性有機無機複合粒子	イオン伝導性有機無機複合粒子の評価		イオン伝導性フィルムの評価	
		IEC(mmol/g)	空隙	イオン伝導性	寸法安定性
実施例74	実施例1	—	有	カチオン伝導性	○
実施例75	実施例10	—	有	カチオン伝導性	○
実施例76	実施例11	—	有	カチオン伝導性	○
実施例77	実施例12	—	有	カチオン伝導性	○
実施例78	実施例13	—	有	カチオン伝導性	○
実施例79	実施例14	—	有	カチオン伝導性	○
実施例80	実施例16	—	有	カチオン伝導性	○
実施例81	実施例18	—	有	アニオン伝導性	○
実施例82	実施例27	—	有	カチオン伝導性	○
実施例83	実施例36	0.088	有	カチオン伝導性	○
実施例84	実施例37	0.14	有	カチオン伝導性	○
実施例85	実施例38	0.184	有	カチオン伝導性	○
実施例86	実施例39	0.132	有	カチオン伝導性	○
実施例87	実施例40	0.083	有	カチオン伝導性	○
実施例88	実施例42	—	有	カチオン伝導性	○
実施例89	実施例43	0.064	有	カチオン伝導性	○
実施例90	実施例44	—	有	カチオン伝導性	○
実施例91	実施例46	0.059	有	カチオン伝導性	○
実施例92	実施例48	0.061	有	カチオン伝導性	○
実施例93	実施例50	0.083	有	カチオン伝導性	○
実施例94	実施例53	—	有	カチオン伝導性	○
実施例95	実施例54	—	有	カチオン伝導性	○
実施例96	実施例57	0.184	有	カチオン伝導性	○
実施例97	実施例58	0.092	有	カチオン伝導性	○
実施例98	実施例59	0.320	有	カチオン伝導性	○
実施例99	実施例60	0.063	有	カチオン伝導性	○
実施例100	実施例61	0.088	有	カチオン伝導性	○
実施例101	実施例62	0.047	有	カチオン伝導性	○
実施例102	実施例63	0.085	有	カチオン伝導性	○
実施例103	実施例64	0.076	有	カチオン伝導性	○
実施例104	実施例67	—	有	カチオン伝導性	○

(評価)

1. イオン伝導性有機無機複合粒子および前駆体粒子の評価

各実施例および各比較例のイオン伝導性有機無機複合粒子および前駆体粒子について、下記の物性をそれぞれ評価し、それらの結果を表2～表8に示

す。

[0255] X R D : 実施例 1 ~ 3 5 (表 2 ~ 表 5)

FT-IR : 実施例 1 ~ 35 (表 2 ~ 表 5)

TEM : 実施例 1 ~ 3 5

(なお、実施例 1 ～ 35 のうち、実施例 17 および 20 のみを図 1 ～ 3 に例示した。)

IEC : 実施例 36 ~ 41、43、46、48、50、
57 ~ 64、および、67 (表 8 および表 9)

2. イオン伝導性フィルムの評価

各実施例および各比較例のイオン伝導性フィルムについて、下記の物性をそれぞれ評価し、それらの結果を表8および表9に示す。

[0256] サイズ : 実施例 70~73、比較例 3~6 (表 8)

イオン伝導度 : 実施例 70 ~ 73、比較例 3 ~ 6 (表 8)

寸法安定性 : 実施例 70 ~ 104、比較例 1 ~ 6 (表 8 および表 9)

(寸法維持性)

空隙の有無 : 実施例 74 ~ 104、比較例 1 ~ 6 (表 9)

なお、上記説明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記の特許請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

[0257] イオン伝導性有機無機複合粒子が樹脂中に混合されたイオン伝導性成形体は、燃料電池のプロトン交換膜や燃料電池のアニオン交換膜などとして用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] 無機粒子の表面に有機基を有し、かつ、前記有機基の立体障害により、前記無機粒子が互いに接触しない形状を少なくとも有している粒子であって、
- 前記有機基が、イオン伝導性基を含有していることを特徴とする、イオン伝導性有機無機複合粒子。
- [請求項2] 前記イオン伝導性基は、カチオン伝導性基であることを特徴とする、請求項1に記載のイオン伝導性有機無機複合粒子。
- [請求項3] 前記イオン伝導性基は、アニオン伝導性基であることを特徴とする、請求項1に記載のイオン伝導性有機無機複合粒子。
- [請求項4] イオン伝導性基の存在割合が、0.01～10 (mmol/g)であることを特徴とする、請求項1に記載のイオン伝導性有機無機複合粒子。
- [請求項5] 水熱合成により得られることを特徴とする、請求項1に記載のイオン伝導性有機無機複合粒子。
- [請求項6] 樹脂と、
- 前記樹脂中に混合されているイオン伝導性有機無機複合粒子とを含み、
- 前記イオン伝導性有機無機複合粒子は、無機粒子の表面に有機基を有し、かつ、前記有機基の立体障害により、前記無機粒子が互いに接触しない形状を少なくとも有している粒子であって、
- 前記有機基が、イオン伝導性基を含有していることを特徴とする、粒子含有樹脂組成物。
- [請求項7] 樹脂と、
- 前記樹脂中に混合されているイオン伝導性有機無機複合粒子とを含む粒子含有樹脂組成物樹脂から成形されるイオン伝導性成形体であって、
- 前記イオン伝導性有機無機複合粒子は、無機粒子の表面に有機基を

有し、かつ、前記有機基の立体障害により、前記無機粒子が互いに接触しない形状を少なくとも有している粒子であって、

前記有機基が、イオン伝導性基を含有していることを特徴とする、イオン伝導性成形体。

[請求項8] イオン伝導性フィルムであることを特徴とする、請求項7に記載のイオン伝導性成形体。

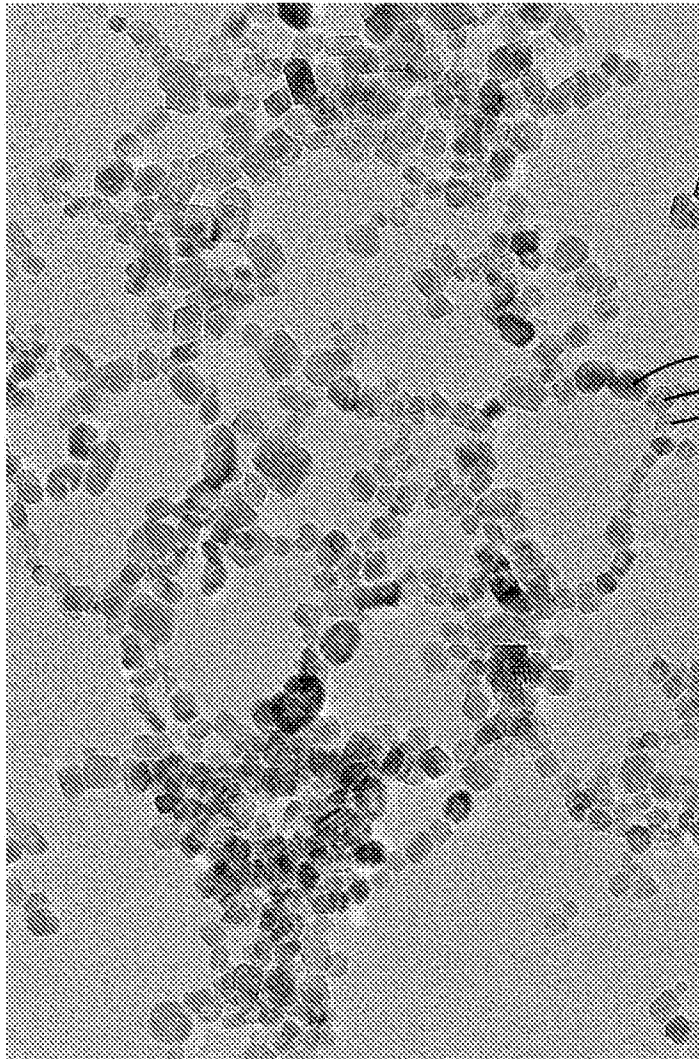
[図1]

図 1

TEM写真

実施例17

(1,000,000倍)


20 nm

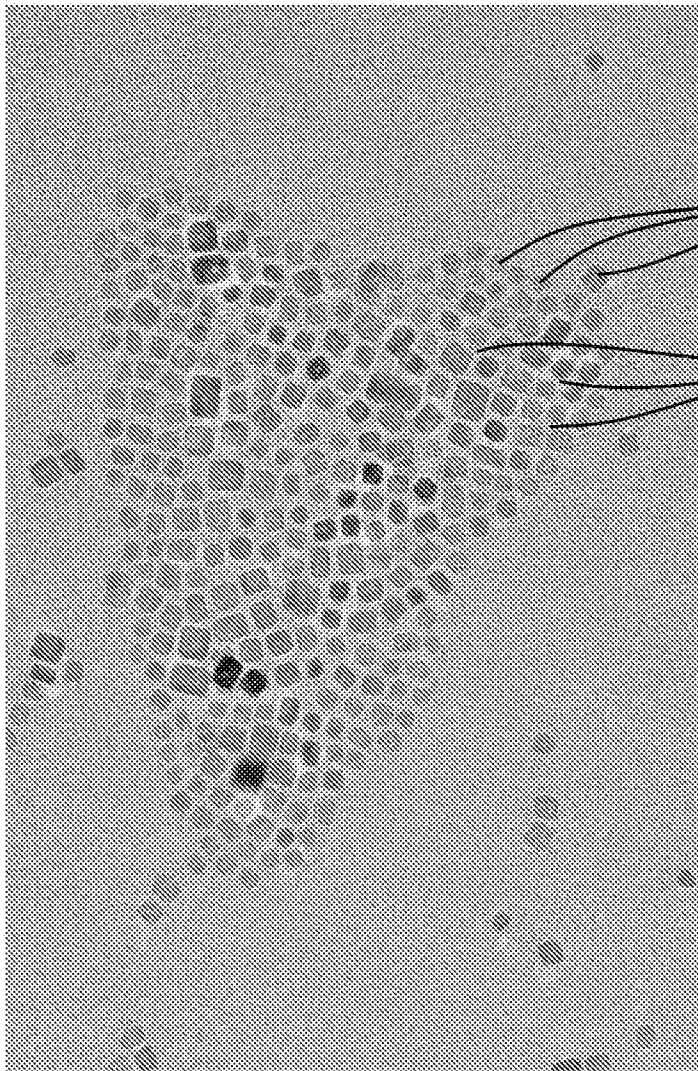
[図2]

図2

TEM写真

実施例20

(1,000,000倍)



20 nm

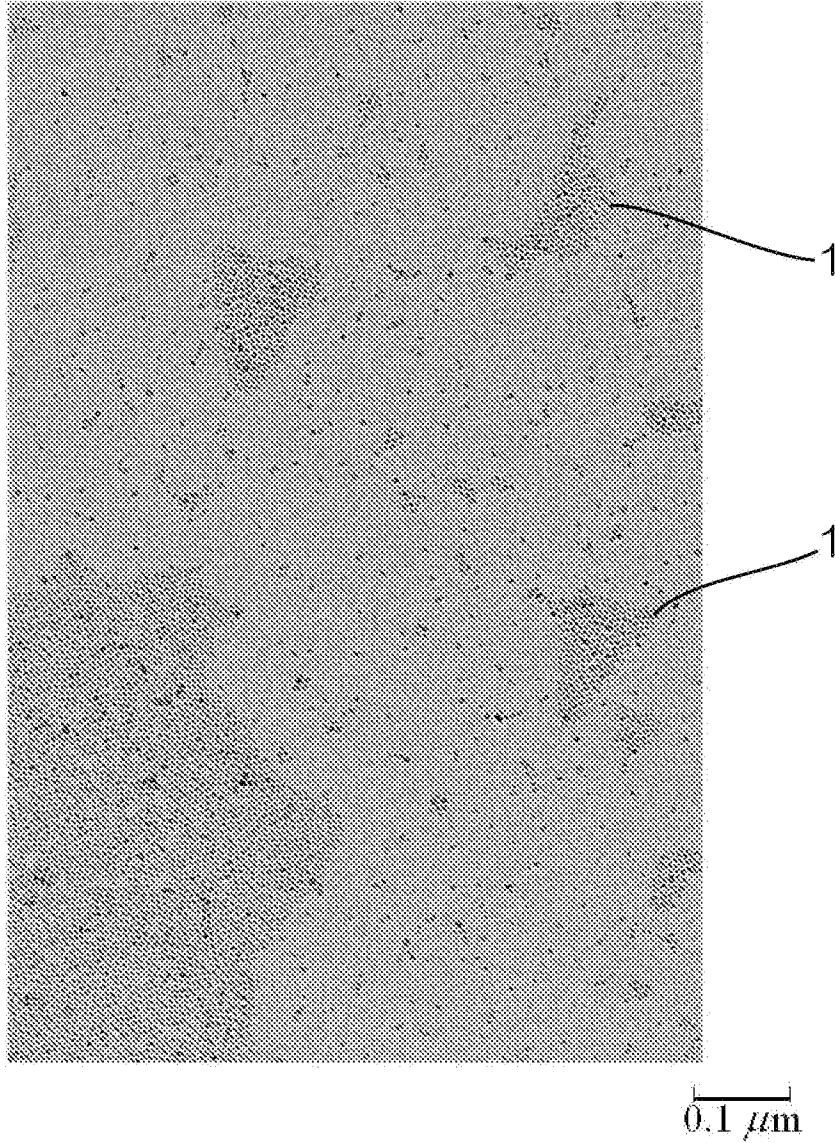
[図3]

図3

TEM写真

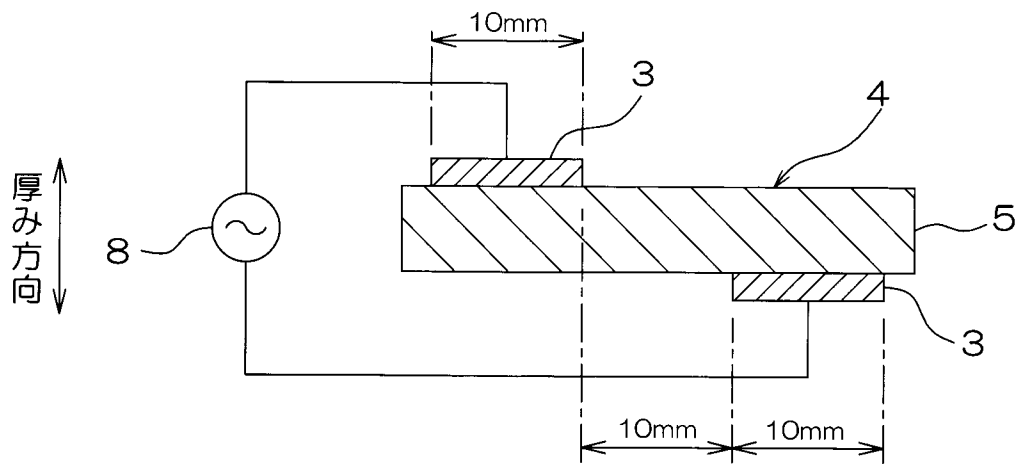
実施例20

(×200,000倍)



[図4]

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F17/00(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L101/00(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)

C01F1/00-17/00, C01G1/00-99/00, B01F17/00-17/56, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CiNii

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 2007-99611 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 19 April 2007 (19.04.2007), claims; example 7 & US 2007/078215 A1 claims; example 7 & KR 10-2007-38251 A	1, 2, 4, 6-8 5
X A	JP 2010-51952 A (Canon Inc.), 11 March 2010 (11.03.2010), claims; paragraphs [0062] to [0066]; examples & WO 2010/013822 A2 description, page 19, line 18 to page 21, line 2	1, 3, 4, 6-8 5

☒ 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

"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
05 July, 2011 (05.07.11)

Date of mailing of the international search report
19 July, 2011 (19.07.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059033

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/083786 A1 (Kao Corp.), 26 July 2007 (26.07.2007), claims & EP 1975136 A1 claims & JP 2007-326766 A & KR 10-2008-91769 A & CN 101370747 A	1, 3, 4
A	JP 2005-194148 A (Tohoku Techno Arch Co., Ltd.), 21 July 2005 (21.07.2005), claims (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059033

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:

The invention in claim 1 of the present application cannot be considered to be novel in the light of the inventions described in the following documents 1 - 3, and does not have a special technical feature.

Consequently, the present application does not comply with unity of invention.

The inventions in claims 1 and 2 are relevant to main invention of the present application.

Document 1: JP 2007-99611 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 19 April 2007 (19.04.2007)

Document 2: JP 2010-51952 A (Canon Inc.), 11 March 2010 (11.03.2010)

Document 3: WO 2007/083786 A1 (Kao Corp.), 26 July 2007 (26.07.2007)

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.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01F17/00(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L101/00(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 (I P C))

Int.Cl. C01F1/00-17/00, C01G1/00-99/00, B01F17/00-17/56, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

CiNii

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 2007-99611 A (三星電子株式会社) 2007.04.19, 特許請求の範囲, 実施例 7 & US 2007/078215 A1, 特許請求の範囲, 実施例 7 & KR 10-2007-38251 A	1, 2, 4, 6-8 5
X A	JP 2010-51952 A (キヤノン株式会社) 2010.03.11, 特許請求の範囲, [0062]-[0066], 実施例 & WO 2010/013822 A2, 明細書第 19 頁第 18 行目-第 21 頁第 2 行目	1, 3, 4, 6-8 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

永田 史泰

4 G

3 0 2 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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	WO 2007/083786 A1 (花王株式会社) 2007. 07. 26, 特許請求の範囲 & EP 1975136 A1, 特許請求の範囲 & JP 2007-326766 A & KR 10-2008-91769 A & CN 101370747 A	1, 3, 4
A	JP 2005-194148 A (株式会社東北テクノアーチ) 2005. 07. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8

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（PCT 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PCT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。

請求項1に係る本願発明は、下記文献1-3に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

したがって、本願は事後的に発明の単一性を満たさない。

本願の主発明は、請求項1, 2に係る発明である。

文献1: JP 2007-99611 A（三星電子株式会社）2007.04.19

文献2: JP 2010-51952 A（キャノン株式会社）2010.03.11

文献3: WO 2007/083786 A1（花王株式会社）2007.07.26

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。