

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 8 月 3 日(03.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/130905 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 69/08 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08K 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002135
- (22) 国際出願日: 2017 年 1 月 23 日(23.01.2017)
- (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 2016-012297 2016 年 1 月 26 日(26.01.2016) JP
- (71) 出願人: 学校法人神奈川大学(KANAGAWA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒2218686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3 丁目 2 7 番 1 号 Kanagawa (JP). 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 横澤 勉(YOKOZAWA Tsutomu); 〒2218686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目 2 7 番 1 号 学校法人神奈川大学内 Kanagawa (JP). 江原 和也(EBARA Kazuya); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI

PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル 2 階 Tokyo (JP).

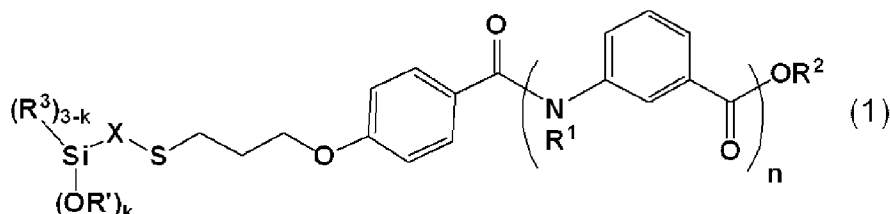
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: AROMATIC POLYAMIDE SURFACE MODIFIER OF SILICA SOL

(54) 発明の名称: シリカゾルの芳香族ポリアミド表面修飾剤



(57) Abstract: An aromatic polyamide characterized by being represented by formula (1) can be utilized as a modifier of the surface of inorganic microparticles. (In the formula, X represents a C1-10 alkylene group, R' each independently represent a C1-10 alkyl group or C6-20 aryl group, R¹ and R² each independently represent a C1-10 alkyl group, R³ each independently represent a C1-10 alkyl group or C6-20 aryl group, n represents an integer of 2 or higher, and k represents an integer of 1-3.)

(57) 要約: 式 (1) で表されることを特徴とする芳香族ポリアミドは、無機微粒子表面の修飾剤として利用可能である。(式中、X は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基を表し、R' は、互いに独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表し、R¹ および R² は、互いに独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表し、R³ は、互いに独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表し、n は、2 以上の整数を表し、k は、1 ~ 3 の整数を表す。)



WO 2017/130905 A1

明 細 書

発明の名称：シリカゾルの芳香族ポリアミド表面修飾剤

技術分野

[0001] 本発明は、芳香族ポリアミドに関し、さらに詳述すれば、無機微粒子の表面修飾等に利用可能な芳香族ポリアミドに関する。

背景技術

[0002] 有機材料の耐熱性や、力学特性および電気的特性を向上させるため、シリカゲルや酸化チタン等の無機微粒子を有機高分子と混ぜたハイブリッド材料（ナノコンポジット）がよく研究されている。

しかし、有機材料と無機材料はそもそも性質が大きく異なるので、添加できる無機微粒子の量が限られるという問題があるうえに、添加した無機微粒子を有機材料中で分散させるのが難しいだけでなく、時間が経つと添加した無機微粒子が有機材料中で凝集してしまうなどの問題がある。

[0003] そこで、これらの問題を解決するために無機微粒子表面を有機低分子化合物や有機高分子で修飾することが行われてきている。

特に、有機高分子で修飾する場合は、（１）無機表面に開始部位を導入してそこからリビング重合を行う、または（２）リビングポリマー末端に無機物と結合できる官能基（ $-Si(OR)_3$ 、 $-PO_3H$ 、 $-CO_2H$ 、 $-SH$ 等）を導入し、無機微粒子表面に反応させる、という２つの方法が主に行われている。

しかし、リビング重合は付加重合と開環重合に限られるので、得られるポリマーはあまり耐熱性のない脂肪族ポリマーである。この場合、無機微粒子を有機材料に混ぜて耐熱性を上げようとしても表面修飾した脂肪族ポリマーが先に熱分解し、表面修飾しない無機微粒子を混ぜた材料と同じ問題を抱える。また、そもそも修飾した脂肪族ポリマーが耐熱性の高い縮合系芳香族ポリマーと混ざりにくいことも大きな問題となる。

[0004] これらの問題を解決するには、耐熱性に優れた縮合系芳香族高分子で無微

粒子表面を修飾すればよい。しかし、縮合系芳香族高分子は重縮合でしか得られないため、リビング重合の特性を生かした上記（１）と（２）のアプローチは不可能であった。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献１：J. Am. Chem. Soc. 122, 8313 (2000)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

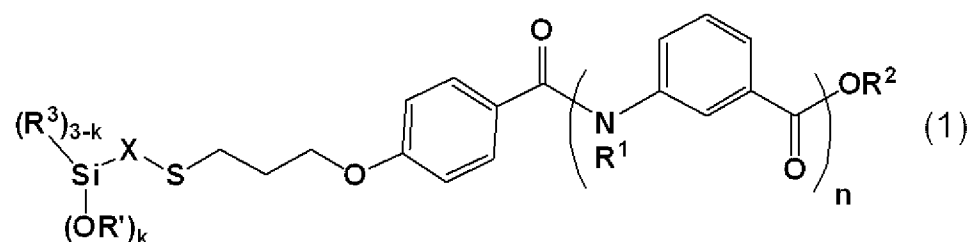
[0006] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、無機微粒子の表面修飾等に利用可能な芳香族ポリアミドを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、これまで開発してきた重縮合のリビング重合である連鎖縮合重合（CGCP）による芳香族ポリアミド重合（非特許文献１参照）において、不飽和結合を有する開始剤を用いて得られた不飽和末端を利用することで、無機物表面と反応する $-Si(OR)_3$ 等が導入できる結果、無機微粒子表面の修飾剤として利用可能な芳香族ポリアミドが得られることを見出し、本発明を完成した。

[0008] すなわち、本発明は、

- 式（１）で表されることを特徴とする芳香族ポリアミド、
[化１]

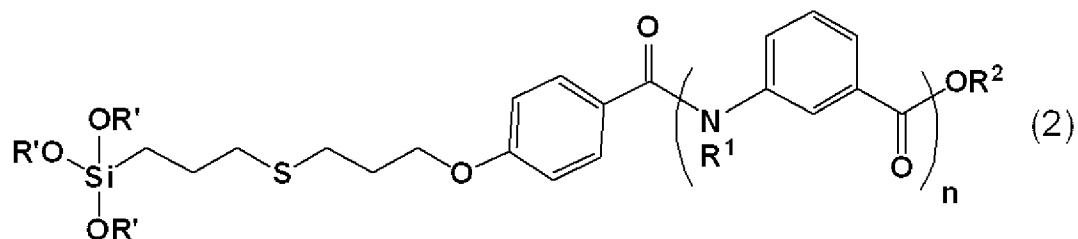


（式中、Xは、炭素数１～１０のアルキレン基を表し、R'は、互いに独立して、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～２０のアリール基を表し、R¹およびR²は、互いに独立して、炭素数１～１０のアルキル基を表し、

R³は、互いに独立して、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～20のアリール基を表し、nは、2以上の整数を表し、kは、1～3の整数を表す。)

2. 式(2)で表される1の芳香族ポリアミド、

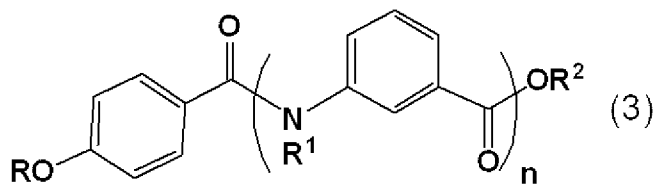
[化2]



(式中、R'、R¹、R²およびnは前記と同じ。)

3. 式(3)で表されることを特徴とする芳香族ポリアミド、

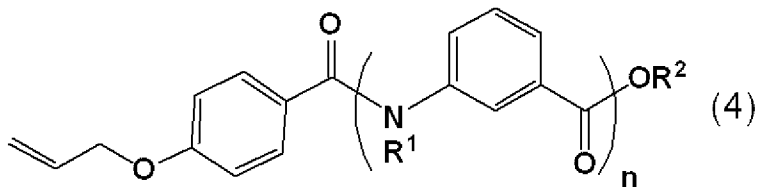
[化3]



(式中、Rは、不飽和結合含有基を表し、R¹およびR²は、互いに独立して、炭素数1～10のアルキル基を表し、nは、2以上の整数を表す。)

4. 式(4)で表される3の芳香族ポリアミド、

[化4]



(式中、R¹、R²およびnは前記と同じ。)

5. 前記R¹およびR²が、互いに独立して、メチル基またはエチル基である1～4のいずれかの芳香族ポリアミド、

6. 1～5のいずれかの芳香族ポリアミドで表面修飾されている無機微粒

子、

7. 6の無機微粒子と有機マトリックス樹脂とを含む有機・無機ハイブリット材料、

8. 7の有機・無機ハイブリット材料を用いて作製されるフィルムを提供する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、無機微粒子表面の修飾剤として利用可能な芳香族ポリアミドを提供できる。

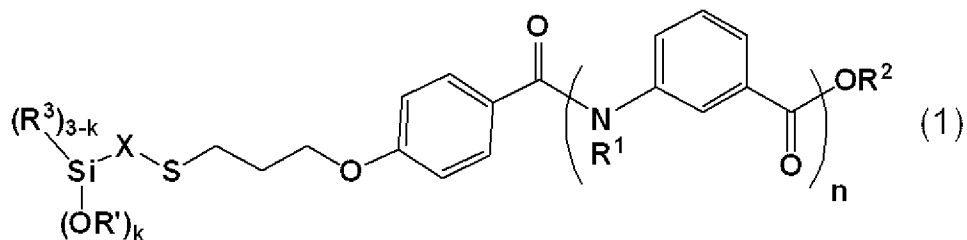
この芳香族ポリアミドを用いてシリカや窒化ホウ素等の無機微粒子表面を修飾し、ポリアミド等の耐熱性高分子に混合してさらに耐熱性と力学特性を上げた有機・無機ハイブリッド材料の開発が期待できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る芳香族ポリアミドは、下記式(1)で示されるものである。

[0011] [化5]



[0012] 式(1)において、Xは、炭素数1～10のアルキレン基を表し、R'は、互いに独立して、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～20のアリール基を表し、R¹およびR²は、互いに独立して、炭素数1～10のアルキル基を表し、R³は、互いに独立して、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～20のアリール基を表し、nは、2以上の整数を表し、kは、1～3の整数を表す。

[0013] 炭素数1～10のアルキレン基の具体例としては、メチレン、エチレン、メチルエチレン、トリメチレン、プロピレン、メチルプロピレン、テトラメ

チレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、デカメチレン等が挙げられるが、中でも、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、炭素数1～3のアルキレン基がより好ましく、トリメチレン基がより一層好ましい。

炭素数1～10のアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、1-メチル-*n*-ブチル、2-メチル-*n*-ブチル、3-メチル-*n*-ブチル、1, 1-ジメチル-*n*-プロピル、1, 2-ジメチル-*n*-プロピル、2, 2-ジメチル-*n*-プロピル、1-エチル-*n*-プロピル、シクロペンチル、*n*-ヘキシル、1-メチル-*n*-ペンチル、2-メチル-*n*-ペンチル、3-メチル-*n*-ペンチル、4-メチル-*n*-ペンチル、1, 1-ジメチル-*n*-ブチル、1, 2-ジメチル-*n*-ブチル、1, 3-ジメチル-*n*-ブチル、2, 2-ジメチル-*n*-ブチル、2, 3-ジメチル-*n*-ブチル、3, 3-ジメチル-*n*-ブチル、1-エチル-*n*-ブチル、2-エチル-*n*-ブチル、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピル、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロピル、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル、1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル、シクロヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル基等が挙げられる。

[0014] 炭素数6～20のアリール基の具体例としては、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、*o*-ビフェニリル、*m*-ビフェニリル、*p*-ビフェニリル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル、9-フェナントリル基等が挙げられる。

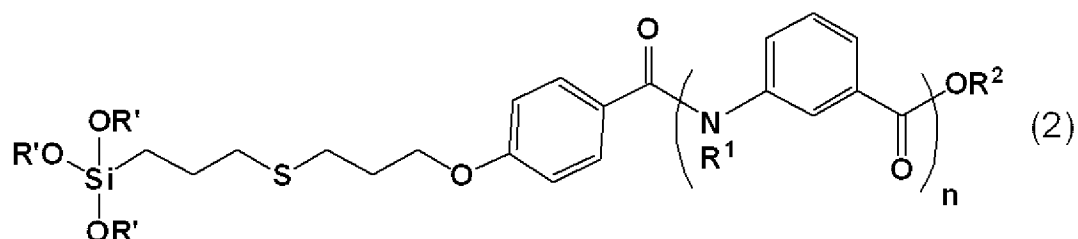
これらの中でも、 R' 、 R^1 、 R^2 としては、メチル、エチル基が好ましく、また、 R^3 としては、炭素数1～8のアルキル基が好ましく、炭素数1～5のアルキル基がより好ましく、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-オクチル基等が好適である。

k は、1～3の整数を表すが、2または3が好ましく、3がより好ましい。

n は、2以上の整数であれば特に限定されるものではないが、2～100の整数が好ましい。

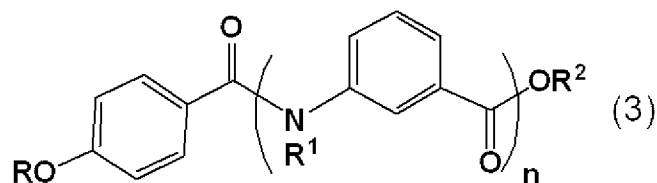
[0015] 上記(1)で示される芳香族ポリアミドとしては、下記式(2)で示されるものが好ましい。

[0016] [化6]



[0017] 以上説明した芳香族ポリアミドは、上記非特許文献1の方法で得られる下記式(3)で示される芳香族ポリアミドを原料として得ることができる。

[0018] [化7]

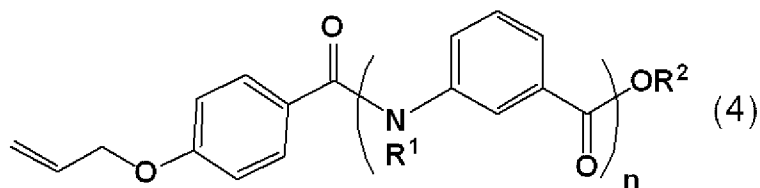


[0019] 式(3)において、Rは、不飽和結合含有基を表し、R¹、R²、nは上記と同じ意味を表す。

不飽和結合含有基としては、特に限定されるものではないが、後のチオールとのラジカル付加反応効率を考慮すると、ビニル、アリル、ホモアリル基等の末端二重結合を有する基が好ましく、この場合Rに応じて種々のスペーサを有する芳香族ポリアミドが得られるが、上記式(1)で表される芳香族ポリアミドを得るためには、下記式(4)で表されるRがアリル基である芳香族ポリアミドを用いる必要がある。

[0020]

[化8]



(式中、 R^1 、 R^2 および n は上記と同じ。)

[0021] 上記式(4)で示されるアリル基を有する芳香族ポリアミドと、アルコキシシリル基含有チオール化合物とを、ラジカル付加反応させて、式(1)で示される芳香族ポリアミドが得られる。

この場合、式(4)の芳香族ポリアミド、アルコキシシリル基含有チオール化合物との反応比率は、特に限定されるものではないが、反応効率等を考慮すると、式(4)の芳香族ポリアミド1molに対し、チオール化合物1～100mol程度とすることができるが、5～50molが好ましく、10～30molがより好ましい。

アルコキシシリル基含有チオール化合物の具体例としては、3-(トリメトキシシリル)プロパンチオール、3-(トリエトキシシリル)プロパンチオール等が挙げられる。

[0022] 重合開始剤としては、熱または還元性物質などによって分解してラジカル種を発生するものであれば、特に限定はなく、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーベンゾエート、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の過酸化物などが挙げられ、これらは、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] 上記反応は、有機溶媒中で行うこともできる。

この反応に用いられる溶媒としては、芳香族ポリアミドが溶解し、重合反応を妨げないものであれば任意であり、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエー

テル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、アニソール等の芳香族炭化水素類；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類などが挙げられるが、ニトリル類が好ましく、特にアセトニトリルが好適である。

[0024] 反応温度は、50～150℃程度が好ましく、60～100℃程度がより好ましい。

反応時間は、通常1～120時間程度である。

反応終了後は、定法に従って後処理をし、必要に応じて再沈殿等の精製を施して目的物を得ることができる。

[0025] 得られた式(1)で表される芳香族ポリアミドは、その末端にアルコキシシリル基を有しているため、このアルコキシシリル基を利用して無機微粒子の表面や、無機基板の表面等を修飾することができる。

芳香族ポリアミドは、耐熱性に優れているため、本発明の芳香族ポリアミドを無機材料の表面処理剤として用いるとともに、有機マトリックスとしてもポリイミドやポリアミド等の耐熱性に優れた樹脂を用いることで、耐熱性および力学特性に優れた有機・無機ハイブリット材料の開発が期待できる。

実施例

[0026] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。実施例で用いた各測定装置は以下のとおりである。

[GPC]

(1) Poly 1, Poly 2

装置：Shodex GPC-101（昭和電工（株）製）

カラム：Shodex KF-804L 2本（昭和電工（株）製）

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン 1 mL/分

検出器：UV（254 nm）、RI

検量線：標準ポリスチレン

(2) ポリアミック酸 S 1

装置：Shodex GPC-101 (昭和電工 (株) 製)

カラム：Shodex KD801およびKD805 (昭和電工 (株) 製)
)

カラム温度：40℃

溶媒：ジメチルホルムアミド / LiBr · H₂O (29.6 mM) / H₃PO₄
(29.6 mM) /

検出器：UV (254 nm)、RI

検量線：標準ポリエチレンオキシド

[¹H-NMR]

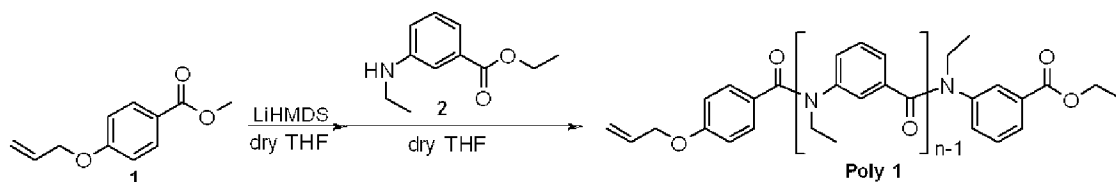
装置：JEOL ECA-500 and ECA-600

[TG-DTA]

装置：Seiko Instruments Inc. TG/DTA 6200

[0027] [実施例 1] Poly 1 の製造

[化9]

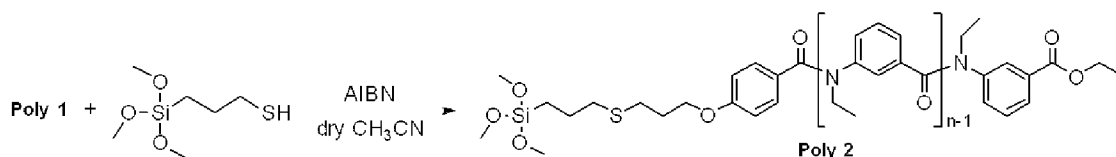


[0028] 100 mL ナスフラスコを減圧下、ヒートガンを用いて加熱後、アルゴン置換して室温まで冷却した。さらに−10℃まで冷却し、窒素気流下で1 M LiHMDS の THF 溶液 11 mL (11.0 mmol) を加え、窒素気流下で乾燥 THF 5.2 mL に溶解させた 4-アリルオキシ安息香酸メチル (1) 0.21 g (1.11 mmol) を加えた。その後、すぐに乾燥 THF 13.0 mL に溶解させた 3-(エチルアミノ)安息香酸エチル (2) 2.04 g (10.54 mmol) を 40 分間かけて滴下し、その後−10℃で撹拌した。6 分後にサンプリングして反応経過を観察し、2 時間後に飽和塩化アンモニウム水溶液で重合を停止した。塩化メチレンで抽出、水で 3 回洗

浄後に無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧下で溶媒を留去し、得られた粗生成物を、良溶媒としてクロロホルム、貧溶媒としてエーテルを用いて沈殿精製を行い、黄色固体を収量 1.30 g (収率 70%) で得た ($M_n = 2500$, $M_w/M_n = 1.23$, 平均重合度 = 20.2)。

[0029] [実施例 2] Poly 2 の製造

[化10]



[0030] 20 mL 耐圧反応管に、乾燥アセトニトリル 14.70 mL、Poly 1 0.70 g (0.22 mmol)、3-(トリメトキシシリル)プロパンチオール 2.99 mL (15.40 mmol)、および 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 18.50 mg (0.11 mmol) を加えた。液体窒素で冷凍した後、反応容器内部を減圧し、密閉した後に室温に戻し、溶媒中の溶存ガスを発泡させた。この一連の操作 (凍結脱気) を 5 回行った後、80°C で 12 時間撹拌した。溶媒を留去し、得られた生成物を、良溶媒としてクロロホルム、貧溶媒としてヘキサン: ジオキサン = 10:1 (v/v) の混合溶液を用いて沈殿精製を行い、黄白色固体を収量 0.52 g (収率 70%) で得た。

[0031] [実施例 3] シリカゾルの合成

耐圧反応管に実施例 2 で得られた Poly 2 ($M_n = 2100$, $M_w/M_n = 1.18$ 、平均重合度 = 15) 0.0878 g (0.03 mmol)、DMAc 1.0 g を加え、室温で撹拌した後、DMAc-シリカゾル溶液 0.64 g (シリカ含有量: 0.128 g) を加え、50°C で撹拌して、12 時間後に反応を止めた。反応後の溶液を減圧下で留去し、得られた生成物にクロロホルムを加え、デカンテーションを行い、可溶部 (30%) と不溶部 (70%) に分けた。可溶部を濃縮し、それぞれ得られた生成物を減圧乾燥した。

可溶部の一部を質量測定しながらサンプリングを行い、内部標準物質としてテレフタルアルデヒドを加えて、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルからトリメトキシシリル基の転化率を算出したところ、転化率は99%であった。また、可溶部と不溶部のTG-DTAを測定し、重量減少率からシリカ中のポリアミドの割合を算出した。可溶部は84%、不溶部は22%であった。また、可溶部をDMAcに固形分10%になるように再溶解させた。

[0032] [実施例4] ハイブリッドフィルムの作製

(1) ポリアミック酸(S1)の合成

p-フェニレンジアミン3.218g (30mmol)をDMAc88.2gに溶解させた。得られた溶液に3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物8.581g (29mmol)を加え、窒素雰囲気下、23℃で24時間反応させた。得られたポリアミック酸のMwは107,300、分子量分布4.6であった。

(2) ハイブリッドフィルムの作製

上記で得られたポリアミック酸6.0gに、実施例3で作製したシリカゾル溶液(可溶部)0.90gを添加し、23℃で3時間攪拌してワニスを調製した。その後、ガラス基板上に、このワニスをバーコータで塗布し、膜厚250 μm の塗布膜を作製し、80℃で1時間、300℃で1時間焼成した。

得られたフィルムに白濁はなく、黄色の綺麗なフィルムであった。また、このフィルムをカッターでガラス基板から剥離したところ、容易に剥離した。剥離したフィルムは、強い自己支持性が見られた。

[0033] [実施例5] ハイブリッドフィルムの作製

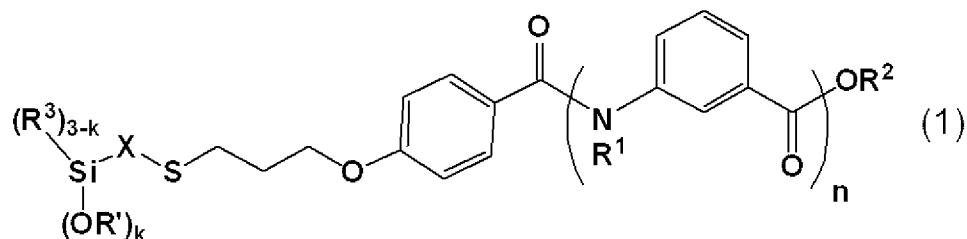
上記で得られたポリアミック酸1.0gに実施例3で作製したシリカゾル溶液(可溶部)1.50g溶液を添加し、23℃で3時間攪拌してワニスを調製した。その後、ガラス基板上に、このワニスをバーコータで塗布し、膜厚250 μm の塗布膜を作製し、80℃で1時間、300℃で1時間焼成した。

得られたフィルムに白濁はなく、黄色の綺麗なフィルムであった。このフィルムをカッターで剥離したところ、容易に剥離した。剥離したフィルムは、強い自己支持性が見られた。

請求の範囲

[請求項1] 式（１）で表されることを特徴とする芳香族ポリアミド。

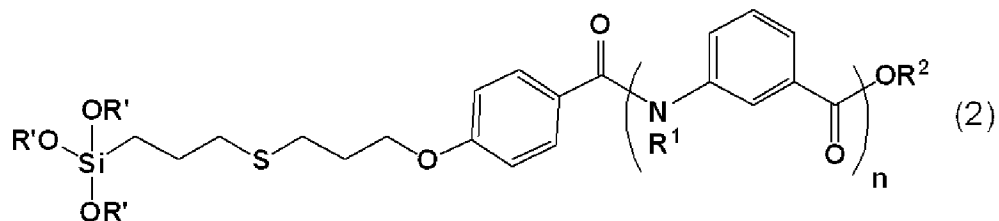
[化1]



（式中、Xは、炭素数１～１０のアルキレン基を表し、R' は、互いに独立して、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～２０のアリール基を表し、R¹およびR²は、互いに独立して、炭素数１～１０のアルキル基を表し、R³は、互いに独立して、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数６～２０のアリール基を表し、nは、２以上の整数を表し、kは、１～３の整数を表す。）

[請求項2] 式（２）で表される請求項１記載の芳香族ポリアミド。

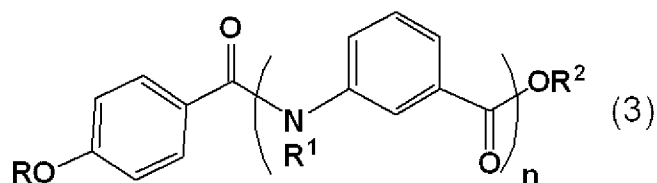
[化2]



（式中、R'、R¹、R²およびnは前記と同じ。）

[請求項3] 式（３）で表されることを特徴とする芳香族ポリアミド。

[化3]

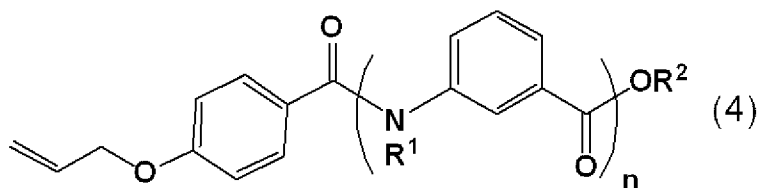


（式中、Rは、不飽和結合含有基を表し、R¹およびR²は、互いに独立して、炭素数１～１０のアルキル基を表し、nは、２以上の整数を

表す。)

[請求項4] 式(4)で表される請求項3記載の芳香族ポリアミド。

[化4]



(式中、 R^1 、 R^2 および n は前記と同じ。)

[請求項5] 前記 R^1 および R^2 が、互いに独立して、メチル基またはエチル基である請求項1～4のいずれか1項記載の芳香族ポリアミド。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項記載の芳香族ポリアミドで表面修飾されている無機微粒子。

[請求項7] 請求項6記載の無機微粒子と有機マトリックス樹脂とを含む有機・無機ハイブリット材料。

[請求項8] 請求項7記載の有機・無機ハイブリット材料を用いて作製されるフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G69/08(2006.01)i, C08K9/00(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)

C08G69, C08K9, C08L, C08F290, 299

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.
A	JP 7-168356 A (Research Development Corp. of Japan), 04 July 1995 (04.07.1995), claims (Family: none)	1-8
A	JP 2000-143597 A (National Starch and Chemical Investment Holding Corp.), 23 May 2000 (23.05.2000), claims & US 2001/0053863 A1 claims & EP 970946 A2 & KR 10-2000-0011412 A & CN 1249302 A	1-8

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
31 March 2017 (31.03.17)

Date of mailing of the international search report
18 April 2017 (18.04.17)

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/JP2017/002135

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-330842 A (Elf Atochem S.A.), 19 December 1995 (19.12.1995), claims & US 5804681 A claims & EP 686658 A1 & FR 2721035 A	1-8
A	JP 64-17604 A (Ube Industries, Ltd.), 20 January 1989 (20.01.1989), claims (Family: none)	1-8
A	JP 57-40556 A (Teijin Ltd.), 06 March 1982 (06.03.1982), claims & EP 46954 A2 claims	1-8
A	JP 4-130115 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 01 May 1992 (01.05.1992), claims (Family: none)	1-8
A	JP 6-322072 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 22 November 1994 (22.11.1994), claims; examples & US 5439986 A claims; examples & WO 1994/003517 A1 & EP 606500 A1	1-8
A	M.IZAWA, S.NUNOMOTO et.al., POLYMER JOURNAL, 1993, Vol.25, No.8, 873-881	1-8
A	T.YOKOZAWA, T.ASAI et.al., J.Am.Chem.Soc., 2000, Vol.122, 8313-8314	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G69/08(2006.01)i, C08K9/00(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 (IPC))

Int.Cl. C08G69, C08K9, C08L, C08F290, 299

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
A	JP 7-168356 A (新技術事業団) 1995. 07. 04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-143597 A (ナショナル スターチ アンド ケミカル インベストメント ホールディング コーポレーション) 2000. 05. 23, 特許請求の範囲 & US 2001/0053863 A1(claims) & EP 970946 A2 & KR 10-2000-0011412 A & CN 1249302 A	1-8
A	JP 7-330842 A (エルフ アトケム ソシエテ アノニム)	1-8

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

31. 03. 2017

国際調査報告の発送日

18. 04. 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)

渡辺 陽子

4 J

9279

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
	1995.12.19, 特許請求の範囲 & US 5804681 A(claims) & EP 686658 A1 & FR 2721035 A	
A	JP 64-17604 A (宇部興産株式会社) 1989.01.20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 57-40556 A (帝人株式会社) 1982.03.06, 特許請求の範囲 & EP 46954 A2(claims)	1 - 8
A	JP 4-130115 A (昭和高分子株式会社) 1992.05.01, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 6-322072 A (昭和高分子株式会社) 1994.11.22, 特許請求の範囲、実施例 & US 5439986 A(claims, examples) & WO 1994/003517 A1 & EP 606500 A1	1 - 8
A	M. IZAWA, S. NUNOMOTO et. al., POLYMER JOURNAL, 1993, Vol. 25, No. 8, 873-881	1 - 8
A	T. YOKOZAWA, T. ASAI et. al., J. Am. Chem. Soc., 2000, Vol. 122, 8313-8314	1 - 8