

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-534530

(P2019-534530A)

(43) 公表日 令和1年11月28日 (2019.11.28)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 1 H 1/04 (2006.01)		H 0 1 H 1/04	D	4 J 0 0 5
C 0 9 D 153/00 (2006.01)		C 0 9 D 153/00		4 J 0 3 8
C 0 9 D 4/00 (2006.01)		C 0 9 D 4/00		4 J 1 2 7
C 0 8 F 290/06 (2006.01)		C 0 8 F 290/06		5 G 0 5 0
H 0 1 R 4/58 (2006.01)		H 0 1 R 4/58	A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 50 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2018-568437 (P2018-568437)	(71) 出願人	505395700
(86) (22) 出願日	平成29年6月30日 (2017.6.30)		ザ ユニバーシティ オブ アクロン
(85) 翻訳文提出日	平成31年2月25日 (2019.2.25)		The University of A
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/040341		kron
(87) 国際公開番号	W02018/005997		アメリカ合衆国 44325 オハイオ州
(87) 国際公開日	平成30年1月4日 (2018.1.4)		アクロン ビュクテルコモン 302
(31) 優先権主張番号	62/356,582		302 E. Buchtel Comm
(32) 優先日	平成28年6月30日 (2016.6.30)		on, Akron, OH 44325
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		U. S. A.
		(74) 代理人	110002321
			特許業務法人永井国際特許事務所
		(72) 発明者	カクマク, ミュケレム
			アメリカ合衆国 47905 インディア
			ナ州 ラファイエット エメラルド ドラ
			イブ 801
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気接触面のためのUV硬化性接触安定化コーティング材料

(57) 【要約】

電気接点は、第1の接触面と、第2の接触面と、第1の接触面または第2の接触面の少なくとも一方に分散されたコーティングとを含み、このコーティングは、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーの硬化生成物を含む。

【選択図】図なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の接触面、
第 2 の接触面、および
前記第 1 の接触面または第 2 の接触面の少なくとも一方に分散されたコーティングであって、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーの硬化生成物を含むコーティング、を含む、電気接点。

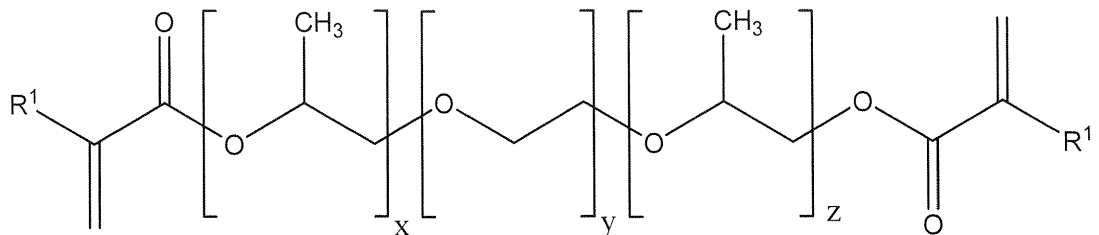
【請求項 2】

テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーが、ジアクリレートポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレングリコール、ジメタクリレートポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレングリコール、ジアクリレートポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコール、ジメタクリレートポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコール、ジメタクリレートポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレングリコール - ブロック - ポリエチレングリコール、ジメタクリレートポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレングリコール、ジメタクリレートポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレングリコール、ジメタクリレートポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレングリコール、ジメタクリレートポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレングリコール、ジメタクリレートポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレングリコール、ジメタクリレートポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレングリコール、ジメタクリレートポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレングリコール、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の電気接点。

【請求項 3】

前記テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーが、式：

【化 1】



(式中、各 R^1 は水素またはメチル基であり、 x は約 5 ~ 約 30 であり、 y は約 5 ~ 約 30 であり、 z は約 5 ~ 約 30 である) によって定義される、請求項 1 または 2 に記載の電気接点。

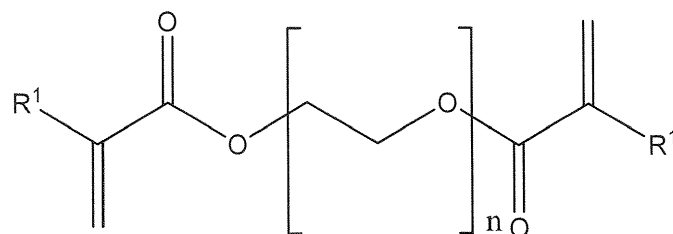
【請求項 4】

前記テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーが、式：

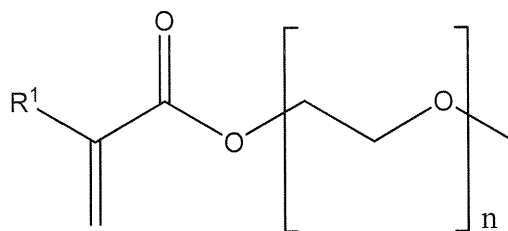
$$\text{R}^1-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right]_x-\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}\right]_y-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right]_z-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{R}^1$$

10

20



30



40

【請求項 10】

【請求項 1 1】

【請求項 12】

【請求項 13】

【請求項 14】

【請求項 15】

【請求項 16】

【請求項 17】

【請求項 18】

【請求項 19】

前記テレケリックポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコールマルチブロック
クボリーは、ジアクリレートポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレングリ
コール、ジメタクリレートポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレングリコ
ール、ジアクリレートポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレングリコール - ブ
ロック - ポリプロピレングリコール、ジメタクリレートポリプロピレングリコール - ブロ
ック - ポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコール、ジアクリレート
ポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレ
ングリコール、ジメタクリレートポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレング
リコール - ブロック - ポリエチレングリコール、ジアクリレートポリプロピレングリコー
ル - ブロック - ポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコール - ブロッ
ク - ポリエチレングリコール、ジメタクリレートポリプロピレングリコール - ブロック -
ポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレ
ングリコール、ジアクリレートポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリ
コール - ブロック - ポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコール、ジ
メタクリレートポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコール - ブロッ

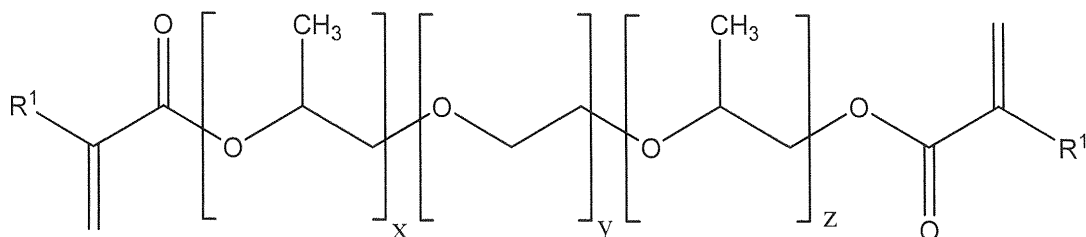
メタクリレートポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコール - ブロッ 50

ク - ポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコール、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

前記テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーが、式：

【化 5】



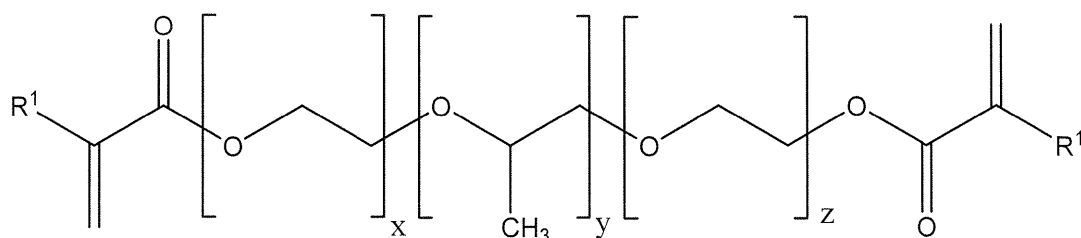
10

(式中、各 R¹ は水素またはメチル基であり、x は約 5 ~ 約 30 であり、y は約 5 ~ 約 30 であり、z は約 5 ~ 約 30 である) によって定義される、請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

前記テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーが、式：

【化 6】



20

(式中、各 R¹ は水素またはメチル基であり、x は約 5 ~ 約 30 であり、y は約 5 ~ 約 30 であり、z は約 5 ~ 約 30 である) によって定義される、請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 22】

前記硬化性コーティング組成物が反応性希釈剤をさらに含む、請求項 1 ~ 21 のいずれか一項に記載の方法。

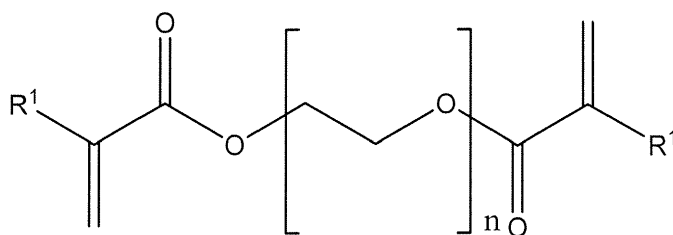
【請求項 23】

前記反応性希釈剤がテレケリックポリエチレングリコールオリゴマーまたは単官能性ポリエチレングリコールオリゴマーである、請求項 1 ~ 22 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 24】

前記反応性希釈剤が、以下の式：

【化 7】



40

(式中、各 R¹ は水素またはメチル基であり、n は約 5 ~ 約 9 である) によって定義され

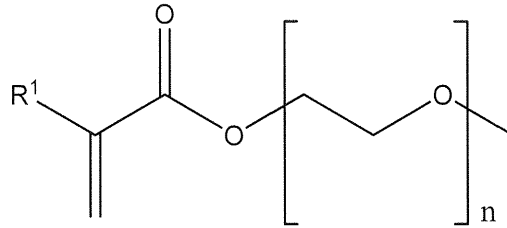
50

るポリ（エチレングリコール）ジアクリレートまたはポリ（エチレングリコール）ジメタクリレートである、請求項 1 ～ 2 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記反応性希釈剤が、以下の式：

【化 8】



10

（式中、 R^1 は、水素またはメチル基であり、 n は約 5 ～ 約 9 である）によって定義されるポリ（エチレングリコール）メチルエーテルアクリレートまたはポリ（エチレングリコール）メチルエーテルメタクリレートである、請求項 1 ～ 2 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記硬化性コーティング組成物が湿潤剤をさらに含む、請求項 1 ～ 2 5 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 2 7】

前記硬化性コーティング組成物が溶媒を含まないか、または本質的に溶媒を含まない、請求項 1 ～ 2 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 8】

前記硬化性コーティング組成物を硬化させる前記ステップが、硬化されたコーティング組成物を前記ゲルの形態でもたらず、請求項 1 ～ 2 7 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願との相互参照

30

本出願は、2017年6月30日出願の米国仮特許出願第62/356,582号からの優先権を主張し、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

1つ以上の実施形態は、硬化ポリマーのコーティング、および電気接点用の接触安定化材料としての硬化ポリマーのコーティングの使用に関する。実施形態はまた、ポリマーのコーティングを塗布すること、およびポリマーを硬化させることによって、電気接点を安定化させる方法を含む。

【背景技術】

【0003】

すべての電気接点において、協働する接触面は決して完全に平らであることはできない。高倍率で観察したとき、接触面は、多数の不規則なピークおよびピットを伴ってかなり粗く見える。製造プロセスなどのパラメータおよび表面に付着した不純物は、一般的な表面粗さに寄与する。実際に、一方の接触面から他方の接触面への電流の伝送は、表面材料間に理想的な物理的接触が存在する部分でのみ起こり得る。こうした表面粗さは、様々な用途に有害な影響をもたらす。例えば、大電流の用途では、熱によって誘発される変形または接触抵抗による化学反応さえもあり得る。小電流または電力スケールのビデオケーブルコネクタ、無線周波数またはオーディオ周波数コネクタなどのマイクロパワー電流用途では、関与する信号が、接触面間の電位が正の電位から負の電位へ、またはその逆に変化する複雑な交流波形である場合、接触抵抗によって信号の流れが不連続になり得る。また、交流信号伝送におけるこうした不連続性は、無線周波数回路における伝送に人為的な信

40

50

号を加えるか、またはノイズレベルを誇張し、コンピュータ回路の場合にはプログラムのクラッシュ、不正確なデータの伝送、スプリアスパリティ、および巡回冗長エラーを引き起こす可能性がある。

【0004】

接触面の抵抗を減少させて信号電流を向上させるために、一緒に差し込む前に協働する電気接触面のうちの少なくとも1つ上でコーティングさせるために、いくつかの潤滑材料がすでに製造されている。例えば、グラファイトは、その安定した接触電圧降下ならびに少ない摩擦および磨耗のために、電気接点を滑動させるための潤滑剤として使用されてきた。しかし、グラファイトは、低湿度雰囲気中においては、水蒸気および酸素が不足しているために、磨耗することがわかった。別の活性潤滑剤は、低湿度下で使用することができる二硫化モリブデン (MoS_2) である。したがって、二硫化モリブデンは、一般に真空滑りまたは転がり接触用途のための潤滑剤として使用されている。 MoS_2 は、磨耗率および騒音レベルを低下させる能力を有するが、その高い電気抵抗に勝つために金属元素を大量に添加する必要がある。潤滑剤コーティングとしてのグラファイトまたは MoS_2 の有効性は、金属表面に粘着する能力、および滑りまたは転がりの際の変位に抵抗する能力に依存する。しかし、これらの材料の金属表面への接着は満足のものではない。

10

【0005】

油、グリース、および合成潤滑剤などの多くのポリマー材料が、電気接点に既に使用されている。実際に、潤滑剤を好適に選択することにより、接触抵抗に悪影響を及ぼすことなく電気接触面が改善され得る。薄膜回路において、約1000Åの厚さを有する絶縁層が数年間開発されてきた。さらに、厚さ約100Åのより薄い層の膜は、低電圧において非線形の電流-電圧特性を呈し、これは適切な用途に好適である。このため、これらの薄い誘電体層の電気的特性は、電極として利用される真空蒸着金属膜間にこれらを挟み込むことによって研究されてきた。この挟み込みの伝導性および膜を通る電流は、異なる条件下で測定することができる。

20

【0006】

誘電体材料を通る電子輸送は、膜に印加される電圧が大きいのか、または小さいかに応じて、理論的に2つの条件に分けることができる。電圧が小さい場合、誘電体はフェルミ準位の電子に対する古典的な禁止領域である。したがって、絶対温度ゼロでは、電子輸送は一方の金属電極から他方の金属電極への直接的トンネリングを介したものとなる。大きい電圧の場合、一般に、陰極から誘電体材料の伝導帯へのトンネリング(電子注入)が起こり、そこを通過して電子はそれらの経路の残りの部分を移動して陽極に入る。基本的に、このような区別は、所与の電圧において膜を通る電流が厚さに強く依存することから、膜厚を2つのクラスに分類することを意味する。約1ボルトの電圧で測定可能な電流を得るためには、膜厚は約100Åであるものとするが、約1000Åのより厚い膜の場合、印加電圧が約10Vを超えない限り、簡単な様式で電流を測定することは困難である。その結果、厚い膜では、平均自由行程は1000Åよりはるかに小さいと予想され得るために、観察される電子輸送は電子注入モードのみでなく、誘電体の伝導帯における電子散乱にも依存する。絶対零度以上の温度で、ショットキー放出または他の熱影響により電流が変更されるが、厚さに対しては同じ差が残存する。別の研究では、より厚い膜での電子輸送は、局在電子状態を介したバンド伝導またはフォノンアシストホッピングによって進行し得ることが提唱された。固体接合およびレドックス反応を含む電気化学システムの両方における、白金またはステンレス鋼基板上での、ポリアクリロニトリルの薄膜での電子輸送に関する実験データは既に提示されていた。過電圧、電流密度、および膜特性の間の予測された関係との比較では、これらの系における電子輸送メカニズムが非弾性トンネリングおよび/またはフォノンアシストホッピングである可能性が高いことが示された。

30

40

【0007】

市販の効率的な接触安定化コーティング材料、Stabillant 22は、米国特許第4,696,832号に記載されている。これは、この材料を使用することにより、協働する電気接触面間の不連続性が基本的に排除され、かつ電子の遮断を介して引き起こされ

50

10

20

30

40

50

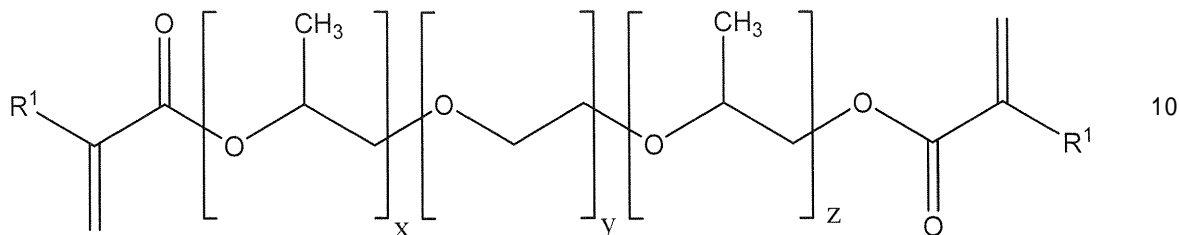
[illegible]

よびこれらの組み合わせからなる群から選択される、第 1 の実施形態のような電気接点を提供する。

【 0 0 1 1 】

第 3 の実施形態は、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーが次式：

【 化 1 】

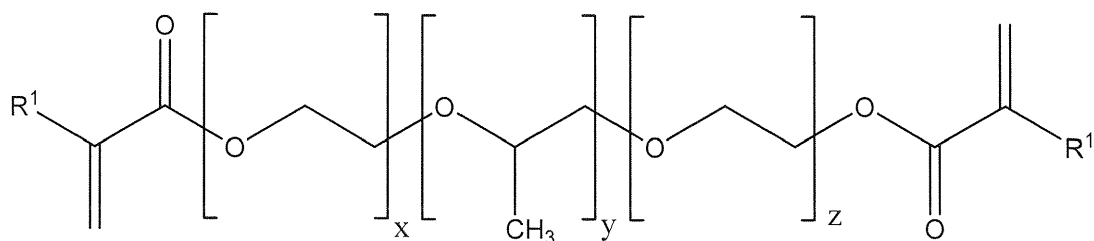


(式中、各 R¹ は水素またはメチル基であり、x は約 5 ~ 約 30 であり、y は約 5 ~ 約 30 であり、z は約 5 ~ 約 30 である) によって定義される、前述の実施形態のいずれかのような電気接点を提供する。

【 0 0 1 2 】

第 4 の実施形態は、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーが次式：

【 化 2 】



(式中、各 R¹ は水素またはメチル基であり、x は約 5 ~ 約 30 であり、y は約 5 ~ 約 30 であり、z は約 5 ~ 約 30 である) によって定義される、前述の実施形態のいずれかのような電気接点を提供する。

【 0 0 1 3 】

第 5 の実施形態は、コーティングが反応性希釈剤の硬化生成物をさらに含む、前述の実施形態のいずれかのような電気接点を提供する。

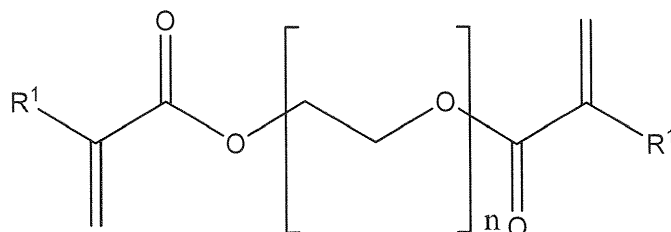
【 0 0 1 4 】

第 6 の実施形態は、反応性希釈剤がテレケリックポリエチレングリコールオリゴマーまたは単官能性ポリエチレングリコールオリゴマーである、前述の実施形態のいずれかのような電気接点を提供する。

【 0 0 1 5 】

第 7 の実施形態は、反応性希釈剤が、以下の式：

【 化 3 】



10

20

30

40

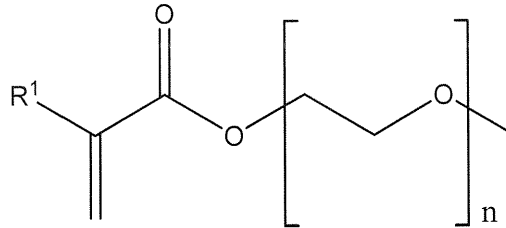
50

(式中、各 R_1 は水素またはメチル基であり、 n は約 5 ~ 約 9 である) によって定義されるポリ(エチレングリコール)ジアクリレートまたはポリ(エチレングリコール)ジメタクリレートである、前述の実施形態のいずれかのような電気接点を提供する。

【0016】

第 8 の実施形態は、反応性希釈剤が、以下の式：

【化 4】



10

(式中、 R^1 は、水素またはメチル基であり、 n は約 5 ~ 約 9 である) によって定義されるポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレートまたはポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレートである、前述の実施形態のいずれかのような電気接点を提供する。

【0017】

第 9 の実施形態は、コーティングが湿潤剤をさらに含む、前述の実施形態のいずれかのような電気接点を提供する。

20

【0018】

第 10 の実施形態は、コーティングが光開始剤をさらに含む、前述のいずれかのような実施形態の電気接点を提供する。

【0019】

第 11 の実施形態は、コーティングがゲルである、前述の実施形態のいずれかのような電気接点を提供する。

【0020】

第 12 の実施形態は、テレケリックポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエチレングリコール - ブロック - ポリプロピレングリコールポリマーが、約 2500 ~ 約 3000 g/mol の数平均分子量を有する、前述の実施形態のいずれかのような電気接点を提供する。

30

【0021】

第 13 の実施形態は、コーティングが約 1 nm μ m から約 3000 nm の厚さを有する、前述の実施形態のいずれかのような電気接点を提供する。

【0022】

第 14 の実施形態は、コーティングが自己修復性である、前述の実施形態のいずれかのような電気接点を提供する。

【0023】

第 15 の実施形態は、第 1 の接触面および第 2 の接触面が、それぞれ独立して金、銀、銅、およびこれらの組み合わせから選択される金属から作製されている、前述の実施形態のいずれかのような電気接点を提供する。

40

【0024】

第 16 の実施形態は、電気接点が、電気コネクタ、リレー、スイッチ、電位差計、およびフェーダから選択される、前述の実施形態のいずれかのような電気接点を提供する。

【0025】

第 17 の実施形態は、第 1 の接触面および第 2 の接触面を含む電気接点を提供することと、第 1 の接触面または第 2 の接触面のうちの少なくとも一方をテレケリックポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーを含む硬化性コーティング組成物でコーティングすることと、硬化性コーティング組成物を硬化させることと

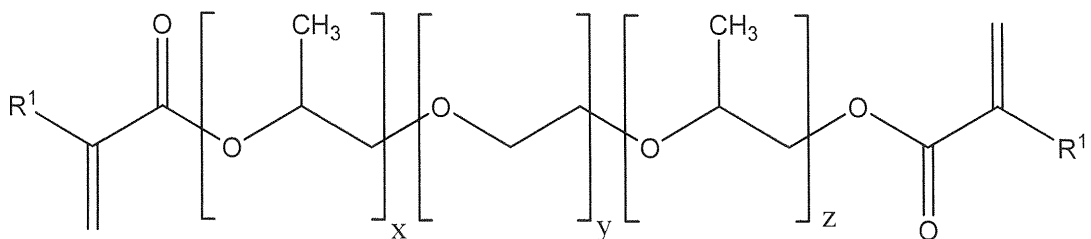
50

【 0 0 2 6 】

【 0 0 2 7 】

【 0 0 2 8 】

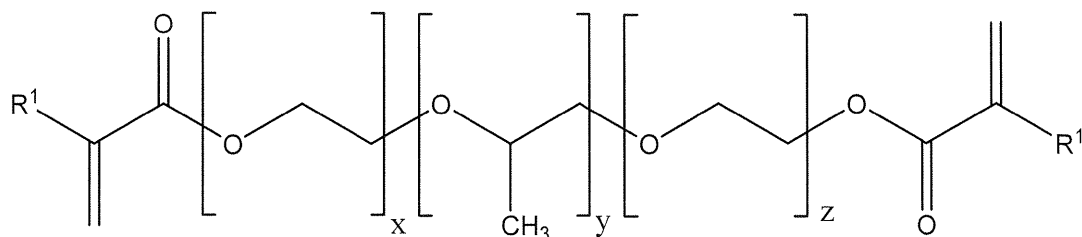
【化 5】



【 0 0 2 9 】

第 21 の実施形態は、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーが式：

10



20

R1C(=C)C(=O)O[CH2CH2O]nC(=O)C(=C)R1

30

$$\text{R}^1-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right]_n$$

40

50

態のいずれかのような方法を提供する。

【 0 0 3 5 】

第 2 7 の実施形態は、硬化性コーティング組成物が溶媒を含まないか、または本質的に溶媒を含まない、前述の実施形態のいずれかのような方法を提供する。

【 0 0 3 6 】

第 2 8 の実施形態は、硬化性コーティング組成物を硬化させるステップが、硬化されたコーティング組成物をゲルの形態でもたらず、前述の実施形態のいずれかのような方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 7 】

【図 1】定周波数 6 rad/s での配合物 M - 9 - 3 . 8 の時間に対応させた弾性率 (G') および粘性率 (G'') の進行を示すチャートである。

【図 2】 $t = 37$ 秒および 1200 秒の時間間隔での UV 照射前 ($t = 0$ 秒) および UV 照射後の配合物 M - 9 - 3 . 8 の周波数に対応させた弾性率 (G') および粘性率 (G'') を示すチャートである。

【図 3】3 つの異なる UV 露光時間間隔における配合物 M - 9 - 3 . 8 の複素粘性 ($*$) 対振動周波数を示すチャートである。

【図 4】3 つの異なる周波数で配合物 M - 9 - 3 . 8 の $\tan \delta$ 対 UV 露光時間を示すチャートである。

【図 5】4 つの異なる UV 露光時間における配合物 M - 9 - 3 . 8 の FT - IR スペクトルを示す図である。

【図 6 A】配合物 M - 5 - 3 . 8 および D - 5 - 3 . 8 の UV 露光時間に対応させた弾性率および粘性率の進行を示すチャートである。

【図 6 B】配合物 M - 5 - 3 . 8 および D - 5 - 3 . 8 の UV 露光時間に対応させたビニル転化を示すチャートである。

【図 7 A】配合物 M - 5 - 3 . 8 および M - 9 - 3 . 8 の UV 露光時間に対応させた弾性率 (G') および粘性率 (G'') の進行を示すチャートである (挿入図: ゲル化点領域の拡大図)。

【図 7 B】配合物 M - 5 - 3 . 8 および M - 9 - 3 . 8 の UV 露光時間に対応させたビニル転化の進行を示すチャートである。

【図 8 A】配合物 M - 9 - 3 . 8、M - 9 - 5 . 7、および M - 9 - 8 . 6 の UV 露光時間に対応させた弾性率 (G') および粘性率 (G'') の進行を示すチャートである。

【図 8 B】配合物 M - 9 - 3 . 8、M - 9 - 5 . 7、および M - 9 - 8 . 6 の UV 露光時間に対応させたビニル転化の進行を示すチャートである。

【図 9】ゲル化時間 (t / t_{gel}) による正規化時間に対応させた、すべての配合物の弾性率 (G') 曲線を示すチャートである。

【図 10 A】PEG - b - PPG - b - PEG の ^1H NMR スペクトルを示す図である。

【図 10 B】PPPD I の ^1H NMR スペクトルを示す図である。

【図 11】PEG - b - PPG - b - PEG (黒い曲線) および PPPDI (赤い曲線) の IR 分光法を示す図である。

【図 12】 298 K において $35.7 \text{ nm} \sim 141.2 \text{ nm}$ の範囲の膜厚を有する Al / PPPDI / ITO の電流 - 電圧特性を示すチャートである。

【図 13】 298 K における各膜厚の電界強度に対する電流密度の依存性を示すチャートである。

【図 14】 68.5 nm の膜厚について、電界強度に対する電流密度の依存性を温度ごとに示したチャートである。

【図 15】PPPD I 薄膜の抵抗値を膜厚に対応させて示したチャートである。

【図 16】 298 K におけるさまざまな膜厚値に対する電流対電圧の平方根の関係を示すチャートである。

10

20

30

40

50

【図 17A】温度ごとの、膜厚 68.5 nm の Al / PPPDI / ITO の電流密度 - 電圧特性を示すチャートである。

【図 17B】温度ごとの、膜厚 49.0 nm の Al / PPPDI / ITO の電流密度 - 電圧特性を示すチャートである。

【図 17C】温度ごとの、膜厚 35.7 nm における Al / PPPDI / ITO の電流密度 - 電圧特性を示すチャートである。

【図 18】膜厚値ごとの、対数 (J/T^2) の $1/T$ への依存性を示すチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0038】

1 つ以上の実施形態によれば、安定化された電気接点は、電気接触面をテレケリックポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーでコーティングし、次いでテレケリックポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーを硬化させることによって調製され得る。有利には、安定化された電気接点は改善された性能を呈することが分かった。本明細書の目的のために、テレケリックポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーをマルチブロックポリマーと呼ぶことがある。

10

【0039】

当業者には理解されたとおり、電気接点は、伝導性材料で作られた 2 つの表面を含む。2 つの表面は、それぞれ当技術分野では一般に接点と呼ばれる。本開示の目的のために、各接点、または電気接点における伝導性材料で作られた表面は、接触面と称されてもよい。金属は、例示的な導電材料である。伝導性材料としての使用に好適な金属としては、銅、銀、および金が挙げられるが、これらに限定されない。1 つ以上の実施形態では、上に列挙された金属のうちの 1 つ以上は、合金において使用されてもよい。例示的な合金は、インジウムスズ酸化物 (ITO) であり、これは、ITO ガラスなどのコーティングに使用され得る。

20

【0040】

電気接点における 2 つの接触面は、協働的に機能する。2 つの接触面が接触すると、電流が第 1 の接触面から第 2 の接触面に流れ得る。2 つの接触面が、例えば空気、真空、または他の別の電氣的絶縁媒体などの絶縁間隙によって分離されている場合には、電流は第 1 の接触面から第 2 の接触面へ通ることができない。

30

【0041】

電気接点はいずれも、テレケリックポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーを用いて、安定化させることができる。安定化され得る例示的な電気接点としては、電気コネクタ、リレー、スイッチ、電位差計、およびフェーダが挙げられる。接触の安定化から利益を得ることができる好適な電子機器としては、オーディオ機器、ビデオ機器、コンピュータ、電話、および携帯電話が挙げられる。

【0042】

1 つ以上の実施形態では、安定化された電気接点は、第 1 の接触面および第 2 の接触面を含む電気接点を提供することと、第 1 の接触面または第 2 の接触面の少なくとも一方を硬化性コーティング組成物でコーティングすることと、次いで硬化性コーティング組成物を硬化させることと、によって調製され得る。

40

【0043】

1 つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物としては、テレケリックポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーが挙げられる。テレケリックポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーは、硬化性コーティング組成物が硬化して架橋ポリマーを生成するときに反応するかまたは重合することができる 2 つの反応性末端基を有する。1 つ以上の実施形態では、テレケリックポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーの反応性末端基は、アクリレート官能基またはメタクリレート官能基である。

【0044】

50

1つ以上の実施形態では、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーは、その数平均モル質量 (M_n) によって特徴付けられてもよい。1つ以上の実施形態では、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーの数平均モル質量は、少なくとも 2000 g/mol であり、他の実施形態では、少なくとも 2200 g/mol であり、他の実施形態では、少なくとも 2400 g/mol であり、他の実施形態では、少なくとも 2500 g/mol であり、他の実施形態では、少なくとも 2600 g/mol である。

【0045】

1つ以上の実施形態では、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーの数平均モル質量は、最大 2900 g/mol であり、他の実施形態では、最大 3000 g/mol であり、他の実施形態では、最大 3100 g/mol であり、他の実施形態では、最大 3200 g/mol であり、他の実施形態では、最大 3300 g/mol である。1つ以上の実施形態では、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーの数平均モル質量は、約 2000 g/mol から約 3300 g/mol であり、他の実施形態では、約 2200 g/mol から約 3200 g/mol であり、他の実施形態では、約 2400 g/mol から約 3100 g/mol であり、他の実施形態では、約 2500 g/mol から約 3000 g/mol であり、他の実施形態では、約 2600 g/mol から約 2900 g/mol である。

【0046】

1つ以上の実施形態では、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーは、プロピレングリコール繰り返し単位とポリエチレングリコール繰り返し単位との交互ブロックを2つ以上有してもよい。1つ以上の実施形態では、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーは、約2～約数ブロックを有してもよい。

【0047】

1つ以上の実施形態では、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーは、式： $A - B$ （式中、 A および B は、ポリプロピレングリコールまたはポリエチレングリコールから選択される異なるポリマーブロックである）で表されるジブロックコポリマーであってもよい。1つ以上の実施形態では、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーは、式： $A - B - A$ （式中、 A および B は、ポリプロピレングリコールまたはポリエチレングリコールから選択される異なるポリマーブロックである）で表されるトリブロックコポリマーであってもよい。1つ以上の実施形態では、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーは、式 $A - B - A - B$ （式中、 A および B は、ポリプロピレングリコールまたはポリエチレングリコールから選択される異なるポリマーブロックである）で表されるテトラブロックコポリマーであってもよい。

【0048】

テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーの反応性官能基がアクリレート基である1つ以上の実施形態では、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーは、ジアクリレートポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーと称されてもよい。テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーの反応性官能基がメタクリレート基である1つ以上の実施形態では、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーは、ジメタクリレートポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーと称されてもよい。

【0049】

例示的なテレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーとしては、ジアクリレートポリプロピレングリコール - ブロック - ポリエ

10

20

30

40

50

10

20

20

30

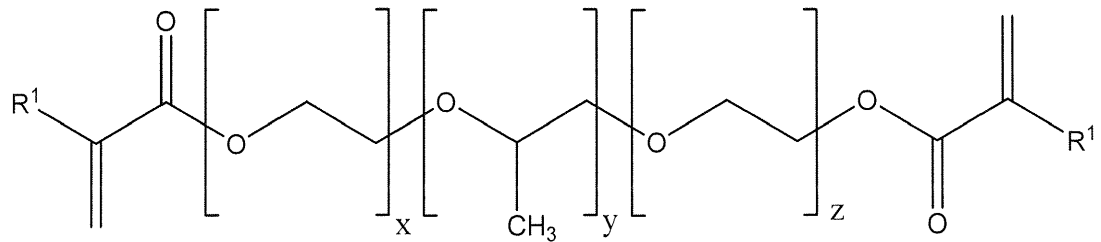


30

40

40

【化 1 0】



(式中、各 R^1 は水素またはメチル基であり、 x は約 5 ~ 約 30 であり、 y は約 5 ~ 約 30 であり、 z は約 5 ~ 約 30 である) によって定義され得る。1 つ以上の実施形態では、 x は、約 7 ~ 25 であってもよく、他の実施形態では、約 10 ~ 20 であってもよく、他の実施形態では、約 12 ~ 15 であってもよい。1 つ以上の実施形態では、 y は、約 7 ~ 25 であってもよく、他の実施形態では、約 10 ~ 20 であってもよく、他の実施形態では、約 12 ~ 15 であってもよい。1 つ以上の実施形態では、 z は約 7 ~ 25 であってもよく、他の実施形態では、約 10 ~ 20 であってもよく、他の実施形態では、約 12 ~ 15 であってもよい。

【0052】

1 つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物全体が、テレケリックポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーであってもよい。他の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、反応性希釈剤、開始剤 (光開始剤など)、湿潤剤、およびこれらの組み合わせなどの他の成分を含み得る。1 つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、硬化性コーティング組成物中のテレケリックポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーの割合によって特徴付けられてもよい。1 つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、少なくとも 25 重量%、他の実施形態では、少なくとも 30 重量%、他の実施形態では、少なくとも 35 重量%、および他の実施形態では、少なくとも 40 重量%のテレケリックポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーである。1 つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、最大 95 重量%、他の実施形態では、最大 90 重量%、他の実施形態では、最大 75 重量%、他の実施形態では、最大 70 重量%、他の実施形態では、最大 65 重量%、他の実施形態では、最大 60 重量%のテレケリックポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーである。1 つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、約 25 重量% ~ 約 75 重量%、他の実施形態では、約 30 重量% ~ 約 70 重量%、他の実施形態では、約 35 重量% ~ 約 65 重量%、他の実施形態では、約 40 重量% ~ 約 60 重量%のテレケリックポリプロピレングリコール - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーである。

【0053】

1 つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、反応性希釈剤を含む。特定の反応性希釈剤が硬化性コーティング組成物に含まれる場合、それらは、得られる硬化コーティングの硬度または柔らかさを制御するのに助けるために使用されることが見出された。硬化コーティングの硬度を調整するための好適な反応性希釈剤としては、テレケリックポリエチレングリコールオリゴマーおよび単官能性ポリエチレングリコールオリゴマーが挙げられるが、これらに限定されない。

【0054】

1 つ以上の実施形態では、テレケリックポリエチレングリコールオリゴマーまたは単官能性ポリエチレングリコールオリゴマーは、その数平均モル質量 (M_n) によって特徴付けられ得る。1 つ以上の実施形態では、テレケリックポリエチレングリコールオリゴマーまたは単官能性ポリエチレングリコールオリゴマーの数平均モル質量は、少なくとも 250 g/mol、他の実施形態では、少なくとも 300 g/mol、他の実施形態では、少なくとも 350 g/mol である。1 つ以上の実施形態では、テレケリックポリエチレン

グリコールオリゴマーまたは単官能性ポリエチレングリコールオリゴマーの数平均モル質量は、最大 900 g/mol、他の実施形態では最大 700 g/mol、他の実施形態では最大 500 g/mol である。1 つ以上の実施形態では、テレケリックポリエチレングリコールオリゴマーまたは単官能性ポリエチレングリコールオリゴマーの数平均モル質量は、約 250 g/mol ~ 約 900 g/mol、他の実施形態では、約 300 g/mol ~ 約 700 g/mol であり、他の実施形態では、350 g/mol ~ 約 500 g/mol である。

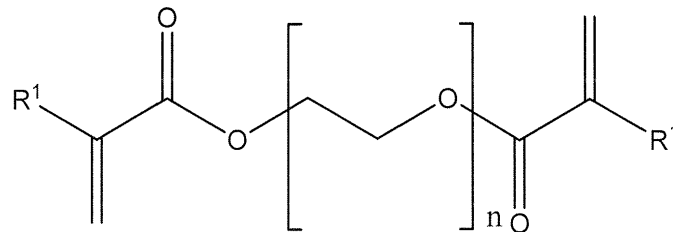
【0055】

テレケリックポリエチレングリコールオリゴマーの反応性官能基がアクリレート基である 1 つ以上の実施形態では、テレケリックポリエチレングリコールオリゴマーは、ポリ(エチレングリコール)ジアクリレートと称されてもよい。テレケリックポリエチレングリコールオリゴマーの反応性官能基がメタクリレート基である 1 つ以上の実施形態では、テレケリックポリエチレングリコールオリゴマーは、ポリ(エチレングリコール)ジメタクリレートと称されてもよい。一官能価ポリエチレングリコールオリゴマーの反応性官能基がメタクリレート基である 1 つ以上の実施形態では、単官能性ポリエチレングリコールオリゴマーは、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレートと称されてもよい。単官能性ポリエチレングリコールオリゴマーの反応性官能基がアクリレート基である 1 つ以上の実施形態では、単官能性ポリエチレングリコールオリゴマーは、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレートと称されてもよい。

【0056】

1 つ以上の実施形態では、ポリ(エチレングリコール)ジアクリレートまたはポリ(エチレングリコール)ジメタクリレートは、以下の式

【化 11】

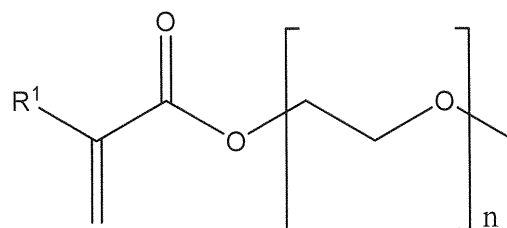


(式中、各 R^1 は水素またはメチル基であり、 n は、約 4 ~ 約 10 である) によって定義され得る。1 つ以上の実施形態では、 n は約 5 から 9 であり得、他の実施形態では、約 6 から約 7 である。

【0057】

1 つ以上の実施形態では、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレートまたはポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレートは、以下の式

【化 12】



(式中、 R^1 は、水素またはメチル基であり、 n は、約 4 ~ 約 10 である) によって定義され得る。1 つ以上の実施形態では、 n は約 5 から 9 であり得、他の実施形態では、約 6 から約 7 である。

【0058】

1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、硬化性コーティング組成物中の反応性希釈剤の割合によって特徴付けられてもよい。1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、少なくとも25重量%、他の実施形態では、少なくとも30重量%、他の実施形態では、少なくとも35重量%、および他の実施形態では、少なくとも40重量%の反応性希釈剤である。1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、最大95重量%、他の実施形態では、最大90重量%、他の実施形態では、最大75重量%、他の実施形態では、最大70重量%、他の実施形態では、最大65重量%、および他の実施形態では、最大60重量%の反応性希釈剤である。1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、約25重量%～約75重量%、他の実施形態では、約30重量%～約70重量%、他の実施形態では、約35重量%～約65重量%、他の実施形態では、約40重量%～約60重量%の反応性希釈剤である。

10

【0059】

1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、湿潤剤を含む。湿潤剤は、硬化性組成物中に使用して、硬化性組成物の表面張力を低下させ得、これにより硬化性組成物を接触面上により容易に広げることができることが見出された。1つ以上の実施形態では、湿潤剤は、シリコン含有湿潤剤であってもよい。好適なシリコン含有湿潤剤としては、BYK-333 (BYK Additives & Instruments から入手可能) などのポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンが挙げられる。

【0060】

1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、硬化性コーティング組成物中の湿潤剤の割合によって特徴付けられてもよい。1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、少なくとも0.25重量%、他の実施形態では、少なくとも0.30重量%、他の実施形態では、少なくとも0.35重量%、および他の実施形態では、少なくとも0.40重量%の湿潤剤である。1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、最大0.75重量%、他の実施形態では最大0.70重量%、他の実施形態では最大0.65重量%、他の実施形態では最大0.60重量%の湿潤剤である。1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、約0.25重量%～約0.75重量%、他の実施形態では、約0.30重量%～約0.70重量%、他の実施形態では、約0.35重量%～約0.65重量%、他の実施形態では、約0.40重量%～約0.60重量%の湿潤剤である。

20

30

【0061】

1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、紫外線を通して硬化されてもよい。これらまたは他の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、光開始剤を含み得る。例示的な光開始剤としては、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンが挙げられる。

【0062】

1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、硬化性コーティング組成物中の光開始剤の割合によって特徴付けられてもよい。1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、少なくとも0.3重量%、他の実施形態では、少なくとも0.5重量%、他の実施形態では、少なくとも0.7重量%の光開始剤である。1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、最大3重量%、他の実施形態では最大2重量%、および他の実施形態では最大1重量%の光開始剤である。1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、約0.3重量%～約3重量%、他の実施形態では、約0.5重量%～約2重量%、他の実施形態では、約0.7重量%～約1重量%の光開始剤である。

40

【0063】

1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、本質的に溶媒を含まない。これらまたは他の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、揮発性有機化合物を含まない。1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、10重量%未満の溶媒、他の実施形態では5重量%未満の溶媒、他の実施形態では3重量%未満の溶媒、および他の実施形態では1重量%未満の溶媒を含む。1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング

50

組成物は、溶媒を含まない。

【0064】

1つ以上の実施形態では、電気接点を安定化する方法は、第1の接触面および第2の接触面を含む電気接点を提供することと、第1の接触面または第2の接触面の少なくとも一方を硬化性コーティング組成物でコーティングすることと、次に硬化性コーティング組成物を硬化させることと、を含んでもよい。1つ以上の実施形態では、第1の接触面または第2の接触面の一方は、硬化性コーティング組成物でコーティングされる。他の実施形態では、第1の接触面および第2の接触面の両方が、硬化性コーティング組成物でコーティングされる。

【0065】

硬化性コーティング組成物は、様々な方法によって接触面上にコーティングされてもよい。硬化性コーティング組成物をコーティングするための好適な方法としては、フローコーティングおよびスピンコーティングが挙げられる。

【0066】

上記のように、フローコーティングなど、接触面上に硬化性コーティング組成物をコーティングするためにフローコーティングを使用することができる。フローコーティングは、有利にも、均一な厚さを有する硬化性組成物を提供することが見出された。これらの実施形態では、フローコーティング装置は、接触面から一定距離離して固定されたナイフブレードを備える。少量の硬化性コーティング組成物が、接触面とナイフブレードとの間に付着されるか、または吸い上げられる。次に、ブレードまたは接触面を互いに対して動かして、所望の厚さを有する薄いコーティングを作る。フローコーティングプロセスは、ナイフブレードと接触面との間で硬化性組成物を保持する毛管力と、ブレード（または接触面）が引き離されるときに同じ硬化性組成物に及ぼされる摩擦抵抗との間の競合の結果と考えられる。

【0067】

硬化性コーティング組成物は、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーの反応性官能基（および任意によりあらゆる反応性希釈剤）を反応させるのに好適である様々な方法によって硬化させることができる。

【0068】

1つ以上の実施形態では、硬化性コーティング組成物は、コーティング前に部分的に硬化されてもよい。これらまたは他の実施形態では、コーティングが接点上に依然としてコーティングされることを可能にする程度までコーティングを硬化させ、次いで、部分的に硬化したコーティングを接点に塗布した後に硬化が完了する。

【0069】

1つ以上の実施形態では、テレケリックポリプロピレングリコール - - ポリエチレングリコールマルチブロックポリマーがメタクリレート官能基またはアクリレート官能基を含む場合、硬化性組成物をUV硬化させることができるように、UV開始剤を含ませることができる。

【0070】

硬化させたコーティングは、接触面間の間隙を埋めるのに十分な厚さであるものとするが、電気接触面上の凹凸がコーティングを通り抜けることができないほど厚いものであってはならない。1つ以上の実施形態では、硬化コーティングは、コーティングの厚さによって特徴付けられてもよい。1つ以上の実施形態では、硬化させたコーティングの厚さは少なくとも1 μm、他の実施形態では、少なくとも3 nm、他の実施形態では、少なくとも5 nm、他の実施形態では、少なくとも7 nm、および他の実施形態では、少なくとも10 nmである。1つ以上の実施形態では、硬化させたコーティングの厚さは、最大で3000 nmであり、他の実施形態では、最大で2000 nmであり、他の実施形態では、最大で2000 nmであり、他の実施形態では、最大で2500 nmであり、他の実施形態では、最大で1000 nmであり、他の実施形態では最大500 nmであり、他の実施形態では最大100 nmであり、他の実施形態では最大50 nmであり、他の実施形態では

10

20

30

40

50

最大45nmであり、他の実施形態では最大40nmであり、他の実施形態では最大35nmであり、他の実施形態では最大30nmである。

【0071】

1つ以上の実施形態では、硬化させたコーティング組成物は自己修復性である。これらの実施形態または他の実施形態では、硬化させたコーティングは、いかなる磨耗も示すことなく、電気接触面の凹凸によって数回繰り返し貫通されてもよい。

【0072】

1つ以上の実施形態では、硬化させたコーティング組成物は、室温(20 ~ 25)で流体ではない。これらまたは他の実施形態では、接触面が接続されるとき、および切断されるときに、安定化された電気接点の硬化されたコーティング組成物が流動すること、または漏れることはない。1つ以上の実施形態では、硬化させたコーティング組成物はゲルである。

10

【0073】

1つ以上の実施形態では、硬化させたコーティング組成物は、電子ノイズを減少させることができる。当業者であれば、電子ノイズを、その情報内容を不明瞭にする傾向がある有用な信号上に重なる望ましくない妨害として認識している。1つ以上の実施形態では、安定化された電気接点は、安定化されていない接点と比較したときにノイズの減少が示される。

【0074】

本発明の特定の実施形態が本明細書に詳細に開示されているが、本発明の変化形態が当業者によって容易に理解される限り、本発明はそれに限定されないか、またはそれによって限定されないことを理解されたい。本発明の範囲は、以下の特許請求の範囲から理解されるべきである。

20

実施例

【0075】

実施例セット1

材料と合成

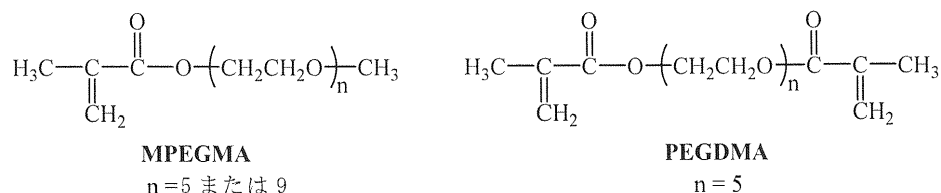
ポリ(プロピレングリコール)-ブロック-ポリ(エチレングリコール)-ブロック-ポリ(プロピレングリコール)(PPG-b-PEG-b-PPG)(Mn約2,700g/mol)は、Sigma-Aldrichから購入した。塩化メタクリロイル、トリメチルアミン(TEA)、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン(光開始剤)、およびジクロロメタンは、Sigma-Aldrichから購入し、さらに精製することなく使用した。BYK(登録商標)-333は、BYK Additives & Instrumentsから懇意により提供され、湿潤剤として添加された。約350g/molの平均分子量を有するポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート(PEGDMA)(繰り返し単位(n)約5)は、Polysciences Inc.から購入した。300g/mol(nは約5)および500g/mol(nは約9)の平均分子量を有するメトキシポリ(エチレングリコール)モノメタクリレート(MPEGMA)は、Sigma-Aldrichから購入し、受け取ったまま使用した。反応性希釈剤としてPEGDMAおよびMPEGMAを両方とも使用し、それらの化学構造をスキーム1に示す。

30

40

スキーム1 MPEGMAおよびPEGDMA反応性希釈剤の化学構造

【化13】



【0076】

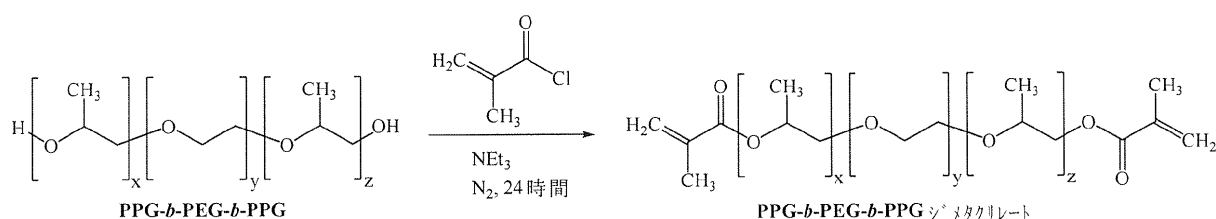
50

PPG-b-PEG-b-PPGジメタクリレートは、次のとおり合成した。PPG-b-PEG-b-PPG (Mn約2,700 g/mol) (54グラム、0.020モル)を三口丸底フラスコ内で100 mLの無水ジクロロメタンに溶解した。次にTEA (4.86 g、0.048モル)を氷浴中で加えた。塩化メタクリロイル (5.00 g、0.048モル)を24 mLの無水ジクロロメタンに溶解し、シリンジポンプによってPPG-b-PEG-b-PPG溶液に滴下した。次に、混合物を窒素下室温で24時間攪拌して、反応を完結させた。その後、得られた混合物を真空濾過により濾過して、不溶性トリエチルアミンの塩を分離し、その後過剰のトリエチルアミンを除去するために中性アルミナ濾過した。次いで、ロータリーエバポレーターを使用して、過剰のジクロロメタン溶媒を除去した。最後に、精製した生成物を室温で24時間真空オープン中で乾燥した。PPG-b-PEG-b-PPGジメタクリレートを調製するための合成経路をスキーム2に示す。

10

スキーム2 PPG-b-PEG-b-PPGジメタクリレートの合成

【化14】



20

【0077】

合成されたPPG-b-PEG-b-PPGジメタクリレートは、 8 cm^{-1} の分解能で透過モードを使用し、512スキャンから平均して、Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR分光計を用いたフーリエ変換赤外 (FT-IR) 分光法によって特徴付けた。溶媒として、酸化重水素 (D_2O) を用いて、500 MHzで動作する ^1H NMR (Varian NMRS-500核磁気共鳴装置) を用いて組成を決定した。調製した化合物の分子量および多分散指数 (PDI) は、検出器としてのブライス型示差屈折計 (RI) およびTSKゲルSuper Multipore PW-H (TOSOH) カラムと組み合わせたゲル浸透クロマトグラフィー (GPC、Waters) によって決定した。ポリエチレンオキシド (PEO) およびポリエチレングリコール (PEG) を校正のための標準として使用した。サンプルは、以下の塩の75重量%水溶液を用いることにより分析した；アジ化ナトリウム (NaN_3)、リン酸カリウム一塩基性 (KH_2PO_4)、リン酸ナトリウム二塩基性十二水和物 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、および硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)。流速は0.5 mL/分であり、ポリマー濃度は溶媒1 mLあたり1 mgであった。

30

【0078】

1.2 サンプルの調製

本研究で開発したUV硬化性電気接点安定化材料は、合成PPG-b-PEG-b-PPGジメタクリレート、単官能 (MPEGMA、nは約5もしくは9)、または二官能 (PEGDMA、nは約5) 反応希釈剤、光開始剤 (2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン)、および湿潤剤から構成される。各配合物は、琥珀色のガラスバイアルに、異なるモル比 (1.0:3.8、1.0:5.7、および1.0:8.6) でPPG-b-PEG-b-PPGジメタクリレートおよび反応性希釈剤を最初に混合することにより調製した。次に、光開始剤 (1重量%) および湿潤剤 (0.5重量%) を各混合物に添加した。得られた混合物を30秒間ボルテックスで混合し、最後に室温で均質な溶液を得た。すべての配合物を表1にまとめる。一例として、配合コードM-5-3.8は、5つの繰り返し単位およびモル比3.8 (PPG-b-PEG-b-PPGジメタクリレートに対する反応性希釈剤) を有する単官能MPEGMA反応性希釈剤 (M) を含む配合物を示す。

40

50

【表 1】

開発したすべてのUV硬化型配合物の概要

配合コード ^a	反応性希釈剤	繰り返し単位(n) ^b	モル比 ^c
M-5-3.8	MPEGMA ^d	5	3.8
D-5-3.8	PEGDMA ^e	5	3.8
M-9-3.8	MPEGMA	9	3.8
M-9-5.7	MPEGMA	9	5.7
M-9-8.6	MPEGMA	9	8.6

^aすべての配合物は、PPG-b-PEG-b-PPGジメタクリレート、反応性希釈剤、光開始剤、および湿潤剤を基準とする。^b反応性希釈剤中の繰り返し単位の数。^cPPG-b-PEG-b-PPGジメタクリレートに対する反応性希釈剤のモル比。^d単官能MPEGMA反応性希釈剤。^e二官能性MPEGMA反応性希釈剤。

10

20

【0079】

1.3 UV硬化前のレオロジー測定

サンプルの予備硬化レオロジー特性は、動的歪み制御レオメーター(TA Instruments ARES-G2)によって特徴付けた。実験はいずれも、25で25mmの直径を有する平行プレート固定具で実施した。各サンプルの線形粘弾性(LVE)範囲は、動的歪み掃引およびそれに続いて周波数掃引によって決定された。

【0080】

1.4 UV硬化中のリアルタイムレオロジー

直径25mmの平行プレート固定具を備えたMalvern Instruments (Bohlin Gemini 200)レオメーターシステムを利用して、UV硬化中の動的レオロジー特性を追跡した。特別に設計された透明UV硬化底板をこの系に配置して、紫外線を通させた。各実験を通して、紫外線をS2000 Omnicure Spot UVランプにより40mW/cm²の一定強度で発生させた。各実験の前に、強度をUV Power Puck II放射計によって校正した。サンプルの厚さは約500・mに保ち、すべての実験は25で行った。時間掃引のために、すべてのサンプルを、1.0、6.0、または10.0rad/sの周波数値で、t=0において紫外線に露光した。周波数掃引は、UV露光の直後に適用され、これらの材料のゲル化挙動を研究するために異なる期間に終了させた。すべての動的振動測定は、すべてのサンプルの線形粘弾性レジームに耐えるために0.02の制御された歪み下で行われた。

30

【0081】

1.5 リアルタイムFT-IR分光法

FT-IRスペクトルは、外部UVランプ(S2000 Omnicure)を用いて、Alpha-T(Bruker Optics, Billerica, MA, USA)の透過モードで記録した。すべてのサンプルについて、紫外線強度を40mW/cm²(レオロジー測定と同じ)に維持した。予備硬化した液体サンプルを直径19mmの2つのKBr結晶間に挟み、次いでFT-IR分光計のサンプル室の内側に挿入した。硬化プロセス中に得られた各IRスペクトルは、4cm⁻¹の分解能で平均6回の走査であった。ビニル官能基のC=C伸縮振動(約1636cm⁻¹)を選択して、実験の開始時およびその後の任意の時間tに、以下の式1:

40

【数 1】

$$X(t) = \frac{A(0)-A(t)}{A(0)}$$

(式 1)

(式中、 $x(t)$ は、時間 t における転化であり、 $A(0)$ は初期帯の面積であり、 $A(t)$ は、時間 t における面積である) を用いて、 $C = C$ 吸収帯の積分から得ることができる転化率を監視し、計算した。

【0082】

結果と考察

UV 硬化中のレオロジーの発生

この研究で開発された UV 硬化性材料の粘度および弾性率は、硬化プロセスの終わりに、すなわちサンプルが液体状態から固体状態に転移する際に数桁増加する。しかし、定常剪断が、この転移中にゲル様構造を破壊する可能性もある。したがって、小さな正弦波歪み変形がサンプルに適用される動的レオロジー測定は、ここでは、UV 硬化中のレオロジー特性のリアルタイムの進行を監視するために採用された。UV 硬化時間に対応させて配合物 M - 9 - 3 . 8 (表 1) についての弾性率 (G') および粘性率 (G'') の代表的なグラフを図 1 に示す。UV 露光の前に、サンプルは、弾性率 (0.0368 Pa) よりもはるかに高い粘性率 (0.9910 Pa) を有する典型的な粘性液体挙動を呈した。それにもかかわらず、紫外線に露光後、 G' および G'' 値は両方ともすぐに経時的に増加し、37 秒を過ぎたところで G' は G'' を超えた。これは、Winter - Chambon Criterion によって既に論じられたゲル点の近傍である。化学的架橋系におけるゲル化点は、ポリマー鎖がネットワークを形成し始め、粘性液体状態から粘弾性ゲルへ転移する臨界反応範囲として定義される。

【0083】

ゲル化点の後、サンプルは、残りの硬化プロセスにおける弾性挙動を示し、 G' 値は、 G'' 値よりも 2 桁高い最終プラトー ($t = 1200$ 秒) を有する。 G'' 値はゲル化点の直後に横ばいになり、プラトーに達したが、 G' 値は増加し続けた。これは、サンプルがほとんど無視できるほどの粘性特性でより弾性的に挙動し始めたことを意味した。硬化プロセスがさらに進行するにつれて、 G' 値の増加傾向は徐々に減少し始め、これは反応速度が低下したことを示しており、活性フリーラジカルの減少に起因すると考えられる。予備硬化サンプルと比較して、UV 硬化プロセスの終了時に G' 値において 6 桁を超える増加があり、これはサンプルの弾性における有意な変化を示唆する。

【0084】

周波数掃引もまた、紫外線照射前 ($t = 0$) および紫外線照射を取り除いた直後に異なる時間間隔 ($t = 37$ および 1200 秒) で行われ、結果は図 2 に要約されている。 $t = 0$ 秒での G' および G'' 曲線は、UV 露光前のサンプルの粘性特性をさらに確実にしており、試験周波数の全範囲にわたって G' よりもはるかに大きい G'' 値を有していた。さらに、 G' および G'' は両方とも異なる傾きで周波数に依存しており、粘性液体状態であることを明らかにしている。それにもかかわらず、 $t = 37$ 秒 (ゲル化点付近) では、弾性率および粘性率はほぼ同一であり、振動周波数に対して同じ依存性を示した。図 2 のグラフは、対数スケールでプロットされていることに留意されたい。このことは、 G' および G'' は両方とも、同じ指数 n (緩和指数、値は 0.5) を有する同じべき法則挙動 ($G' = G'' \propto \omega^n$) であることを示した。 $G' = G''$ が約 $\omega^{0.5}$ である場合、定常剪断粘度および平衡剪断弾性率は次式 2 および次式 3 を用いて求められ得る。

【数 2】

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} (G''/\omega) = C \lim_{\omega \rightarrow 0} (\omega^{-0.5}) = \infty$$

(式 2)

$$G_\infty = \lim_{\omega \rightarrow 0} (G') = C \lim_{\omega \rightarrow 0} (\omega^{0.5}) = 0$$

(式 3)

10

20

30

40

50

(式中、 η_0 および G_∞ は、それぞれ定常剪断粘度および平衡剪断弾性率であり、 $\eta_0 = \infty$ および $G_\infty = 0$ は、まさに液体 / 固体転移点における材料の特徴である。サンプルをさらに紫外線に露光すると ($t = 1200$ 秒)、弾性率は、周波数全範囲にわたって粘性率よりもほぼ 2 桁大きくなり、さらに重要なことには、周波数とは関係なく、どちらとも高度に架橋された材料が特徴的である。

【0085】

図 3 に示すように、ゲル化点は、代替的には、対応する UV 露光時間間隔で、複素粘性 (G^*) と周波数との関係から決定することができる。一般的に、反応が進むにつれて G^* が進展する。UV 露光 ($t = 0$ 秒) の前に、サンプルは試験周波数範囲の持続時間にわたってニュートン流体挙動を呈した。この材料は、37 秒後および 1200 秒後に全振動周波数範囲にわたってそれぞれ -0.5 および -1.0 の傾きで剪断減粘挙動を示した。剪断減粘動的レオロジー挙動もまた、材料が架橋固体特性を呈することを確認した。また、 G^* 対 ω 対数曲線の傾きを $t = 37$ 秒で -0.5、すなわち、 $G^* \sim \omega^{-0.5}$ であるため、 $G^* \sim \omega^{n-1}$ 以降、緩和指数 n は 0.5 に等しいと結論付けることができる。先に述べたように、 $n = 0.5$ はそれらのゲル化点における材料の特徴的な挙動である。

【0086】

ウィンター・シャンボンの基準に基づいて、ゲル化点において異なる系の動的機械的挙動は、 $G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^n$ の周波数と動的剪断弾性率との間の電力の関係に従う。実際に、このような関係は一連の時間および / または周波数掃引を使用してゲル化点を容易に同定することが可能になる。本研究では、配合物 M-9-3.8 のゲル化点へのウィンター・シャンボンの基準の適用をさらに確実にするために、動的レオロジー測定の間掃引を 3 つの異なる周波数 (1、6、および 10 rad/s) で行い、損失正接 $\tan \delta$ 値 ($\tan \delta = G''/G'$) は、UV 暴露時間 (図 4) に対応させてプロットした。3 つのすべての $\tan \delta$ 曲線は、ゲル化点における時間と十分に一致し、約 $T = 37$ 秒で交差する。交差点での $\tan \delta$ 値は、1 に非常に近く、 $G' = G'' \sim \omega^{0.5}$ であることが示された。動的弾性率、複素粘性、および $\tan \delta$ からのすべての結果を組み合わせ、配合物 M-9-3.8 のゲル化点は、 $t = 37$ 、緩和指数 0.5 において生じ、線形柔軟ポリマー系であることが示されると結論付けられ得る。

【0087】

反応性希釈剤の効果

反応性希釈剤をすべての配合物に添加して、液体前駆体の粘度を下げ、これによりこれらの加工性が改善された。反応性希釈剤が外観、硬化速度、レオロジー特性、および機械的特性について、コーティング材料に著しく影響を及ぼし得ることもまた周知である。結果として、官能性、分子量、および含有量など、反応性希釈剤の効果が、この研究において調査され、議論された。

【0088】

リアルタイムFT-IR技術を利用して、すべてのサンプルの硬化速度を監視した。4つの異なるUV露光時間での配合物M-9-3.8の赤外スペクトルは、すべての配合物の代表として図5に示されている。UV露光の前には、ビニル基のC=C吸収帯(約 1636 cm^{-1})が極めて明白であったが、この帯は硬化反応が進行するにつれて著しく減少した。反応が完了に近づくにつれて、C=C帯は780秒でほぼゼロ吸収まで低下し、これは、C=C官能基の大部分が反応したことを意味する。C=C帯面積の変化を用いてビニル転化率を計算し、各配合物についてUV露光時間に対応させてプロットした(図6B、図7B、および図8)。

【0089】

図6Aは、官能性効果を研究するための、単官能性または二官能性反応性希釈剤をベースとしたUV硬化性配合物M-5-3.8およびD-5-3.8についての時間掃引の弾性率の進化を示す。二官能性配合物の弾性率および粘性率の両方が、紫外線露光後に瞬間的な増加を示したのに対して、単官能性配合物は弾性率および粘性率の漸増を呈した。さらに、反応性希釈剤の官能価が1から2に増加するにつれて、ゲル化点は45秒から8秒に移動した。単官能性反応性希釈剤から二官能性反応性希釈剤への反応速度のこの有意なアップシフトは、より高度の官能性を有する反応性希釈剤が紫外線照射プロセスに対してより速い応答を示したという事実によって説明することができた。(メタ)アクリレート化オリゴマーが重合されるUV硬化反応において、平均架橋はビニル二重結合の平均重合度に等しい。その結果、反応終了時に、多層で星形の架橋構造が形成される。単官能性反応性希釈剤とは対照的に、二官能性反応性希釈剤を添加することで、架橋密度が著しく増加し、これにより、UV硬化プロセス終了時にほぼ10倍高い値の弾性率および粘性率となった。これは、図6Aに示されるように、M-5-3.8およびD-5-3.8配合物についてのG'およびG''曲線のプラトー値によって実証された。

【0090】

単官能性配合物M-5-3.8および二官能性配合物D-5-3.8のビニル転化の進展は、FT-IRスペクトルから得られ(図6B)、より多くのビニル官能基を有する反応性希釈剤が、放射線プロセスに対してより速い応答を呈することがさらに確認される。UV露光の初期段階では、二官能性配合物D-5-3.8のビニル転化は、数秒以内(約18秒)で直ちに約0.95の安定値まで増加した。しかし、単官能配合物M-5-3.8のビニル転化曲線は、紫外線に露光後、ゆっくりとした増加を示し、より長い時間(約780秒)で約0.93の安定値まで達した。配合物M-5-3.8のより低い最終転化値は、配合物D-5-3.8の最終転化値と比較して、利用された反応性希釈剤の化学構造によるものと考えられる。実際に、単官能性(メタ)アクリル化モノマーは、二官能性モノマーと比較して活性官能性が枯渇しているため、減粘剤および架橋減少剤(crosslinking reducer)として考えられている。

【0091】

この研究で使用された反応性希釈剤のエチレンオキシド繰り返し単位はまた、得られるUV硬化性配合物の硬化速度および特性に影響を有し得る。PEG側鎖長の効果を調べるために、異なる繰り返し単位 $n=5$ および $n=9$ を有する2つの単官能性反応性希釈剤MPEGMAを利用した。紫外線照射前には、配合物M-5-3.8およびM-9-3.8は双方とも、全試験周波数範囲においてニュートン流体挙動を呈した。配合物M-5-3.8と比較して、配合物M-9-3.8は、その分子量が多いために全周波数範囲にわたってより高い粘度を示した。配合物M-5-3.8およびM-9-3.8のUV露光時間に対する弾性率および粘性率の進展を図7Aに示す。示されるように、両方のサンプルは、UV照射露光後において、G'およびG''値の急速な上昇を示した。配合物M-5-3.8と比較して、より高い分子量を有する反応性希釈剤を含有する配合物M-9-3.8は、そのより大きいG'およびG''値をそれぞれ142秒および105秒まで一貫して維持した。次に、配合物M-5-3.8のG'およびG''は、主に、より短いPEG鎖を有するMPEGMAフリーラジカルの可動性がより大きい結果として、反応速度がより速い

ために、配合物 M - 9 - 3 . 8 よりも高い値を示し始めた。

【 0 0 9 2 】

既に述べたように、より長い P E G 側鎖 ($n = 9$) を有する反応性希釈剤 M P E G M A の粘度は、より短い P E G 側鎖 ($n = 5$) を有する反応性希釈剤の粘度よりもかなり高かった。この粘度の差は、特に初期硬化段階においてレオロジー特性に重要な役割を果たす可能性がある。実際に、初期硬化時に配合物 M - 9 - 3 . 8 の弾性率および粘性率のより大きな上昇が観察された。加えて、図 7 A の挿入図に例解されているように、こうした上昇に応じてより早いゲル化点が現れ、これは配合物 M - 5 - 3 . 8 よりも早く配合物 M - 9 - 3 . 8 が粘性液体から粘弾性ゲルへの転移に達したことを示している。配合物 M - 9 - 3 . 8 中での水素結合が強いことにより、配合物 M - 5 - 3 . 8 中での水素結合と比較して、P E G / P P G 鎖の関連がより近くなり得、このため、早期のゲル化となると考えられている。

10

【 0 0 9 3 】

1 4 2 秒を超えると、配合物 M - 5 - 3 . 8 の弾性 (G') 率曲線は配合物 M - 9 - 3 . 8 の弾性率曲線とほぼ重なった。この観察結果は、1 0 5 秒後の粘性 (G'') 率曲線についても生じた。実際に、この現象により、最終的な動的弾性率が、単官能性反応性希釈剤の分子量によって、完全に影響を受けることはなくても、わずかに影響されたことが明らかになった。単官能性反応性希釈剤の P E G 側鎖が、架橋ネットワークにダングリング末端を形成したのみであって、これらの系の弾性率に寄与することはなかったと考えられる。図 7 B に示されるように、両方の配合物 M - 5 - 3 . 8 および M - 9 - 3 . 8 のビニル転化対 U V 露光時間は、ほぼ同一の転化速度で 5 0 秒以内に約 0 . 6 5 の転化に達し、また双方の反応性希釈剤の類似している移動度も証明した。

20

【 0 0 9 4 】

この研究において、開発されたすべての配合物の U V 硬化処理は、P P G - b - P E G - b - P P G ジメタクリレートおよび単官能または二官能性反応性希釈剤との間の共重合に基づくものであった。各構成成分の含有量を変えることによって、得られる架橋ポリマーネットワークの機械的特性および硬化速度もまた大きく変えることができる。反応性希釈剤の定量的効果を研究するために、4 0 重量%、5 0 重量%、および 6 0 重量%など、3 つの異なる量の反応性希釈剤を選択して、外部紫外線照射下で動的レオロジー測定の間掃引を行った。これらの系では、M P E G M A 反応性希釈剤対 P P G - b - P E G - b - P P G ジメタクリレートのモル比は、それぞれ 3 . 8 (配合物 M - 9 - 3 . 8)、5 . 7 (配合物 M - 9 - 5 . 7)、および 8 . 6 (配合物 M - 9 - 8 . 6) であった。

30

【 0 0 9 5 】

配合物 M - 9 - 3 . 8、M - 9 - 5 . 7、および M - 9 - 8 . 6 の U V 露光時間に対応させた弾性 (G') 率および粘性 (G'') 率の進展を図 8 A に示す。これらの配合物は、U V 露光前の周波数範囲でニュートン流体挙動持続時間を呈した。これらの系の複素粘性は、M - 9 - 8 . 6 < M - 9 - 5 . 7 < M - 9 - 3 . 8 の順に減少した。これらの配合物において使用される単官能反応性希釈剤の分子量は、5 0 0 g / m o l であり、この分子量は、P P G - b - P E G - b - P P G ジメタクリレート (約 2 8 3 6 g / m o l) の分子量よりはるかに少なかったことから、その粘度は、ジメタクリレートオリゴマーの粘度よりはるかに低かった。結果として、反応性希釈剤の量を増加させると、混合物の全体の粘度が減少した。

40

【 0 0 9 6 】

図 8 A に示すように、弾性率 (G') および粘性率 (G'') の両方の曲線は、3 つのレジームの進展、初期において漸増 (レジーム i)、その後急速の増加 (レジーム i i)、最終的には、徐々に横ばい状態 (レジーム i i i) を示した。フリーラジカル重合では、これらのレジームはそれぞれ、光開始ステップ、伝播ステップ、および停止ステップが原因となっている可能性がある。さらに、より高い反応性希釈剤含有量を有する配合物 M - 9 - 8 . 6 は、所与の U V 露光時間においてより低い弾性率値 (G' および G'' の両方) を示した。単官能反応性希釈剤を添加することで架橋密度が低下し、多官能反応性希釈剤

50

を添加することで、架橋の増加をもたらすことは既に論じている。従って、より多くの単官能性反応性希釈剤を添加すると、より低い架橋密度を得ることができ、これは弾性率レベルの低下となる。その上、高含有量の反応性希釈剤の存在下において、架橋密度がより低いために、ゲル化点は遅くなった。これは、単官能性 M P E G M A 反応性希釈剤の G' および G'' 曲線の交差が遅れることによって示されているとおりである。

【 0 0 9 7 】

図 8 B は、U V 照射に露光後の配合物 M - 9 - 3 . 8、M - 9 - 5 . 7、および M - 9 - 8 . 6 のビニル転化の進展を示す。各サンプルは、転化の瞬間的な増加を呈し、その後急速に少なくなり安定化レベルに達した。反応性希釈剤含有量が増加すると、所与の時間で転化率が低下し、その後曲線は横ばいになる。これらは両方とも高含有量の反応性希釈剤の反応速度が低下していることを示す。低不飽和度であれば、放射線に対する応答がより少ないため、より多くの単官能性反応性希釈剤を有する配合物 M - 9 - 8 . 6 は、放射線に対する感度は低かった。その結果、配合物 M - 9 - 3 . 8 および M - 9 - 5 . 7 のビニル転化率と比較して、配合物 M - 9 - 8 . 6 におけるビニル転化率の増加は遅かった。

【 0 0 9 8 】

ゲル化挙動

この研究で開発されたすべての U V 硬化性配合物のゲル化挙動をさらに理解するために、時間掃引動的レオロジー測定における各配合物の弾性率 G' を正規化時間に対応させた、すなわち時間をゲル時間で割ったもの (t / t_{gel}) をプロットした (図 9)。その結果、すべての G' 曲線が、安定レベルまで低下する前に崩れて、1つのマスター曲線となった。ゲル化時間に応じて上昇した後の初期段階でのすべての G' 曲線が重なっていることにより、ゲル化プロセスが分子量、官能価、およびこれらの系で利用される反応性希釈剤の含有量とは関係なく、普遍的な挙動を示すことが明らかになった。一般に、単一の無次元時間は、構造および特性が根本的に異なる材料のゲル化メカニズムを十分に説明することができる。

【 0 0 9 9 】

コロイド懸濁液のゲル化中の貯蔵弾性率 (G') の進展を説明するために、C a o らによって提唱された一次モデルを導入して、すべての配合物について、 G' のマスター曲線に適合させた。このモデルは、式 4 :

【 数 3 】

$$G' = G'_{\infty} (1 - \exp[-a(t/t_{gel} - 1)^B])$$

(式 4)

(式中、 G' は、プラトー率であり、 t は、時間であり、 t_{gel} は、ゲル化点での時間であり および a は、フィットパラメータである) を用いて求められる。図 9 に示すように、後期段階におけるマスター曲線からの主な偏差は、基本的に、二官能性反応性希釈剤を有する配合物 D - 5 - 3 . 8 と単官能性反応性希釈剤を含むすべての他の配合物との間で観察された。単官能反応性希釈剤を含むすべての配合物は、フィッティングパラメータ $a = 0 . 1 2$ および $B = 1 . 5 4$ を用いて 1 つの曲線にフィットさせることができ、二官能性 P E G D M A 反応性希釈剤をベースとした配合物 D - 5 - 3 . 8 は、 $a = 0 . 0 2$ および $B = 2 . 4 7$ のフィッティングパラメータを表した。異なる官能価を有する反応性希釈剤を含有する配合物間におけるマスター曲線の不一致は、異なる架橋密度が原因となり得る。実際に、二官能性反応性希釈剤によって形成されたポリマーネットワークは、高い架橋密度を有し、このため、単官能性 M P E G M A 反応性希釈剤によって生成されたポリマーネットワークの架橋密度と比較して、顕著に高いプラトー弾性率レベルとなる。

【 0 1 0 0 】

初期段階ですべての G' 曲線が崩れて、1つのマスター曲線になるということは、これらの PEG ベースの UV 硬化系のゲル化プロセスが一連の同一の工程から構成されていることを実証した。ゲル状態を得るのに必要とされるステップ数は、使用される反応性希釈剤と関係がない。しかし、この段差は、分子量、官能価、および反応性希釈剤の含有量によって影響を受ける。時間をゲル化時間により正規化すると、段差の影響が消失する。このため、正規化された時間に対応させた、所与の G' のゲル特性は、反応性希釈剤とは関係していない。

【0101】

結論

UV 硬化性電気接触安定化材料のレオロジー特性は、リアルタイム小振幅振動レオロジーにより調べた。検討した材料の動的弾性率の進展には、ウィンター・シャンボンの基準が適用可能であることがわかった。ゲル化点値は、 $G' - G''$ の交差として評価し、複素粘性曲線対振動周波数曲線、ならびに一連の振動周波数における $\tan \delta$ 対 UV 露光時間によって検証した。リアルタイム FT-IR 分光法は、UV 硬化性材料の架橋速度を調べるために首尾よく利用された。反応性希釈剤の効果を調べるために、リアルタイムレオロジーと FT-IR 分光法との組み合わせを利用した。二官能性反応性希釈剤の使用または単官能性反応性希釈剤の含有量の減少の両方が、より高い架橋密度、したがってより高い弾性率、および反応速度の加速を引き起こすことが見出された。単官能性反応性希釈剤の分子量は、それらが架橋ネットワーク中にダングリング末端を形成することしかできなかったという事実のために、転化率または極限弾性率にほとんど影響を及ぼさなかった。ゲル化メカニズムは、弾性率の進展のマスター曲線への Ca からのモデルのフィッティング結果に基づいて提唱された。これらのマスター曲線によれば、架橋プロセスは、同数の同一ステップから構成され、これは反応性希釈剤とは関係がなかった。しかし、これらの段差は、反応性希釈剤の分子量、官能価、および含有量によって影響を受けた。

【0102】

実施例セット 2

材料と合成

ポリ(エチレングリコール) - ブロック - ポリ(プロピレングリコール) - ブロック - ポリ(エチレングリコール) (PEG - b - PPG - b - PEG) (M_n 約 8,400 g/mol)、塩化メタクリロイル、トリエチルアミン (TEA) およびテトラヒドロフラン (THF) は、Sigma-Aldrich から購入し、さらに精製することなく使用した。NMR スペクトルは、Varian Mercury 500 MHz 機器を用いて記録した。化学シフトは、内部標準 ($CDCl_3$, $\delta = 7.24$ ppm) としての残留溶媒ピークに関して報告された。赤外線スペクトルは、SMART iTX ATR を備えた Thermo Scientific Nicolet iS50 FTIR 分光光度計で収集した。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定は、検出器としてのブライス型示差屈折計 (RI) および TSK ゲル Super Multipore PW-H (TOSOH) カラムと組み合わせた Waters 機器によって実施した。ポリエチレンオキシド (PEO) およびポリエチレングリコール (PEG) を校正のための標準として使用した。溶離液として、アジ化ナトリウム (NaN_3)、リン酸カリウム一塩基性 (KH_2PO_4)、リン酸ナトリウム二塩基性十二水和物 ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) を含む 75 重量% 水溶液を用いた。流速は 0.5 mL/分であり、ポリマーサンプルは、溶媒 1 mL に 1 mg を溶解することによって調製した。

【0103】

PEG - b - PPG - b - PEG ジメタクリレートは、以前に報告された手順に基づいて合成され、以下のように記載された。PEG - b - PPG - b - PEG (M_n 約 8,400 g/mol) (168 g、0.020 mol) を三口丸底フラスコに移し、100 mL の無水 THF に溶解した。次いで、トリエチルアミン (4.86 g、0.048 mol) を 0 で溶液に添加した。塩化メタクリロイル (5.00 g、0.048 mol) を 24 mL の無水 THF に溶解し、窒素雰囲気下で漏斗を滴下することにより PEG - b - P

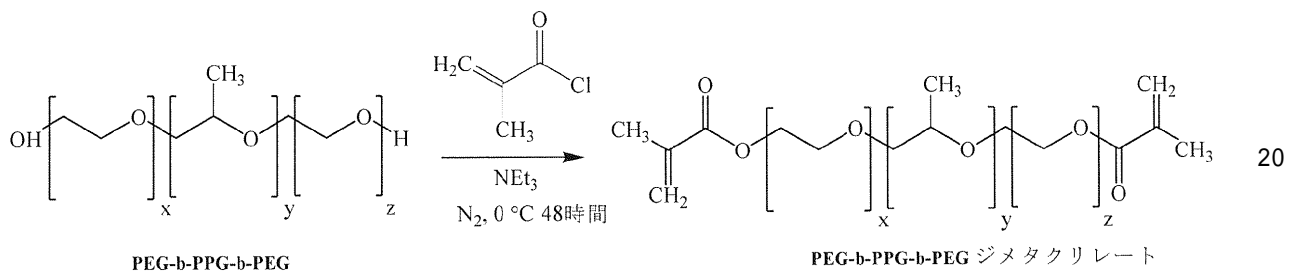
PEG-b-PEG溶液に滴下した。その後、混合物を室温で24時間攪拌して反応を完結させた。その後に真空濾過を使用して、得られた混合物から不溶性トリエチルアミン塩酸塩を分離した。中性アルミナを充填したカラムに濾液を通して、過剰のトリエチルアミンの残渣を除去した。最後に、溶媒を蒸発させ、精製したポリマーを真空オープン中で室温にて24時間さらに乾燥させた。PEG-b-PPG-b-PEGジメタクリレートの調製のための合成経路を、スキーム3に示す。

【0104】

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , (ppm)): 6.00 - 5.50 (2組のm, $-\text{C}=\text{CH}_2$, ビニル結合), 3.70 - 3.38 (m, $-\text{O}-\text{CH}_2-$ および $-\text{O}-\text{CH}-$, PEGおよびPPG鎖), 1.11 (s, $-\text{CH}_3$, PPG鎖)。IR (cm^{-1}): 2800 - 2900 (str, asymおよびsym- CH_2 - および $-\text{CH}_3$ ストレッチ), 1720 (wk, $>\text{C}=\text{O}$ ストレッチ), 1270 - 1460 (med, $-\text{CH}_2-$ および $-\text{CH}_3$ 屈曲), 1090 (str, $-\text{C}-\text{O}-$ ストレッチ)。

スキーム3 PEG-b-PPG-b-PEGジメタクリレートの合成

【化15】



【0105】

サンプルの調製

PEG-b-PPG-b-PEGジメタクリレート (5 mg/mL ~ 20 mg/mL の範囲の濃度のPPPD I) / クロロホルム溶液を用いて、スピンコーティング (スピン速度 1000 rpm、60 秒間) により、ITOガラス基板上に薄膜を調製した。スピンコーティングの前に、すべてのITOガラス基板を脱イオン水、アセトンおよびイソプロピルで順次洗浄し、続いて30分間UVO処理した。得られた薄膜PEG-b-PPG-b-PEGジメタクリレートを、さらなる残留溶媒を除去するために25 °Cで24時間真空チャンバに入れた。ITO/PPPD I/Al接合は、標準的な真空蒸着技術を用いることによって製造された。Al膜 (100 nm) を、基底圧力 10^{-6} Torr のステンレス鋼製真空チャンバ内で、抵抗加熱源からポリマーコーティングITOガラス基板上に堆積させた。Al膜の堆積には、99.999%以上の純度の原料物質を使用した。

【0106】

角度可変分光Visエリブソメトリー

乾式スピンコートPPPD I膜の厚さ、ならびに光学定数 (n、k) を、入射角を75°に固定して、300 ~ 1800 nmの波長範囲で可変角分光Visエリブソメトリー (VASE, J. A. Woolam Co., M-2000) により決定した。得られた偏光解析角 () は、ITOガラス基板 (ITO層および SiO_2 基板を含む)、およびコーシーモデルからなる一般的な振動子モデルによりフィッティングを行い、Complete EASEソフトウェアを用いてポリマー膜を記述した。各サンプルを3箇所以上の異なる場所で測定して、膜厚の平均を求めた。

【0107】

2.4 I-V (J-E) 測定

得られたITO/PPPD I/Al接合の電流対電圧 (I-V) 特性は、市販のデータ取得ソフトウェアパッケージによって記録されたデータを用いて、Keithley 2400ソース-パワーユニットを使用して測定した。次いで、既知の膜厚および接合面積 (0.045 cm^2) を用いて、電流密度対電界 (J-E) データをIV測定から数値的

に導き出した。298 K未満の温度での測定は、Si トンネルダイオード (CY7 (Omega Technologies Company より購入)) によって測定された温度で、液体窒素で満たしたクライオスタット内で行われた。アルミニウムの酸化を最小限に抑えるために、298 Kでの測定を窒素充填グローブボックス (< 0.1 ppm の O_2 および H_2O) 内で行った。

【0108】

結果と考察

材料の特徴付け

合成した P P P D I は、フーリエ変換赤外 (F T - I R) 分光法および水素核磁気共鳴 (1H N M R) により特徴付けた。図 10 A および図 10 B に示されるように、出発トリブロックコポリマーと改変トリブロックコポリマーとの 1H N M R スペクトルを比較することにより、改変トリブロックコポリマーについては、5.50 および 6.00 ppm において、2つのビニル水素共鳴 (H_a および H_b) の存在が示され、これにより、メタクリレート末端基の存在が確認される。これら2つの系の F T - I R 分光法を図 11 に示す。両方のサンプルとも、改変ポリマーについて、カルボニル伸縮モードのために、 1720 cm^{-1} において弱い信号が存在することを除いて同様のパターンを呈することがわかった。脂肪族ポリマー鎖と比較してメタクリレート基の量が少ないため、カルボニル基による弱い吸収帯が出現することが予測された。結論として、そのためにより高い分子量の改変 P E G - b - P P G - b - P E G が合成され、N M R および F T - I R によって特徴付けを行った。

【0109】

電流 - 電圧の特徴

35.7 nm から 141.2 nm の範囲の厚さ (可変角度分光エリプソメトリーにより測定) を有する P P P D I 薄膜の I - V 特性は、298 K で D C 回路において測定し、図 12 に示した。低電圧では、電流は電圧とともに直線的に増加していることがわかり、これはオーミック挙動である。電圧がさらに増加するにつれて、電流は著しく速く増加し、初期の線形部分から正に逸脱し、非オーミック伝導性を呈する。各厚さについて、同じ特徴が観察され得る。

【0110】

さらに、図 13 に示すように、電流密度の対数は、検討した厚さの範囲では電界の平方根 (E フィールド) に対してほぼ直線的に増加する。実験誤差の範囲内で、異なる厚さ値を有するすべてのサンプルが同じ曲線上にある (図 13 の赤い線を参照されたい)。さらに、電流密度の対数と電界の平方根との間のこうした線形関係は、図 14 に示すとおり、68.5 nm の厚さにおいて 77 K と 298 K の間の様々な温度値で有効である。他の厚さ値については、様々な温度値におけるこうした線形関係もまた観察され、補足情報に提供された。図 14 から、非オーミック伝導性領域内の所与の電界において測定温度が上昇するにつれて、サンプルを通過する電流密度が増加することは明らかである。さらに、電流密度と電界の平方根との間の線形関係の傾きは、77 K から 240 K まで 34 % を超えて変化しており、これは電流密度が電界および温度の両方に対応していることを意味する。電界の平方根に対する電流密度の対数の線形依存性およびその高温依存性に基づいて、印加された電界によるクーロンポテンシャル障壁の低下から生じるショットキー放出がここに示唆され、調査対象の厚さの範囲において P P P D I 膜の伝導性を説明している。したがって、高い温度において電流密度が高いのは、より高い熱エネルギーにより電子放出が増強されるためである。

【0111】

厚さ効果

所定の厚さを有する P P P D I 薄膜の 298 K での抵抗は、I - V 特性の初期直線部分 (オーミック領域) の傾きとして算出し、図 15 において、厚みに対応させてプロットした。P P P D I 膜の電気的特性は、厚さに大きく依存する。141.2 nm および 68.5 nm などの高い厚さレベルにおいて、P P P D I 膜が、典型的な絶縁体として挙動し、

かつ 10^6 を超える抵抗値を有することは、図 15 から見出すことができる。しかし、膜が薄くなるにつれて、より高い電界でのサンプル内における電荷移動のために、その抵抗は約 60 まで急激に低下する。トンネル理論では、式 (5) :

【数 4】

$$\sigma \propto \exp \left[(4\pi s/h)(2m\phi)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5)$$

10

(式中、 σ は、トンネル抵抗率であり、 s は、膜圧であり、 h は、プランク定数であり、 m は、電子の質量であり、 ϕ は、仕事関数であり、これらは、図 15 とは一致するものではない) に示すように、抵抗率の対数は直線的に膜厚に依存することが予測されることがから、トンネル伝導率はこの場合除外される。

【0112】

一方、電流の対数は、図 16 に示すように、各厚さにおいて、非オーミック領域における電圧の平方根と共に直線的に増加する。一定の電圧では、より厚い P P P D I 膜を通過する電流はより小さく、より高い抵抗を示す。さらに、実験データは直線でフィッティングされ (図 16 の赤い線を参照)、傾きはわずかに 15 % 変化している。これは、これらの線の傾きが、研究範囲の膜厚にほとんど依存しないことを例解したものである。したがって、この場合、空間電荷制限 (S C L) 伝導率は、

20

【数 5】

$$I \propto \frac{V^2}{x^3} \quad (6)$$

30

(式中 x は、膜厚である) に示す電流と電圧との間における S C L の関係を考慮することは妥当ではなく、準拠していない。図 13 と組み合わせると、35 . 7 ~ 141 . 2 nm の範囲では、電流密度は厚さに関係なく、電界に対応していることにすぎないことが明らかになり、印加された高電界によって放出された電子は、非常に高い伝導率 (詳細な説明は 3 . 5 項に記載されている) を呈する P P P D I 薄膜に寄与することが、確信を持って提唱されている。他のポリマーについて、同様の現象を別の項に報告する。通常、ナノメートルスケール内の薄い誘電体膜の場合、電極の距離は非常に近い。したがって、電極表面から放出された電子が支配的になり、顕著な電流を形成する。

【0113】

温度効果

40

3 つの選択された P P P D I 膜厚値 (68 . 5、49 . 0 および 35 . 7 nm) の J - V 特性は、図 17 に例解するように、室温と液体窒素温度との間の点で測定した。一般に、3 つのサンプルすべてが、環境温度に関係なく、初期の線形領域 (オーミック)、およびそれに続く正の偏位領域 (非オーミック) の類似の J - V 挙動を呈する。オーミック領域内では、J - V 曲線は研究された測定温度に対して本質的に重なり合っており、これは、電流密度は低い外部電界での温度にわずかに依存していることを意味する。それにもかかわらず、より高い電圧領域、すなわち非オーミック領域では、温度の上昇と共に電流密度が急速に上昇する。この観察はまた、P P P D I 薄膜の伝導率は、印加電界および温度の両方に対応するというこれまでの議論と一致している。低電圧におけるオーミック領域では、電極から放出される電子はごくわずかであり、したがって高温での増強効果もまた

50

非常に小さい。反対に、非オーミック領域では、電極から放出された電子は、高印加電界の結果として明白になる。その結果、サンプルから検出された高い電流密度は、高い温度において熱エネルギーが改善されたことにより、電子の放出が増大したことを反映したものである。

ショットキー放出

【 0 1 1 4 】

測定温度にかかわらず、P P P D I 薄膜は、35 . 7 ~ 141 . 2 nmの範囲の厚さで、より高い電圧で非オーミック伝導性を呈すると結論づけられたこれまでの議論によれば、トンネリングまたは空間電荷制限伝導性のいずれも、この場合に適用できない。ショットキー放出という放出メカニズムにより、電流が説明されるべきであることが提唱されてきた。プール・フレンケル放出およびショットキー放出で構成される放出メカニズムは、電界にさらされるときにクーロンポテンシャル障壁が低下することから生じる。プール・フレンケル放出は、絶縁体材料のバルク内のトラップ障壁が低下するときに明らかになり、ショットキー放出は、界面において金属 - 絶縁体障壁が減衰している場合に優勢である。このように、プール・フレンケル伝導は、伝導がバルク制限型である場合に観察され、ショットキー伝導は、電極制限システムに対して確立される。ショットキー放出の場合、電流密度は次のように表す：

【 数 6 】

$$J = AT^2 \exp \left[-\frac{q}{kT} \left(\phi - \frac{qE}{4\pi\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (7)$$

式中、J は、電流密度であり、A は、リチャードソン定数であり、T は、温度であり、q は、電子電荷であり、k は、ボルツマン定数であり、 ϕ は、障壁の高さであり、E は、電界であり、 ϵ は、比誘電率である。プール・フレンケル式は次のとおりである：

【 数 7 】

$$J = \sigma_0 E \exp \left\{ \frac{q}{kT} \left[-\phi + \left(\frac{q}{\pi\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot E^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (8)$$

式中、

【 数 8 】

$$\sigma_0 = e\mu n_0$$

は、低電界伝導であり、他のすべてのパラメータは、式 (4) と同じである。

【 0 1 1 5 】

したがって、温度が一定の場合、これらの両方の効果によって、電流密度は次に表され

る形式で電界（ E ）に依存する：

【数 9】

$$\ln(J) = \beta E^{\frac{1}{2}} + C \quad (9)$$

【数 10】

10

$$\beta_S = \frac{1}{2} \beta_{PF}$$

であり、式中、 β_S は、ショットキー式のパラメータであり、 β_{PF} は、プール・フレンケル効果である。結果として、いずれの放出メカニズムにおいても、電流密度の対数と電界強度の平方根との間の線形関係が観察されるものとし、電界強度による電流密度の変化率、すなわちこの線形関係の傾きは、これら 2 種類の伝導を区別するために使用され得る。

20

【0116】

予測どおり、図 13 に例解するように、すべてのサンプルが膜厚に関係なく $\log(J)$ と $E^{1/2}$ の間に線形の関係を示す。若干のばらつきがあるにもかかわらず、これらの線はすべて実験誤差内で同じ曲線上にあり（図 13 の傾向線を参照）、これは、傾きが厚さに依存していないことを示している。また、一定温度での電界強度に対応しているにすぎず、これは、放出メカニズムにも一致する。実験結果の傾き（ β_{exp} として示す）は、フィッティング直線（図 13 の赤い線）から計算し、表 2 に列挙するように、理論的に導出されたショットキー値（ β_S ）およびプール・フレンケル値（ β_{PF} ）と比較した。 β_S および β_{PF} の導出に使用された P P P D I の比誘電率は、推定値として、11.60 とする。

30

【表 2】

β 係数のリスト

係数	値($\times 10^4$)
β_{exp}	1.37
β_S	1.86
β_{PF}	3.73

40

【0117】

係数の値を比較することにより、P P P D I 薄膜においてより適用可能なショットキー伝導が得られる。しかし、実験的係数と理論的係数の整合性は、いずれかのメカニズムの発生を確かめるには十分でない。これは、使用される比誘電率（ ）が疑わしい値であ

50

り、また、 $I - V$ 測定における実験誤差も、係数を変化させる可能性があるためである。
このため、再編成したショットキー式(4)では：

【数 1 1】

$$\ln\left(\frac{J}{T^2}\right) = K_0\left(\frac{1}{T}\right) \quad (10)$$

10

(式中、 K_0 は、一定の電圧での定数である)となるため、ショットキー放出を確認するために、温度に対する電流密度の依存性も実証される。膜厚 68.5、51.0 および 35.7 nm について、2 V、1 V および 0.5 V での電流密度をそれぞれ選択して、

【数 1 2】

$$\frac{J}{T^2}$$

20

を計算し、図 18 において、

【数 1 3】

$$\frac{1}{T}$$

30

に対応させてプロットした。いずれの膜厚についても、その対数

【数 1 4】

$$\left(\frac{J}{T^2}\right)$$

が、77 K から 298 K の間で直線的に

40

【数 1 5】

$$\frac{1}{T}$$

に依存していることをはっきりと確認することができ、これはショットキー放出が P P P D I 薄膜の非オーミック伝導性に寄与することをさらに確信させるものである。

50

【 0 1 1 8 】

結論

ブロック共重合体 P E G - b - P P G - b - P E G ジメタクリレートを合成して、2つの協働する金属接触面間の接触抵抗を最小にし、それにより、その間の信号伝送を改善した。膜厚が 2 9 8 K で 3 5 . 7 n m に達した場合、この絶縁ポリマーの抵抗が約 6 0 まで劇的に減少することを見出した。このことは、金属接触におけるこの材料の使用を大いに認めるものである。さらに、極薄 P P P D I 膜の高い伝導率は、高い印加電界によって放出される電子によるものである。非オーミック伝導の挙動は、測定温度にかかわらず、3 5 . 7 ~ 1 4 1 . 2 n m の厚さ範囲で、P P P D I 薄膜上において観察される。膜厚および測定温度が電流密度 - 電界特性に及ぼす効果を調べた結果、電流密度の対数は、いずれの膜厚および温度においても、非オーミック領域での電界の平方根に直線的に依存することが明らかになった。また、この直線性は、研究範囲の厚さの値とは無関係である。さらに、この材料は、電子の高い熱エネルギーから生じる、高い温度において高い伝導率を呈した。実験結果からの係数 $\log(J)$ 対

【数 1 6】

$$E^{\frac{1}{2}}$$

10

20

と、ショットキー放出およびプール・フレンケル放出から理論的に導き出された値とを比較することにより、P P P D I の伝導率は、ショットキー放出である可能性が高いことが示された。

【数 1 7】

$$\log\left(\frac{J}{T^2}\right)$$

30

と

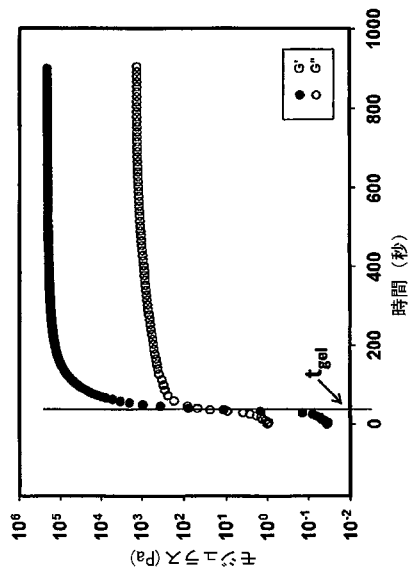
【数 1 8】

$$1/T$$

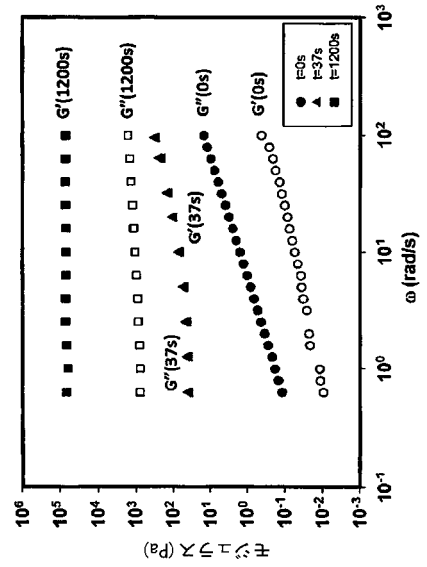
40

との線形関係により、P P P D I 薄膜におけるショットキー放出の発生がさらに確認された。

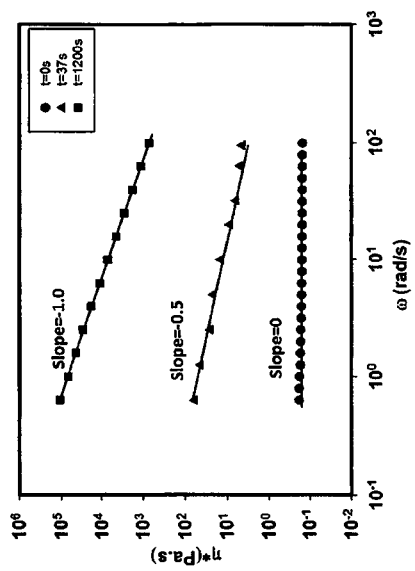
【図 1】



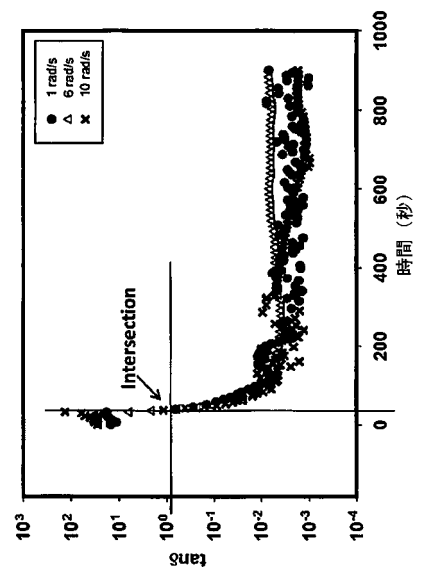
【図 2】



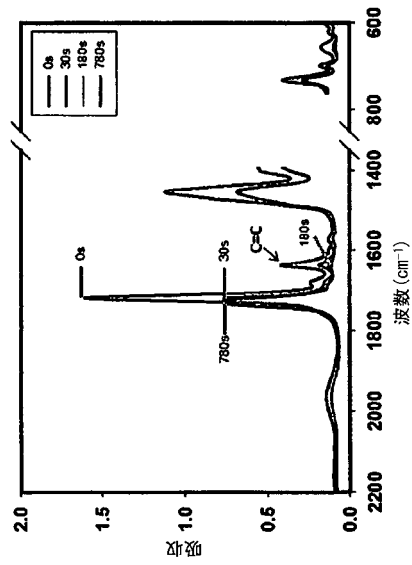
【図 3】



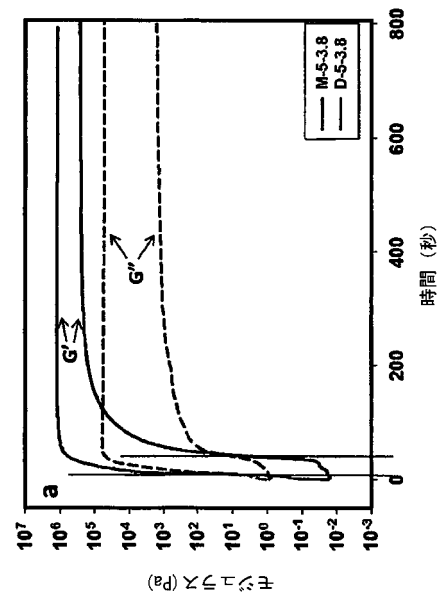
【図 4】



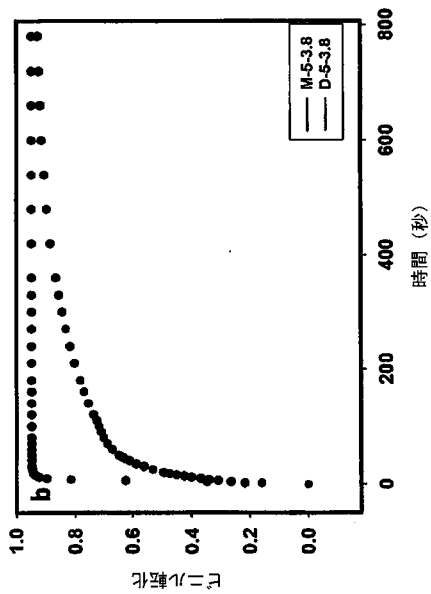
【図 5】



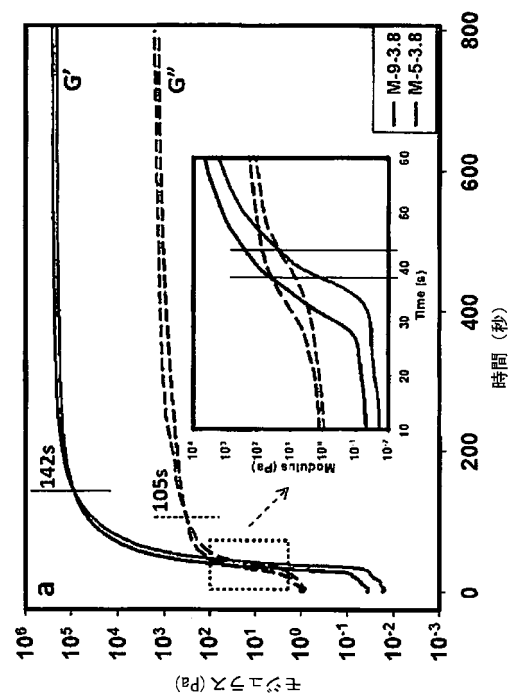
【図 6 A】



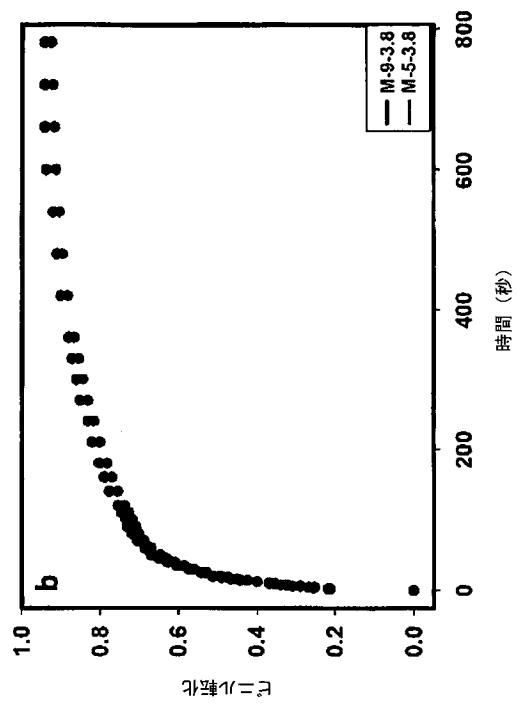
【図 6 B】



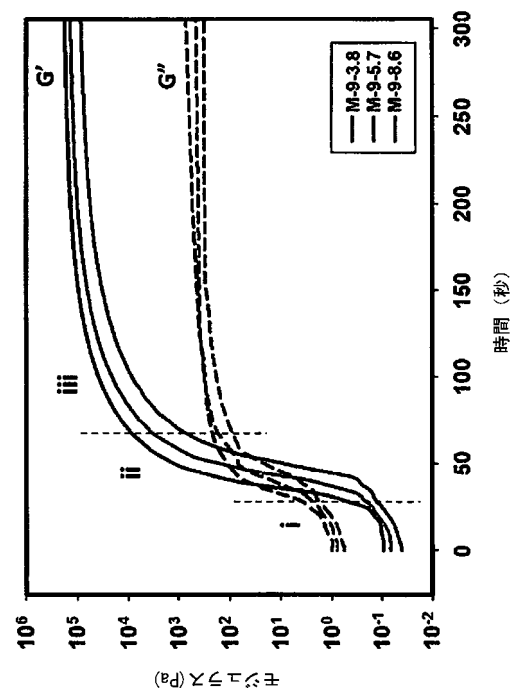
【図 7 A】



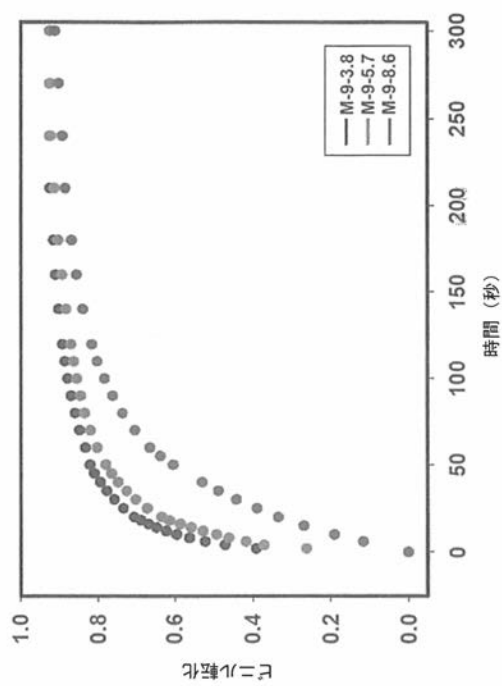
【図 7 B】



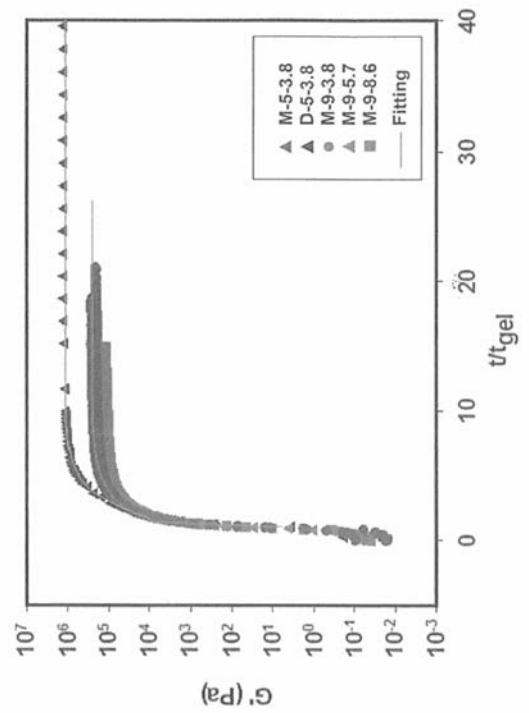
【図 8 A】



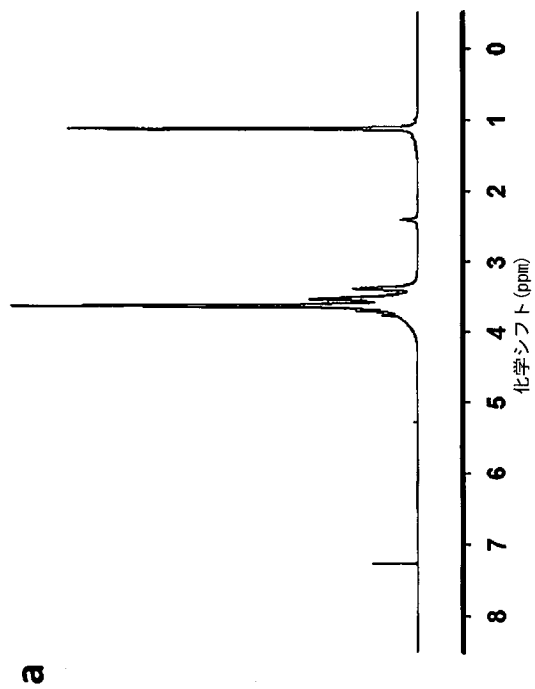
【図 8 B】



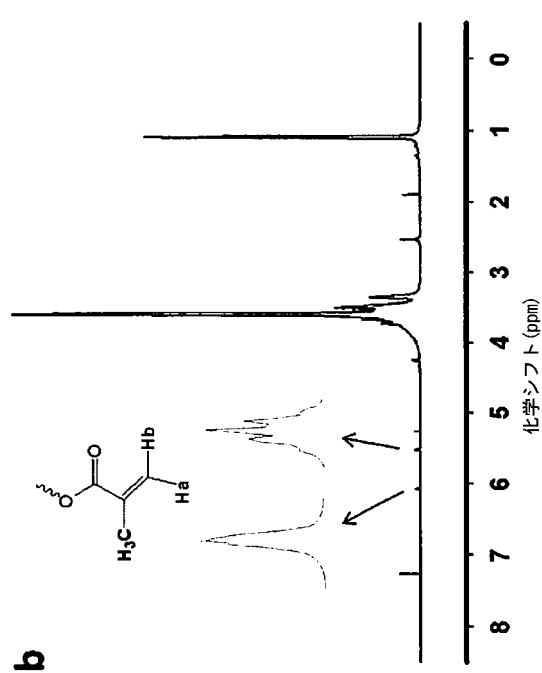
【図 9】



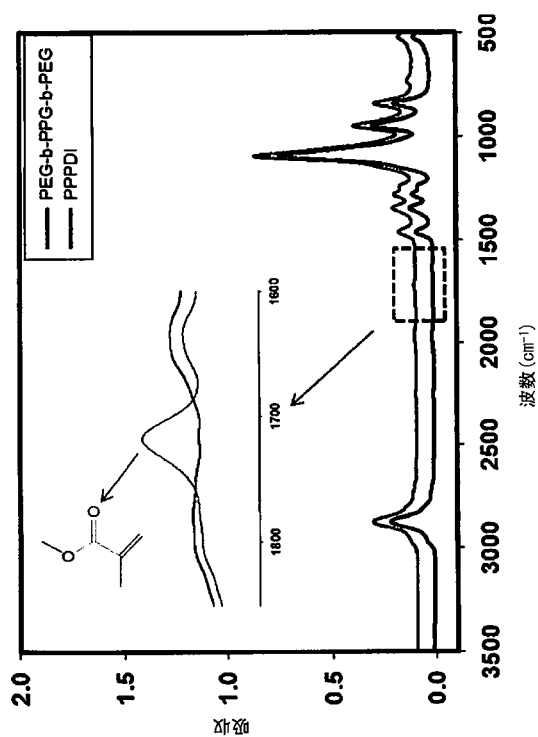
【図10A】



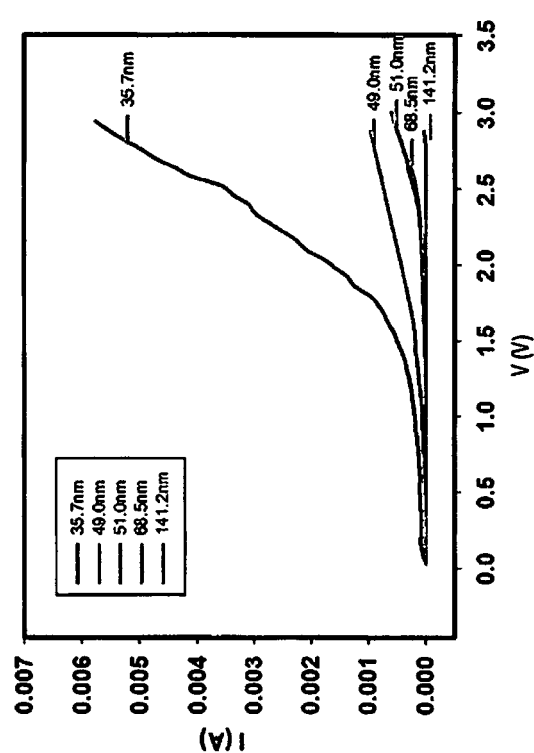
【図10B】



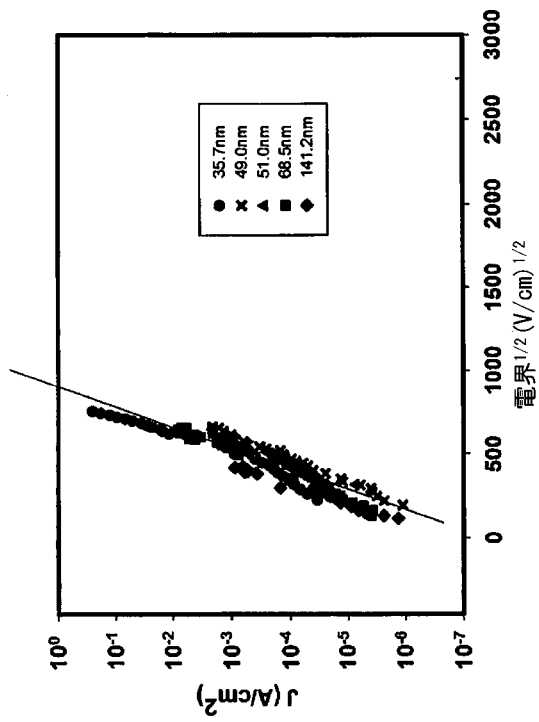
【図11】



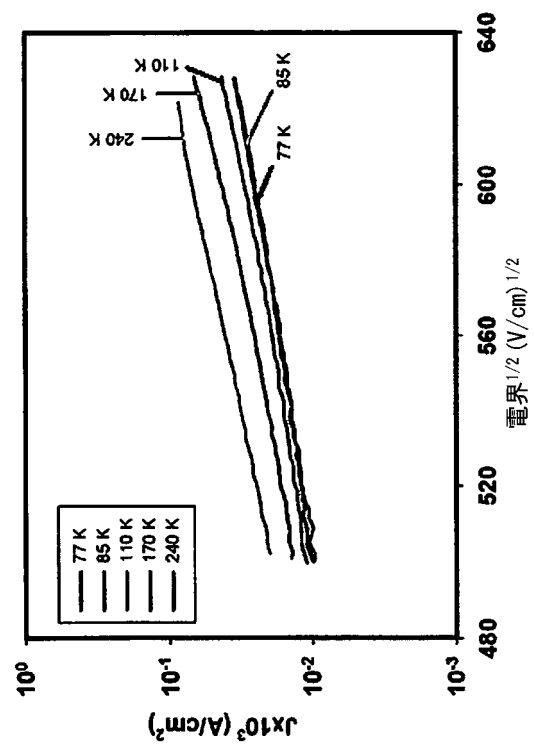
【図12】



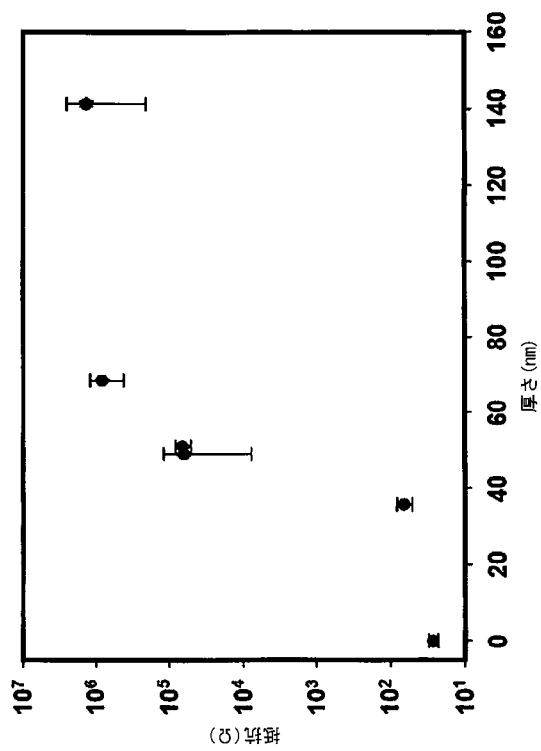
【図 1 3】



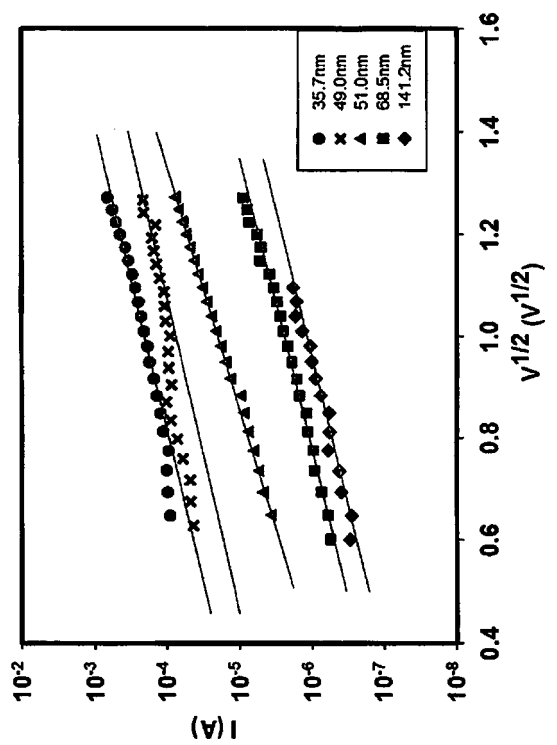
【図 1 4】



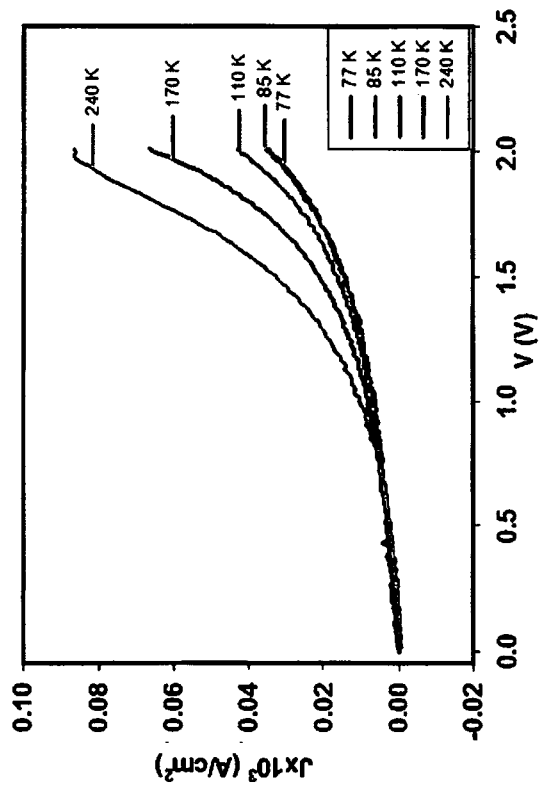
【図 1 5】



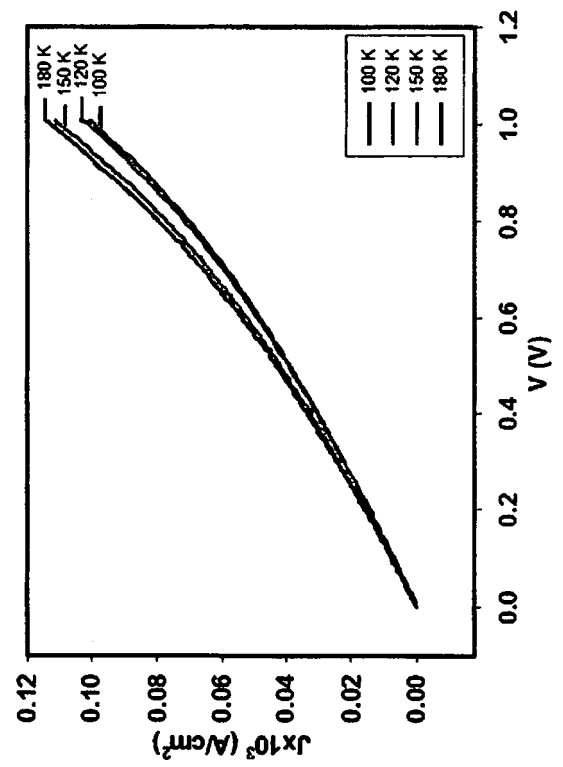
【図 1 6】



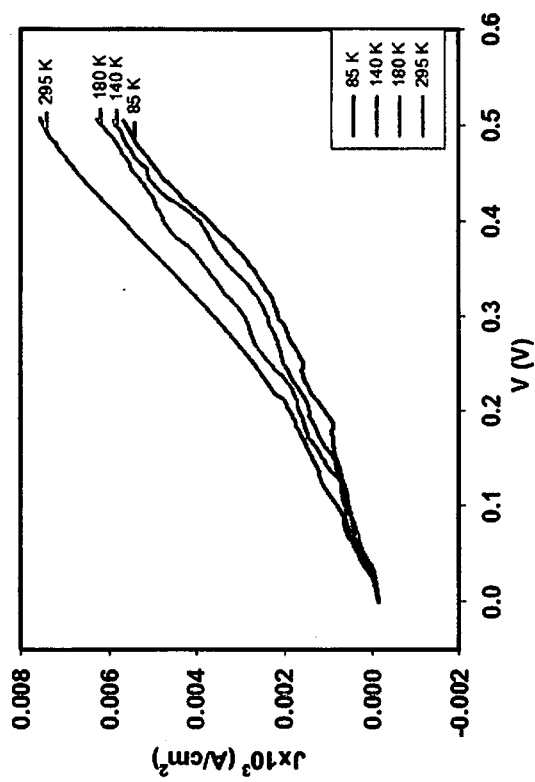
【図 17 A】



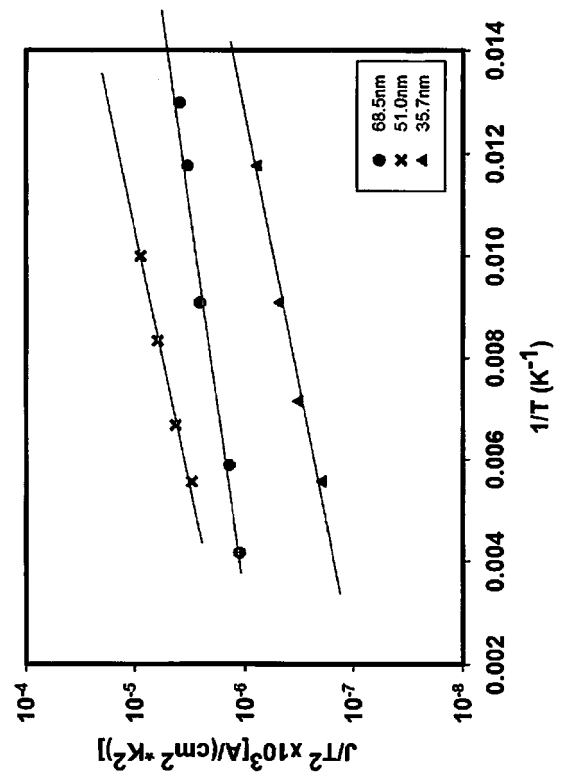
【図 17 B】



【図 17 C】



【図 18】



【手続補正書】

【提出日】平成31年2月28日(2019.2.28)

【手続補正 1】

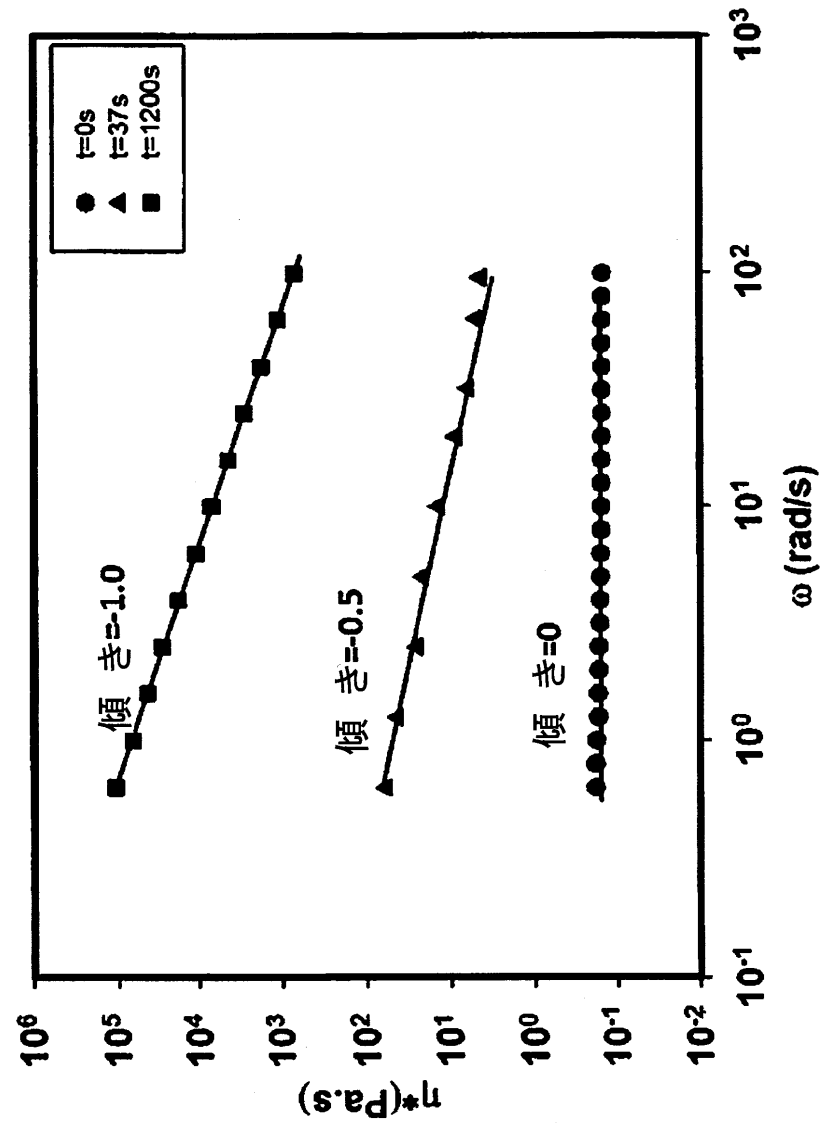
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 図 3 】



【 手続補正 2 】

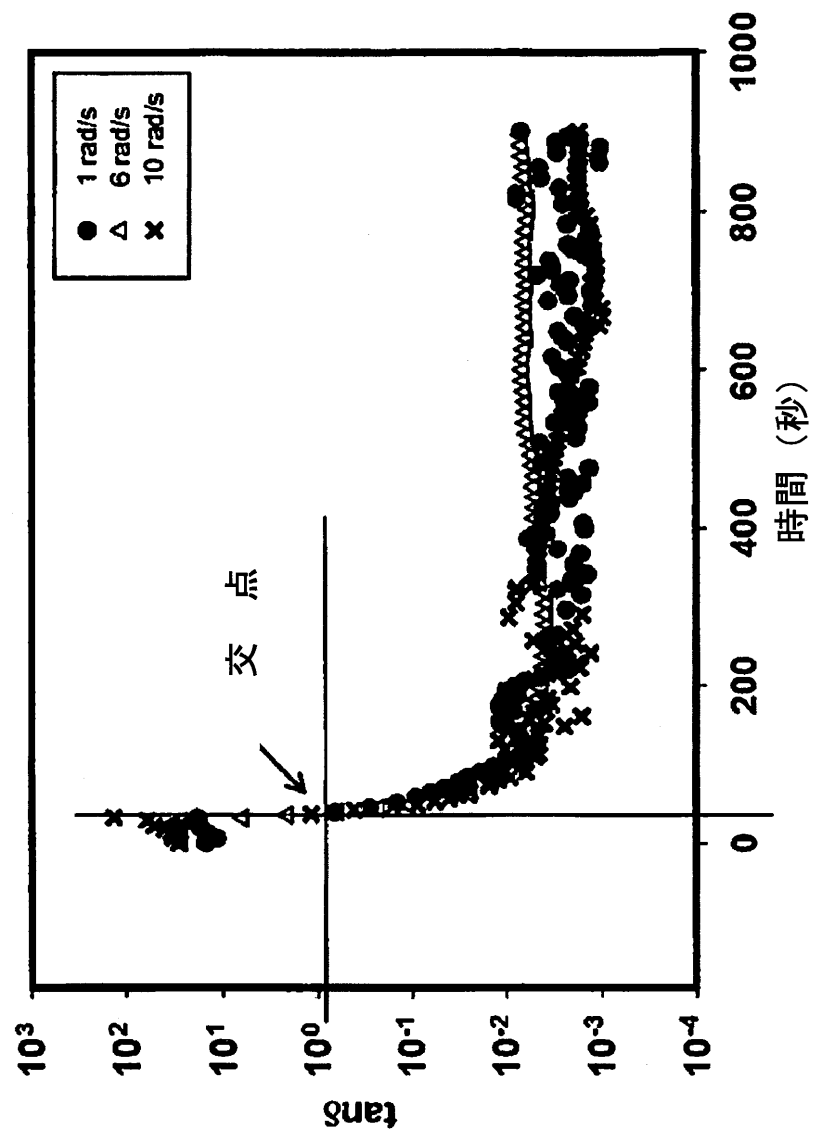
【 補正対象書類名 】 図面

【 補正対象項目名 】 図 4

【 補正方法 】 変更

【補正の内容】

【図 4】



【手続補正 3】

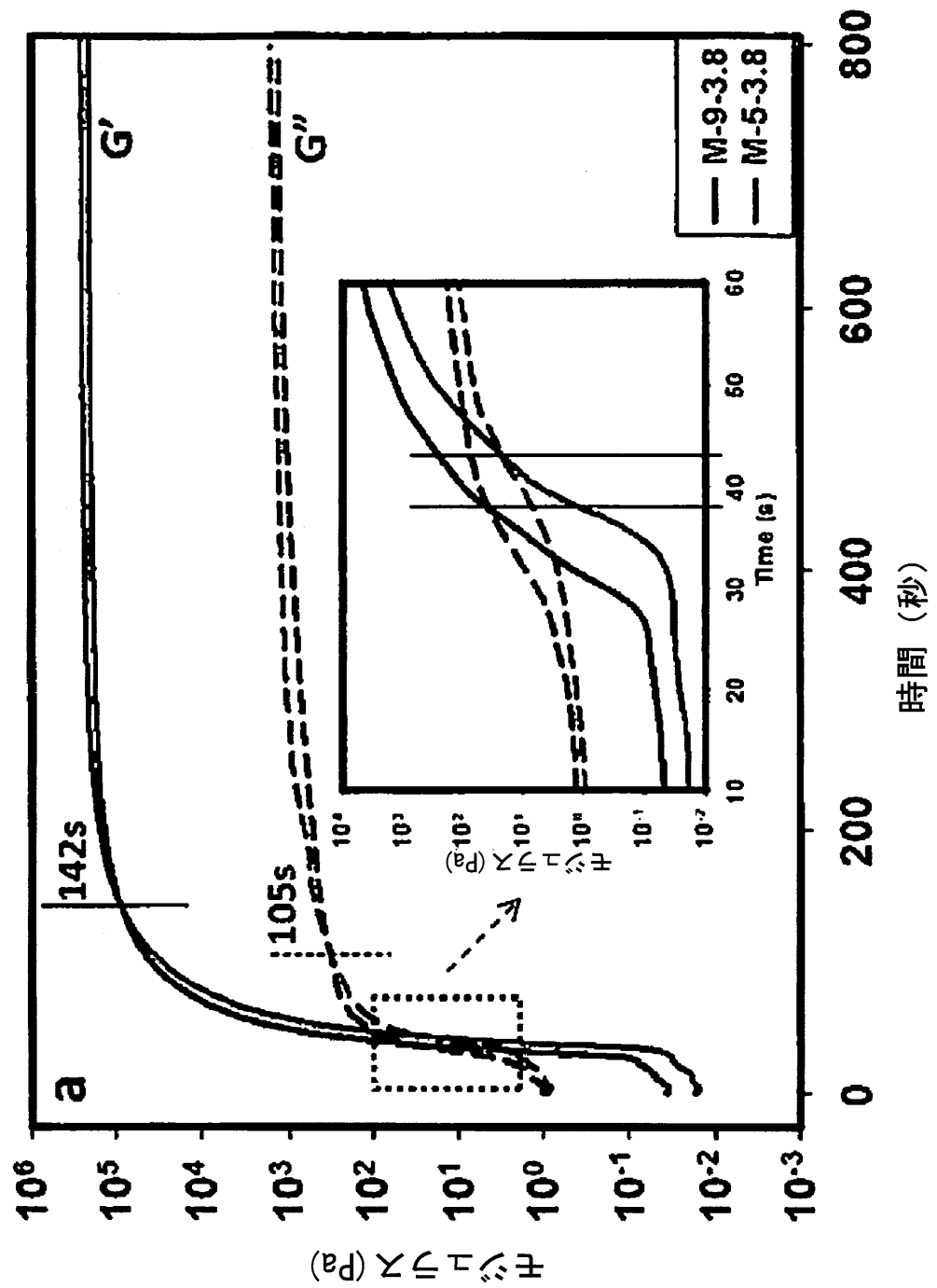
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 7 A

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 7 A】



【手続補正 4】

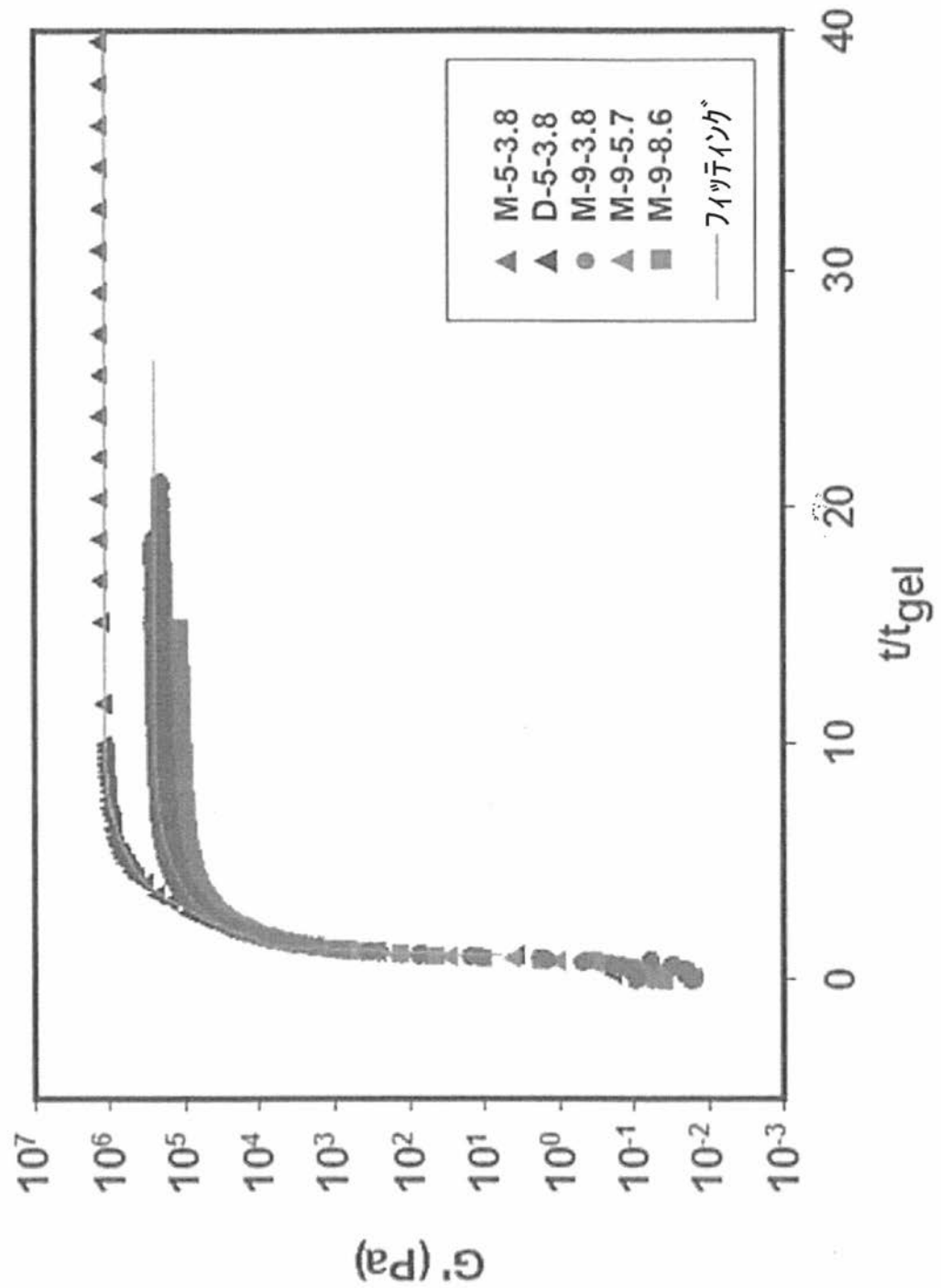
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 9】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 17/40341

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.: 4-16, 18-28
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:

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/US 17/40341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - B32B 15/00 (2017.01)

CPC - H01B 3/445, H01B 3/441, Y10T 428/2927, Y10T 428/2976

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)

See Search History Document

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

See Search History Document

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

See Search History Document

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,489,624 A (KANTNER et al.) 06 February 1996 (06.02.1996); col 1 in 62-64; col 2 in 3-6; col 5 in 41-48; col 7 in 31-37; col 8 in 46-48; col 9 in 56-58, 61-66; col 12 in 20-22; Figs. 1-2	1-3, 17
Y	CONG H., et al. "Aminosilane Cross-linked PEG/PEPEG/PPEPG Membranes for CO ₂ /N ₂ and CO ₂ /H ₂ Separation" Industrial & Engineering Chemistry Research [online], 06 October 2010 (06.10.2010) [retrieved on 2017-09-05], volume 49, issue 19, retrieved from the Internet: <DOI: 10.1021/ie1012568>, pp. 9363-9369; see entire document, especially pg 9363-9364.	1-3, 17
A	US 2006/0211236 A1 (Bureau et al.) 21 September 2006 (21.09.2006); see entire document	1-3, 17
A	US 2003/0045027 A1 (Johnson et al.) 06 March 2003 (06.03.2003); see entire document	1-3, 17

☐ 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 September 2017

Date of mailing of the international search report

03 OCT 2017

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents

P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. 571-273-8300

Authorized officer:

Lee W. Young

PCT Helpdesk: 571-272-4300

PCT OSP: 571-272-7774

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 G 65/332 (2006.01) C 0 8 G 65/332

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, 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

(72)発明者 ソーセク , マーク ディー
 アメリカ合衆国 4 4 3 1 3 オハイオ州 アクロン サンセット ビュー ドライブ 1 1 9 7
 Fターム(参考) 4J005 BD00 BD02

4J038 CQ021 FA031 FA231 NA17 PA17
 4J127 AA03 AA04 BA041 BB031 BB111 BB221 BC021 BC151 BC161 BD221
 BE341 BE34Y BF181 BF18Y BF191 BF19Y BG171 BG17Y CB152 CB281
 CC112 CC131 CC132 DA57 DA61 EA12 FA00 FA04 FA08 FA55
 5G050 AA01 AA03 AA13 AA19 BA03 CA04 CA19 DA01 DA02 EA05
 FA01