

(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  
2013年10月3日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/146357 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07F 7/18 (2006.01) C08K 9/06 (2006.01)  
C01G 23/04 (2006.01) C08L 21/00 (2006.01)  
C07C 211/63 (2006.01) H02N 1/00 (2006.01)  
C07F 9/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057438
- (22) 国際出願日: 2013年3月15日(15.03.2013)
- (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 2012-079230 2012年3月30日(30.03.2012) JP
- (71) 出願人: 東海ゴム工業株式会社(TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 Aichi (JP). 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: 高松 成亮(TAKAMATSU, Shigeaki); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP). 松野 亮介(MATSUNO, Ryosuke); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

Fukuoka (JP). 熊谷 信志(KUMAGAI, Shingi); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP). 小久保 陽太(KOKUBO, Yota); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP). 橋本 和信(HASHIMOTO, Kazunobu); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP). 吉川 均(YOSHIKAWA, Hitoshi); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内 Aichi (JP). 高原 淳(TAKAHARA, Atsushi); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 大塚 英幸(OTSUKA, Hideyuki); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).

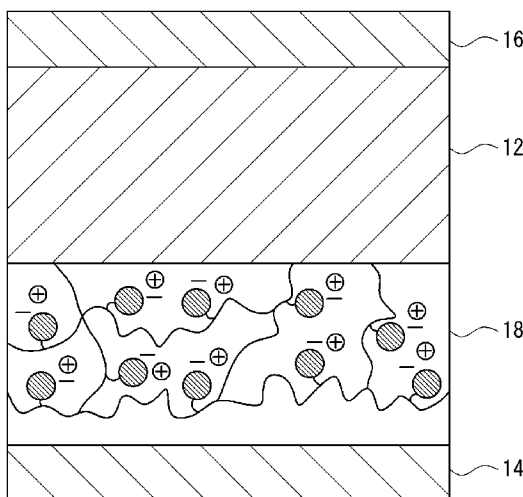
(74) 代理人: 上野 登(UENO, Noboru); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄三丁目21番23号ケイエスイセヤビル8階 Aichi (JP).

(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, 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,

[続葉有]

(54) Title: REACTIVE IONIC LIQUID, ION-FIXING METAL OXIDE PARTICLES USING SAME, ION-FIXING ELASTOMER, AND TRANSDUCER

(54) 発明の名称: 反応性イオン液体およびこれを用いたイオン固定化金属酸化粒子、イオン固定化エラストマーならびにトランスデューサ



(57) Abstract: Provided is a reactive ionic liquid that is included in an ion-containing layer formed in contact with a high resistance layer as a dielectric layer of a transducer, and that is provided as an ion component that suppresses mobility to a high resistance layer when a voltage is applied. The reactive ionic liquid comprises an ion pair including the following anion component and cation component. (a) The anion component has an alkoxy silyl group (a1) as a reactive group, and a carboxylate group (-COO<sup>-</sup> group) or sulfonate group (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> group) (a2) as an anion group. (b) The cation component comprises any of an imidazolium cation, ammonium cation, pyridinium cation, morpholinium cation, or phosphonium cation (b1), and does not contain an N-H group or a P-H group (b2).

(57) 要約: トランスデューサの誘電層としての高抵抗層に接して形成されるイオン含有層に含まれ、電圧印加時に高抵抗層への移動が抑えられるイオン成分としての反応性イオン液体を提供する。以下のアニオン成分とカチオン成分のイオン対よりなる反応性イオン液体とする。ただし、(a) アニオン成分は、(a1) 反応性基としてアルコキシシリル基を有する。(a2) アニオン基としてカルボキシレート基(-C(=O)O<sup>-</sup>基)またはスルホネート基(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>基)を有する。(b) カチオン成分は、(b1) イミダゾリウムカチオン、アンモニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、モルホリニウムカチオン、ホスホニウムカチオンのいずれかよりなる。(b2) N-H基またはP-H基を有さない。

WO 2013/146357 A1



MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

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).

(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

反応性イオン液体およびこれを用いたイオン固定化金属酸化物粒子、イオン固定化エラストマーならびにトランスデューサ

### 技術分野

[0001] 本発明は、反応性イオン液体およびこれを用いたイオン固定化金属酸化物粒子、イオン固定化エラストマーならびにトランスデューサに関するものである。

### 背景技術

[0002] トランスデューサには、機械エネルギーと電気エネルギーとの変換を行うアクチュエータ、センサ、発電素子等、あるいは音響エネルギーと電気エネルギーとの変換を行うスピーカ、マイクロフォン等がある。柔軟性が高く、小型で軽量のトランスデューサを構成するためには、誘電体エラストマー等の高分子材料が有用である。

[0003] 例えば、誘電体エラストマーからなる誘電膜の厚さ方向両面に、一对の電極を配置して、アクチュエータを構成することができる。この種のアクチュエータでは、電極間への印加電圧を大きくすると、電極間の静電引力が大きくなる。このため、電極間に挟まれた誘電膜は厚さ方向から圧縮され、誘電膜の厚さは薄くなる。膜厚が薄くなると、その分、誘電膜は電極面に対して平行方向に伸長する。一方、電極間への印加電圧を小さくすると、電極間の静電引力が小さくなる。このため、誘電膜に対する厚さ方向からの圧縮力が小さくなり、誘電膜の弾性復元力により膜厚は厚くなる。膜厚が厚くなると、その分、誘電膜は電極面に対して平行方向に収縮する。このように、アクチュエータは、誘電膜を伸長、収縮させることによって、駆動対象部材を駆動させる。

[0004] アクチュエータから取り出される力および変位量を大きくするという観点から、誘電膜は、以下の特性を有することが望ましい。すなわち、電圧印加

時に、誘電膜の内部に多くの電荷を蓄えられるように比誘電率が大きいこと、高電界に耐えられるように耐絶縁破壊性に優れること、繰り返し伸縮可能なように柔軟性が高いこと、等である。したがって、誘電膜の材料としては、耐絶縁破壊性に優れるシリコンゴムや、比誘電率が大きいアクリルゴム、ニトリルゴム等が用いられることが多い（例えば、特許文献1、2参照）。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特表2003-506858号公報  
特許文献2：特表2001-524278号公報  
特許文献3：特開2011-201104号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] ここで、シリコンゴムは、シロキサン結合を骨格とする。このため、電気抵抗が大きい。よって、シリコンゴムからなる誘電膜は、大きな電圧を印加しても絶縁破壊しにくい。しかしながら、シリコンゴムの極性は小さい。つまり、比誘電率が小さい。このため、シリコンゴムからなる誘電膜を用いてアクチュエータを構成した場合には、印加電圧に対する静電引力が小さい。よって、実用的な電圧により、所望の力および変位量を得ることができない。
- [0007] 一方、アクリルゴムやニトリルゴムの比誘電率は、シリコンゴムの比誘電率よりも大きい。このため、誘電膜の材料にアクリルゴム等を用いると、印加電圧に対する静電引力が、シリコンゴムを用いた場合と比較して大きくなる。しかしながら、アクリルゴム等の電気抵抗は、シリコンゴムと比較して小さい。このため、誘電膜が絶縁破壊しやすい。また、電圧印加時に電流が誘電膜中を流れてしまい（いわゆる漏れ電流）、誘電膜と電極との界面付近に電荷が溜まりにくい。したがって、比誘電率が大きいにも関わらず

、静電引力が小さくなり、十分な力および変位量を得ることができない。さらに、電流が誘電膜中を流れると、発生するジュール熱により、誘電膜が破壊されるおそれがある。

[0008] このように、一つの材料により、発生力と耐絶縁破壊性とを満足する誘電膜を実現することは、難しい。そこで、複数の材料により、発生力と耐絶縁破壊性とを満足する誘電膜を実現することが検討されている。

[0009] 例えば特許文献3には、誘電膜の構成として、エラストマーとイオン成分を含むイオン含有層と、エラストマーを含み該イオン含有層よりも大きな体積抵抗率を有する高抵抗層と、が積層されてなるものが提案されている。

[0010] しかしながら、特許文献3に記載の技術においては、イオン含有層のイオンが高抵抗層に移動しやすいため、高抵抗層の絶縁破壊が生じるおそれがある。したがって、このような構成においては、イオン含有層のイオンが高抵抗層に移動しないような方策が求められる。

[0011] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、本発明が解決しようとする課題は、トランスデューサの誘電層としての高抵抗層に接して形成されるイオン含有層に含まれ、電圧印加時に高抵抗層への移動が抑えられるイオン成分としての反応性イオン液体を提供することにある。また、これを用いたイオン固定化金属酸化物粒子、イオン固定化エラストマーならびにトランスデューサを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0012] 上記課題を解決するため、本発明に係る反応性イオン液体は、以下のアニオン成分とカチオン成分のイオン対よりなることを要旨とするものである。

(a) アニオン成分

(a 1) 反応性基としてアルコキシシリル基を有する

(a 2) アニオン基としてカルボキシレート基 ( $-COO^-$ 基) またはスルホネート基 ( $-SO_3^-$ 基) を有する

(b) カチオン成分

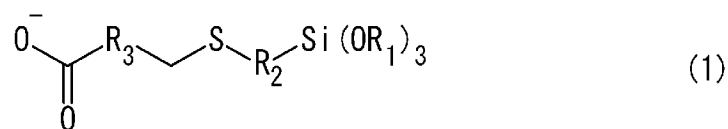
(b 1) イミダゾリウムカチオン、アンモニウムカチオン、ピロリジニウ

ムカチオン、モルホリニウムカチオン、ホスホニウムカチオンのいずれかよりなる

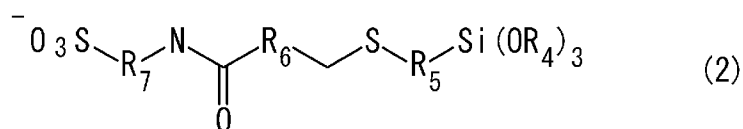
(b2) N-H基またはP-H基を有さない

[0013] ここで、アニオン成分としては、下記の一般式(1)または(2)に記載の構造よりなるものを好適なものとして示すことができる。

[化1]



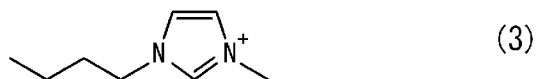
[化2]



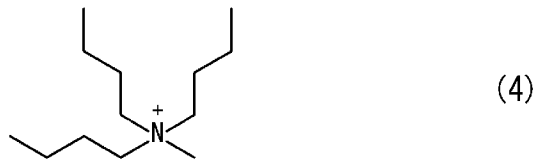
式(1)において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、直鎖状または分鎖状のアルキル基を示す。式(2)において、 $\text{R}_4 \sim \text{R}_7$ は、直鎖状または分鎖状のアルキル基を示す。

[0014] また、カチオン成分としては、下記の一般式(3)～(6)のいずれかに記載の構造よりなるものを好適なものとして示すことができる。

[化3]



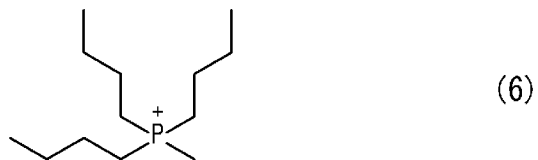
[化4]



[化5]



[化6]



[0015] そして、本発明に係るイオン固定化金属酸化物粒子は、上記の反応性イオン液体のアニオン成分が、上記の反応性基によるシラノール基を介して金属酸化物粒子に固定化されていることを要旨とするものである。

[0016] また、本発明に係るイオン固定化エラストマーは、上記のイオン固定化金属酸化物粒子が、イオン固定化金属酸化物粒子に含まれる水酸基と反応可能な官能基を有するエラストマーに、イオン固定化金属酸化物粒子の水酸基とエラストマーの官能基との反応により固定化されていることを要旨とするものである。

[0017] さらに、本発明に係るトランスデューサは、エラストマーを含み体積抵抗率が  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  以上の高抵抗誘電層と、該高抵抗誘電層の表裏両側に配置される一対の電極と、を備えたトランスデューサであって、高抵抗誘電層とマイナス電極との間に、請求項5に記載のイオン固定化エラストマーで形

成されたイオン固定化誘電層が介装されていることを要旨とするものである。

## 発明の効果

[0018] 本発明に係る反応性イオン液体によれば、アニオン成分に反応性基としてアルコキシシリル基を有することから、水酸基を有する金属酸化物粒子にアニオン成分を固定化することができる。この反応性イオン液体のアニオン成分が固定化された金属酸化物粒子は、水酸基と反応可能な官能基を有するエラストマーに、イオン固定化金属酸化物粒子の水酸基とエラストマーの官能基との反応により固定化することができる。これにより、反応性イオン液体のアニオン成分が金属酸化物粒子を介して固定化されたエラストマーを得ることができる。このエラストマーには、反応性イオン液体のアニオン成分が固定化されているため、トランスデューサの誘電層としての高抵抗層に接して形成されるイオン含有層をこのエラストマーで形成することにより、イオン含有層のイオンが高抵抗層に移動するのを抑えることができる。これにより、高抵抗層が絶縁破壊するのを抑えられる。

## 図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の一実施形態に係るトランスデューサの断面模式図である。  
[図2]図1のトランスデューサの電圧印加時における断面模式図である。  
[図3]測定装置に取り付けられたアクチュエータの断面図を示す。

## 発明を実施するための形態

[0020] 次に、本発明について詳細に説明する。

[0021] 本発明に係る反応性イオン液体は、特定のアニオン成分と、特定のカチオン成分と、のイオン対よりなるものである。

[0022] 反応性イオン液体のアニオン成分は、反応性基としてアルコキシシリル基 ( $-Si(OR)_3$ ) を有する。また、アニオン基としてカルボキシレート基 ( $-COO^-$ 基) またはスルホネート基 ( $-SO_3^-$ 基) を有する。

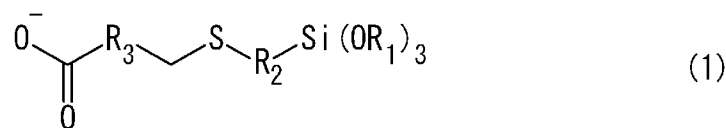
[0023] 反応性イオン液体のアニオン成分は、反応性基としてアルコキシシリル基を有するため、水酸基を有する化合物などと容易に反応してシラノール結合

を形成する。したがって、反応性イオン液体のアニオン成分は、反応性基を有することにより、水酸基を有する金属酸化物粒子にシラノール基を介して固定化することができる。

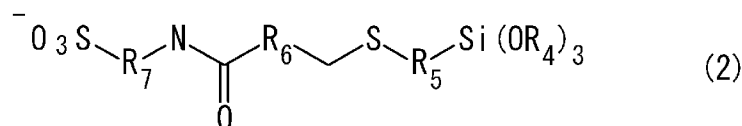
[0024] 反応性イオン液体のアニオン成分は、上記の反応性基およびアニオン基を有していれば良いが、反応性基の反応性を高めるなどの観点から、芳香環などの立体障害となりやすい置換基を有さないことが好ましい。また、反応性基の反応性を高めるなどの観点から、分子量が小さいことが好ましい。同時に、電子吸引力を有する元素（酸素原子等）がアニオン電荷を弱め、カチオンとの結合性を弱くするため、イオンの挙動を強く示す。アニオン成分の分子量の上限としては、500以下であることが好ましい。より好ましくは450以下、さらに好ましくは400以下である。アニオン成分の分子量の下限は、特に限定されるものではないが、電荷を維持するなどの観点から、250以上であることが好ましい。

[0025] このようなアニオン成分の好適な例としては、下記の一般式（1）または（2）に記載の構造よりなるものを示すことができる。

[化7]



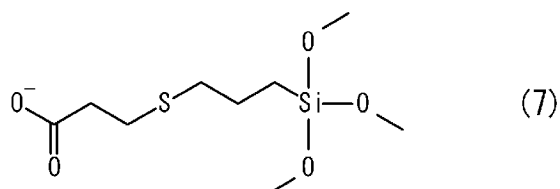
[化8]



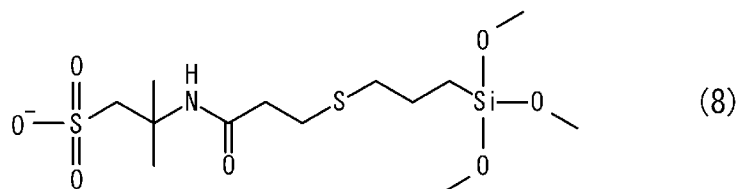
[0026] 式（1）において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、直鎖状または分鎖状のアルキル基を示す。アルキル基の炭素数としては、1～4の範囲内であることが好ましい。また、式（2）において、 $\text{R}_4 \sim \text{R}_7$ は、直鎖状または分鎖状のアルキル基を示す。アルキル基の炭素数としては、1～4の範囲内であることが好ましい。

[0027] そして、式（１）のアニオン成分のより具体的なものとしては、例えば式（７）のものなどが挙げられる。また、式（２）のアニオン成分のより具体的なものとしては、式（８）のものなどが挙げられる。これらのうちでは、より分子量の小さい式（７）のアニオン成分を有する反応性イオン液体が、比較的反応性に優れる点で好ましい。

[化9]



[化10]



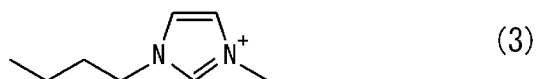
[0028] 反応性イオン液体のカチオン成分は、イミダゾリウムカチオン、アンモニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、モルホリニウムカチオン、ホスホニウムカチオンのいずれかよりなるものである。そして、N-H基またはP-H基を有さないものである。

[0029] N-H基を有さないイミダゾリウムとしては、1, 3-ジアルキルイミダゾリウムや、1, 2, 3-トリアルキルイミダゾリウムなどが挙げられる。N-H基を有さないアンモニウムとしては、第四級アンモニウムが挙げられる。N-H基を有さないピロリジニウムとしては、1, 1-ジアルキルピロリジニウムなどが挙げられる。N-H基を有さないモルホリニウムとしては、1-アルキルモルホリニウムなどが挙げられる。P-H基を有さないホスホニウムとしては、第四級ホスホニウムが挙げられる。

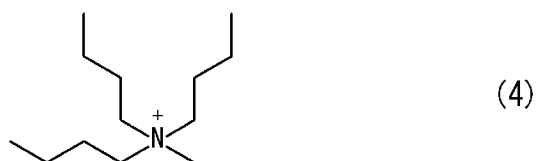
[0030] イミダゾリウムカチオン、アンモニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、モルホリニウムカチオンにおいて、N-H基を有すると、イオンが解離しにくく、イオンの挙動を示さないため、イオン液体として機能することができない。また、ホスホニウムカチオンにおいても、P-H基を有すると、イオンが解離しにくく、イオンの挙動を示さないため、イオン液体として機能することができない。

[0031] このようなカチオン成分の好適な例としては、下記の一般式(3)～(6)のいずれかに記載の構造よりなるものを示すことができる。これらのうちでは、式(4)～(6)のカチオン成分を有する反応性イオン液体が、比較的反応性に優れる点で好ましい。

[化11]



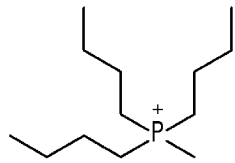
[化12]



[化13]



[化14]



(6)

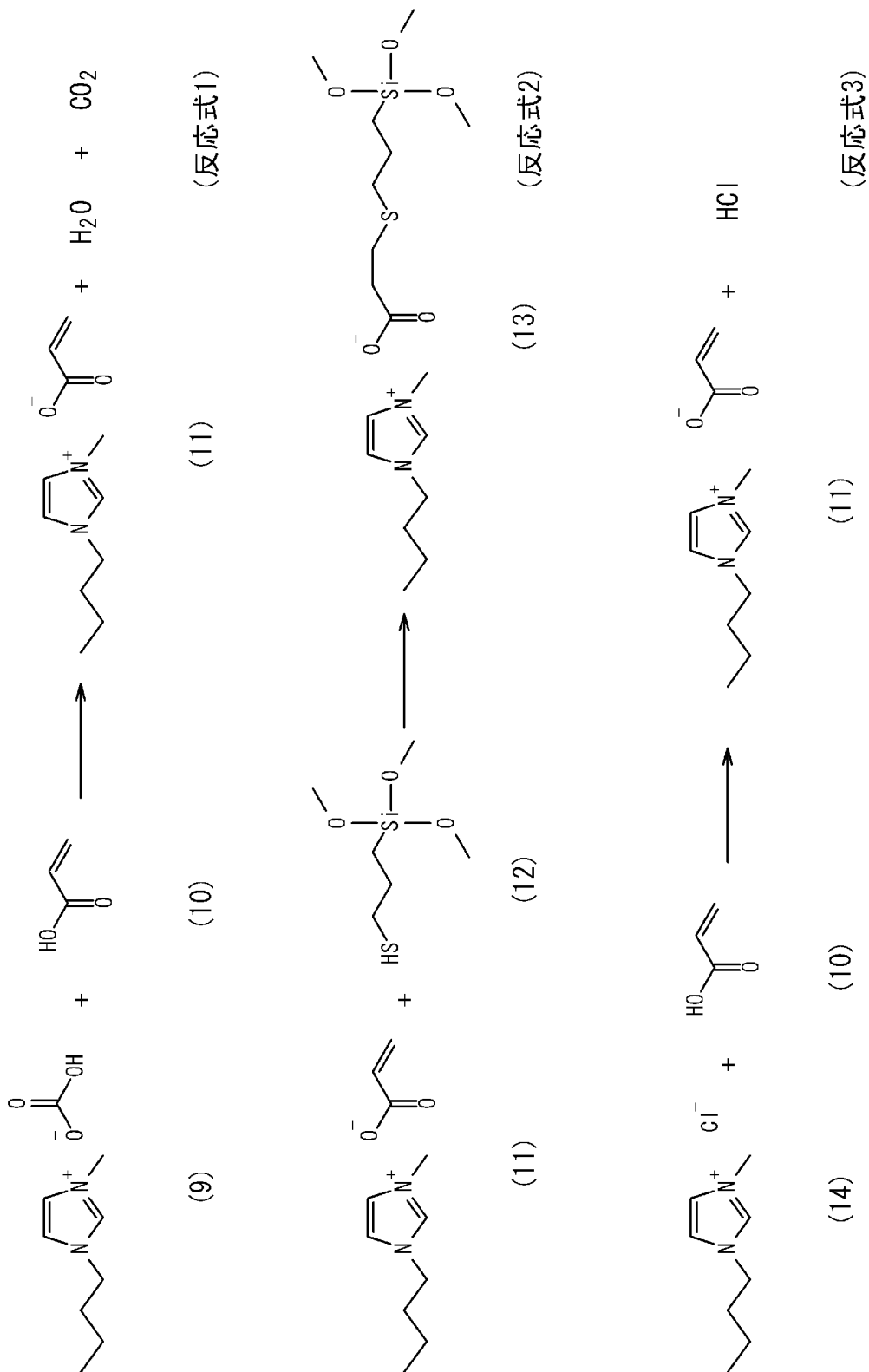
[0032] 本発明に係る反応性イオン液体は、例えば、酸エステル法あるいはアニオン交換方法によりイオン液体モノマーを合成し、得られたイオン液体モノマーとアルコキシシリル基を有するチオール化合物とのエンーチオール反応により合成することができる。エンーチオール反応は、効率的で副反応の少ない反応方法である。また、白金などの金属触媒を用いるものではないため、金属の残留によるトランスデューサなどの製品の性能への影響のおそれがない。

[0033] 酸エステル法は、炭酸エステルをアニオン成分とするイオン液体にカルボン酸あるいはスルホン酸構造を有するモノマーを反応させることにより、アニオン成分がモノマーに置き換わる方法である。アニオン交換方法は、ハロゲンアニオン成分とするイオン液体にカルボン酸あるいはスルホン酸構造を有するモノマーを反応させることにより、アニオン成分がモノマーに置き換わる方法である。モノマー側がナトリウム塩、カリウム塩の場合でも、同様のアニオン交換法を用いることが可能である。

[0034] カルボン酸構造を有するモノマーとしてアクリル酸を例に挙げて、酸エステル法を用いてイオン液体モノマーを合成する例を反応式1に示す。また、アニオン交換法を用いてイオン液体モノマーを合成する例を反応式3に示す。そして、アルコキシシリル基を有するチオール化合物として3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを例に挙げて、得られたイオン液体モノマーを用いてエンーチオール反応により反応性イオン液体を合成する例を反応式2に示す。

[0035]

[化15]



[0036] 反応式 1 では、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム炭酸水素塩（化合物（9））とアクリル酸（化合物（10））とからイオン液体モノマー（化

合物（11））が得られる。反応式3では、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド（化合物（14））とアクリル酸（化合物（10））とからイオン液体モノマー（化合物（11））が得られる。反応式2では、イオン液体モノマー（化合物（11））と3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（化合物（12））とから反応性イオン液体（化合物（13））が得られる。

[0037] 反応式1の酸エステル法においては、上記の例に限られず、炭酸エステルをアニオン成分とする各種イオン液体を用いることができる。また、反応式1の酸エステル法においては、上記の例に限られず、カルボン酸あるいはスルホン酸構造を有する各種モノマーを用いることができる。

[0038] 反応式1の酸エステル法において、化合物（9）に代えて用いることができる、炭酸エステルをアニオン成分とするイオン液体としては、1,3-ジメチルイミダゾリウム炭酸水素塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム炭酸水素塩、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム炭酸水素塩、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム炭酸メチル塩、トリエチルメチルアンモニウム炭酸メチル塩、トリブチルメチルアンモニウム炭酸メチル塩、トリブチルメチルホスホニウム炭酸メチル塩、1-ブチル-1-メチルピロリジニウム炭酸メチル塩、1-エチル-1-メチルピペリジニウム炭酸メチル塩、4-エチル-4-メチルモルフォリニウム炭酸メチル塩(メタノール/水混合溶液品)などが挙げられる。

[0039] 反応式1の酸エステル法において、化合物（10）に代えて用いることができる、カルボン酸あるいはスルホン酸構造を有するモノマーとしては、メタクリル酸、3-ブテン酸、4-ペンテン酸、5-ヘキセン酸、2-デセン酸、3-デセン酸、9-デセン酸、10-ウンデセン酸、3,7-ジメチル-6-オクテン酸、2-メチル-4-ペンテン酸、3-シクロペンテン-1-カルボン酸、プロピオール酸、2-ブチン酸、2-ヒドロキシ-3-ブチン酸、5-ヘキシニン酸、10-ウンデシン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸などが挙げられる。

- [0040] また、反応式3のアニオン交換法においては、上記の例に限られず、ハロゲンアニオン成分とする各種イオン液体を用いることができる。また、反応式3のアニオン交換法においては、上記の例に限られず、カルボン酸あるいはスルホン酸構造を有する各種モノマーを用いることができる。
- [0041] 反応式3のアニオン交換法において、化合物(14)に代えて用いることができる、カルボン酸あるいはスルホン酸構造を有するモノマーとしては、反応式1の酸エステル法において、化合物(10)に代えて用いることができるものとして挙げられたものが挙げられる。
- [0042] 反応式3のアニオン交換法において、化合物(14)に代えて用いることができる、ハロゲンアニオン成分とするイオン液体としては、塩化1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、ヨウ化1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、臭化1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、臭化1-ヘキシル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、塩化1-ヘキシル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、臭化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、塩化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、ヨウ化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、塩化1,3-ジメチルイミダゾリウム、ヨウ化1,3-ジメチルイミダゾリウム、ヨウ化1,2-ジメチル3-プロピルイミダゾリウム、臭化1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、塩化1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、ヨウ化1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、臭化1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、塩化1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、ヨウ化1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、塩化1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウム、塩化1-メチル-3-n-オクチルイミダゾリウム、臭化1-メチル-3-n-オクチルイミダゾリウム、ヨウ化1-メチル-3-プロピルイミダゾリウム、塩化1-オクタデシル-3-メチルイミダゾリウム、臭化1-ブチル-1-メチルピロリジニウム、塩化1-ブチル-1-メチルピロリジニウム、ヨウ化1-ブチル-1-メチルピロリジニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルホスホニウム、臭化テトラオクチルアン

モニウム、臭化テトラペンチルアンモニウム、臭化トリブチルヘキサデシルホスホニウム、臭化1-ブチル-1-メチルピペリジニウム、臭化1-ブチル-4-メチルピリジニウム、臭化1-ブチル-3-メチルピリジニウム、塩化1-ブチル-3-メチルピリジニウム、塩化1-ブチル-4-メチルピリジニウム、臭化1-ブチルピリジニウム、塩化1-ブチルピリジニウム、臭化1-エチルピリジニウム、塩化1-エチルピリジニウム、臭化1-ヘキシルピリジニウム、塩化1-ヘキシルピリジニウム、ヨウ化1-アリル-3-エチルイミダゾリウム、臭化1-アリル-3-エチルイミダゾリウム、塩化1-アリル-3-メチルイミダゾリウム、ヨウ化1-アリル-3-メチルイミダゾリウム、臭化1-アリル-3-ブチルイミダゾリウム、臭化1,3-ジアリルイミダゾリウムなどが挙げられる。

[0043] 反応式2のエン-チオール反応において、化合物(12)に代えて用いることができる、アルコキシシリル基を有するチオール化合物としては、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。また、トリアルコキシシリル基以外にモノアルコキシシリル基をもつ3-メルカプトプロピルメトキシシランやジアルコキシシリル基をもつ3-メルカプトプロピル(ジメトキシ)メチルシランなども挙げられる。

[0044] 次に、本発明に係るイオン固定化金属酸化物粒子について説明する。

[0045] 本発明に係るイオン固定化金属酸化物粒子は、本発明に係る反応性イオン液体のアニオン成分が、反応性基によるシラノール基を介して金属酸化物粒子に固定化されたものからなる。

[0046] 金属酸化物粒子は、絶縁性が高いという観点から、チタン、ジルコニウム、およびケイ素から選ばれる一種以上の元素を含むものが望ましい。例えば、二酸化チタン( $TiO_2$ )、二酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )、シリカ( $SiO_2$ )、チタン酸バリウム等、各々単独の酸化物粒子や、これらの複合粒子( $TiO_2/ZrO_2$ 、 $TiO_2/SiO_2$ 等)が挙げられる。金属酸化物粒子としては、イオン固定化金属酸化物粒子を製造しやすいなどの観点から、有機金属化合物の加水分解反応(ゾルゲル法)により製造されるものが好まし

い。

- [0047] 本発明に係るイオン固定化金属酸化物粒子は、例えば、ゾルゲル法により得られる金属酸化物粒子に、本発明に係る反応性イオン性液体を反応させることにより合成することができる。
- [0048] ゾルゲル法の原料としては、有機金属化合物が挙げられる。有機金属化合物は、ゾルゲル反応に際し、キレート化されていることが好ましい。有機金属化合物をキレート化することにより、水との急激な反応を抑制し、粒子径の小さな金属酸化物粒子を、凝集させることなく製造することができる。
- [0049] 有機金属化合物は、目的とする金属酸化物粒子の種類に応じて、金属アルコキシド化合物や金属アシレート化合物の中から、適宜選択すればよい。金属アルコキシド化合物としては、テトラ $n$ -ブトキシチタン、テトラ $n$ -ブトキシジルコニウム、テトラ $n$ -ブトキシシラン、テトラ $i$ -プロポキシチタン、テトラエトキシシラン、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン、チタンブトキシドダイマー等が挙げられる。また、金属アシレート化合物としては、ポリヒドロキシチタンステアレート、ジルコニウムトリブトキシモノステアレート等が挙げられる。
- [0050] キレート剤としては、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン等の $\beta$ -ジケトン、アセト酢酸エチル、ベンゾイル酢酸エチル等の $\beta$ -ケト酸エステル、トリエタノールアミン、乳酸、2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、1,3-ヘキサジオール等を用いることができる。
- [0051] ゾルゲル反応に際し、有機金属化合物のキレート化物に対し、反応性イオン性液体と、所定の有機溶剤と、水とを添加する。有機金属化合物の加水分解反応が進行すると、金属酸化物粒子が生成される。生成される金属酸化物粒子は、水酸基を有しており、この水酸基が、反応性イオン液体のアニオン成分の反応性基であるアルコキシシリル基と反応することにより、反応性イオン液体のアニオン成分がシラノール基を介して金属酸化物粒子に固定化される。反応性イオン液体のアニオン成分は、金属酸化物粒子の表面や内部に化学結合されたものとなる。

- [0052] 有機溶剤は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）等のアルコール類、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン類、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル類等を使用すればよい。例えば、IPAを添加すると、キレート化物と水との親和性が向上し、金属酸化物粒子の核が生成されやすくなる。
- [0053] 本発明に係るイオン固定化金属酸化物粒子は、例えばエラストマーなどの有機高分子に固定化することにより、トランスデューサの誘電層の材料や、固体高分子電解質の材料などとして用いることができる。
- [0054] 例えばトランスデューサの誘電層の材料として用いる場合には、誘電層の透明性や耐絶縁破壊性を考慮すると、イオン固定化金属酸化物粒子は、エラストマー中にできるだけ均一に分散されていることが望ましい。また、イオン固定化金属酸化物粒子の粒子径はできるだけ小さい方が望ましい。このような観点から、イオン固定化金属酸化物粒子を構成する金属酸化物粒子のメジアン径は、5 nm以上100 nm以下であることが望ましい。30 nm以下、なかでも、10～20 nm程度がより好適である。金属酸化物粒子の粒子径については、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた観察により測定することができる。また、小角X線散乱法により測定してもよい。
- [0055] 生成される金属酸化物粒子の粒子径は、使用する有機溶剤の種類や添加量によって変化する。例えば、メジアン径が10～20 nm程度の金属酸化物粒子を生成したい場合には、IPAとMEKとを、IPAのモル数/MEKのモル数=0.6程度になるように添加し、かつ、IPAの添加量を、使用した有機金属化合物のモル数の7～10倍量にするとよい。水は、有機金属化合物の加水分解に必要な量を添加すればよい。
- [0056] 金属酸化物粒子が有機金属化合物の加水分解反応により製造される場合、ゾル中の金属酸化物粒子の粒子径と、誘電層中の金属酸化物粒子の粒子径とは等しくなると推定される。したがって、ゾル中の金属酸化物粒子の粒子径を、誘電層中の金属酸化物粒子の粒子径として採用してもよい。ゾル中の金属酸化物粒子の粒子径は、例えば、日機装（株）製のレーザー回折・散乱式

粒子径・粒度分布測定装置を用いて測定することができる。また、ゾルを乾固して、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた観察により測定することができる。

[0057] 有機金属化合物の加水分解反応により得られたゾルには、イオン固定化金属酸化物粒子と、金属酸化物粒子に固定化されたアニオン成分の対イオンとなるカチオン成分とが含まれる。

[0058] 得られたゾルには、エージング処理が施されても良い。エージング処理は、ゾルを40℃程度の温度下で、数時間静置することにより行うことができる。エージング処理を行うと、金属酸化物粒子の内部に残存する水酸基の数を減少させることができる。これにより、ゾルの保存時におけるイオン固定化金属酸化物粒子同士の凝集が抑えられる。

[0059] 次に、本発明に係るイオン固定化エラストマーについて説明する。

[0060] 本発明に係るイオン固定化エラストマーは、本発明に係るイオン固定化金属酸化物粒子が、固定化金属酸化物粒子に含まれる水酸基と反応可能な官能基を有するエラストマーに、固定化金属酸化物粒子の水酸基とエラストマーの官能基との反応により固定化されたものからなる。

[0061] イオン固定化エラストマーは、上記のように作製した、イオン固定化金属酸化物粒子と金属酸化物粒子に固定化されたアニオン成分の対イオンとなるカチオン成分とが含まれるゾルを用いて形成することができる。すなわち、このゾルと、水酸基と反応可能な官能基を有するエラストマーと、を溶剤に溶解させて混合液を調製し、これを基材上に塗布し、塗膜を加熱することにより、イオン固定化金属酸化物粒子の表面の水酸基とエラストマーの官能基とが反応し、イオン固定化金属酸化物粒子がエラストマーに固定化される（化学結合される）。これにより、イオン固定化エラストマーを形成することができる。このとき、イオン固定化金属酸化物粒子は、エラストマーの架橋剤としても機能し、イオン固定化金属酸化物粒子によりエラストマーは架橋される。なお、エラストマーは、他の架橋剤によってさらに架橋されても良い。溶剤としては、アセチルアセトン単独や、アセチルアセトンを主成分と

する、2-メトキシエタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、THFなどの極性溶媒との混合溶媒などが挙げられる。

[0062] エラストマーは、水酸基と反応可能な官能基を有するものであれば、特に限定されない。このような官能基としては、カルボキシル基(-COOH)、アミノ基(-NH)、エポキシ基等が挙げられる。例えば、比誘電率が大きいという観点から、カルボキシル基変性ニトリルゴム(X-NBR)、カルボキシル基変性水素化ニトリルゴム(XH-NBR)等が好適である。なかでも、アクリロニトリル含有量(結合AN量)が33質量%以上のものが望ましい。結合AN量は、ゴムの全体質量を100質量%とした場合のアクリロニトリルの質量割合である。

[0063] 本発明に係るイオン固定化エラストマーは、トランスデューサの誘電層の材料や、固体高分子電解質の材料などとして用いることができる。

[0064] 次に、本発明に係るトランスデューサについて説明する。

[0065] 本発明に係るトランスデューサは、高抵抗誘電層と、イオン固定化誘電層と、一对の電極と、を備える。

[0066] 図1には、本発明の一実施形態に係るトランスデューサの層構成を示している。一実施形態に係るトランスデューサ10は、高抵抗誘電層12と、高抵抗誘電層12の表裏両側に配置される一对の電極14、16と、を備え、高抵抗誘電層12とマイナス電極14との間に、本発明に係るイオン固定化エラストマーで形成されたイオン固定化誘電層18が介装されている。一方、プラス電極16は、高抵抗誘電層12と直接接しており、高抵抗誘電層12とプラス電極16との間には、他の誘電層は介装されていない。

[0067] 高抵抗誘電層12は、エラストマーを含み、 $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の体積抵抗率を有する。高抵抗誘電層12は、エラストマーのみから構成されていてもよく、エラストマーに加えて他の成分を含んで構成されていてもよい。

[0068] 高抵抗誘電層12のエラストマーとしては、例えば、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、イソプレングム、天然ゴム、フッ素ゴム、ニトリルゴム(NBR)、水素化ニトリルゴム(H-NBR)、シリコー

ンゴム、ウレタンゴム、アクリルゴム、ブチルゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体等が好適である。また、エポキシ化天然ゴム、カルボキシル基変性水素化ニトリルゴム（XH-NBR）等のように、官能基を導入するなどして変性したエラストマーを用いてもよい。エラストマーとしては、一種を単独で、あるいは二種以上を混合して用いることができる。

[0069] 高抵抗誘電層12にエラストマーに加えて配合される他の成分としては、絶縁性の高い無機フィラー等が挙げられる。絶縁材料を配合することにより、高抵抗誘電層12の電気抵抗を大きくすることができる。無機フィラーとしては、例えば、シリカ、酸化チタン、チタン酸バリウム、炭酸カルシウム、クレー、焼成クレー、タルク、層状粘土鉱物等が挙げられる。これらの一種を単独で、あるいは二種以上を混合して用いればよい。例えば、後述する官能基の数が多く、比較的安価であるという理由から、シリカが好適である。また、シリカ、酸化チタン、チタン酸バリウムについては、有機金属化合物の加水分解反応（ゾルゲル法）により製造したものをを用いてもよい。

[0070] 電子の流れを遮断して、より絶縁性を高くするためには、エラストマーと無機フィラーとが、化学結合されていることが望ましい。こうするためには、エラストマーおよび無機フィラーの両方が、互いに反応可能な官能基を有することが望ましい。官能基としては、水酸基（-OH）、カルボキシル基（-COOH）、無水マレイン酸基等が挙げられる。この場合、エラストマーとしては、カルボキシル基変性水素化ニトリルゴム等のように、官能基を導入するなどして変性したものが好適である。また、無機フィラーの場合、製造方法により、あるいは製造後に表面処理を施すことにより、官能基を導入したり、官能基の数を増加させることができる。官能基の数が多いほど、エラストマーと無機フィラーとの反応性が向上する。

[0071] 無機フィラーの配合割合は、エラストマーの体積抵抗率等を考慮して、決定すればよい。例えば、エラストマーの100質量部に対して、5質量部以上50質量部以下とすることが望ましい。5質量部未満であると、電気抵抗

を大きくする効果が小さい。反対に、50質量部を超えると、高抵抗誘電層12が硬くなり、柔軟性が損なわれるおそれがある。

[0072] イオン固定化誘電層18において、イオン固定化金属酸化物粒子の含有量は、エラストマーの100質量部に対して1質量部以上10質量部以下であることが望ましい。イオン固定化金属酸化物粒子の含有量が1質量部未満の場合には、静電引力を大きくする効果が小さい。一方、イオン固定化金属酸化物粒子の含有量が10質量部を超えると、静電引力を大きくする効果が飽和して、いわゆる漏れ電流が多くなる。

[0073] 一对の電極14, 16は、高抵抗誘電層12およびイオン固定化誘電層18の変形に追従して、伸縮可能であることが望ましい。これにより、高抵抗誘電層12およびイオン固定化誘電層18の変形が、電極14, 16により規制されにくくなるため、トランスデューサ10は所望の出力を得やすくなる。

[0074] 電極14, 16の材質は、特に限定されない。例えば、オイル、エラストマー等のバインダーに導電材を混合した導電ペースト、あるいは導電塗料から形成することができる。導電材としては、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン等の炭素材料、銀等の金属粉末を使用すればよい。また、炭素繊維や金属繊維をメッシュ状に編んで、電極を形成してもよい。

[0075] トランスデューサ10は、例えば、次のように製造することができる。まず、イオン固定化誘電層18を形成するための混合液を基材上に塗布し、塗膜を加熱して架橋させることにより、イオン固定化誘電層18を形成する。同様に、高抵抗誘電層12を形成するための材料を所定の溶剤中に溶解した溶液を基材上に塗布し、塗膜を加熱して架橋させることにより形成する。次に、形成した高抵抗誘電層12とイオン固定化誘電層18とを貼り合わせ、基材を剥離することにより、高抵抗誘電層12とイオン固定化誘電層18との積層体を作製する。そして、作製された積層体の表裏両面に電極14, 16を貼着することにより、トランスデューサ10を製造することができる。

[0076] 以上の構成のトランスデューサ 10 においては、図 2 に示すように、プラス電極 16 とマイナス電極 14 との間に電圧が印加されると、イオン固定化誘電層 18 においては、反応性イオン液体のカチオン成分 20a がマイナス電極 14 側へ移動する。一方、イオン固定化金属酸化物粒子はエラストマーに固定化されているため、反応性イオン液体のアニオン成分 20b はほとんど移動しない。高抵抗誘電層 12 においては、分極により、プラス電極 16 との界面付近にプラス電荷が蓄えられ、イオン固定化誘電層 18 との界面付近にマイナス電荷が蓄えられる。したがって、プラス電極 16 およびマイナス電極 14 から、イオン固定化誘電層 18 および高抵抗誘電層 12 を圧縮するように大きな静電引力が発生する。これにより、イオン固定化誘電層 18 および高抵抗誘電層 12 は電極 14, 16 間で圧縮され、誘電層の面に沿った方向（白抜き矢印で示す方向）に伸長する。

[0077] 高抵抗誘電層 12 においては、高抵抗誘電層 12 の電気抵抗が大きいため、蓄えられた電荷は高抵抗誘電層 12 内を移動しにくい。したがって、いわゆる漏れ電流は少なく、それによるジュール熱も発生しにくい。そして、イオン固定化誘電層 18 においては、隣接するマイナス電極 14 の極性と同じアニオン成分 20b が金属酸化物粒子を介してエラストマー 18a に固定されているので、高抵抗誘電層 12 側（マイナス電極 14 と反対方向）に移動しにくい。

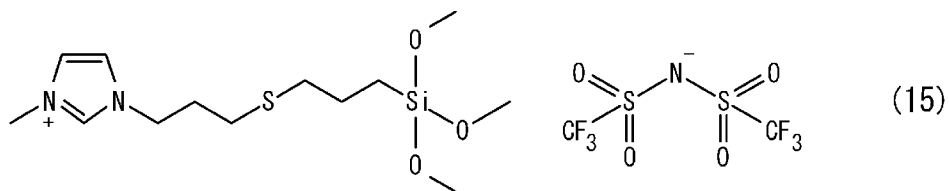
[0078] つまり、イオン成分として反応性イオン液体を用いたことでイオン成分がイオン固定化誘電層 18 のエラストマー 18a に金属酸化物粒子を介して固定されたため、イオン固定化誘電層 18 から高抵抗誘電層 12 へイオン成分の移動が抑えられている。これにより、高抵抗誘電層 12 の電気抵抗の低下が抑えられ、高抵抗誘電層 12 は、経時劣化しにくく、高い耐絶縁破壊性を維持することができる。

[0079] 上記実施形態のトランスデューサ 10 では、高抵抗誘電層 12 とマイナス電極 14 との間にはイオン固定化誘電層 18 が介装されているが、プラス電極 16 は、高抵抗誘電層 12 と直接接しており、高抵抗誘電層 12 とプラス

電極 16 との間には、他の誘電層は介装されていない。

[0080] そこで、静電引力をより大きくするという観点から、高抵抗誘電層 12 の表裏両面にイオン固定化誘電層が配置されていても良い。この場合、高抵抗誘電層 12 とプラス電極 16 との間に介装されるイオン固定化誘電層には、金属酸化物粒子を介して他の反応性イオン液体のカチオン成分が固定されている必要がある。このような他の反応性イオン液体としては、下記の式 (15) に示す構造のものなどが挙げられる。

[化16]



[0081] なお、本発明に係るトランスデューサは、これらの実施形態に限定されるものではなく、このほかに、例えば高抵抗誘電層 12 とプラス電極 16 との間に、エラストマーには固定化されていないカチオンが含まれるイオン含有層が介装されていても良い。

## 実施例

[0082] 以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

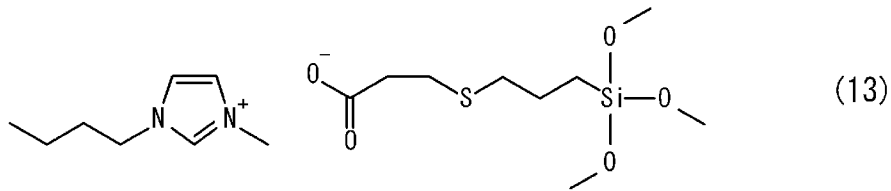
[0083] (実施例 1)

<反応性イオン液体 (13) の合成>

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム炭酸水素塩の溶液 5.0 g (溶剤 : メタノール/水 = 3 : 2 混合液、濃度 50 質量%、0.0125 mol) 中に、等モルのアクリル酸モノマー (0.0125 mol) を氷浴上で滴下した。その際、気泡が出るのを確認した。30 分後に室温に戻し、6 時間攪拌した。溶媒を減圧留去した後、メタノール(超脱水)(和光純薬工業)を加えて、再度溶媒を減圧留去した。以上により、酸エステル法からイオン液体モノマーを得た。次いで、得られたイオン液体モノマー 2.10 g (10.0

mmol) と 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 1.87 mL (10.1 mmol) をメタノール (超脱水) 20 mL へ溶解した。触媒として、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランに対して 10 mol% のジイソプロピルアミンを加えて室温で 20 時間攪拌し、エバポレーション後、下記の構造式で示される反応性イオン液体 (13) を得た。

[0084] [化17]

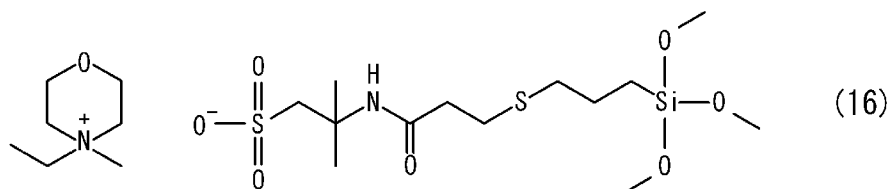


[0085] (実施例 2)

<反応性イオン液体 (16) の合成>

酸エステル法において、1-エチル-1-メチルモルホリウム炭酸メチル塩の溶液 9.75 g (溶剤: メタノール/水 = 2:3 混合液、濃度 50 質量%、0.0238 mol) と、等モルの 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (0.0238 mol) を用いた以外は反応性イオン液体 (13) の合成と同様にして、下記の構造式で示される反応性イオン液体 (16) を得た。

[0086] [化18]



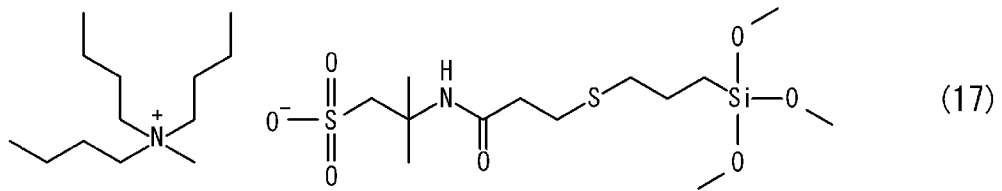
[0087] (実施例 3)

<反応性イオン液体 (17) の合成>

酸エステル法において、トリブチルメチルアンモニウム炭酸メチル塩の溶

液 10.11 g (溶剤：メタノール／水＝2：3 混合液、濃度 50 質量%、0.0244 mol) と、等モルの 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (0.0244 mol) を用いた以外は反応性イオン液体 (13) の合成と同様にして、下記の構造式で示される反応性イオン液体 (17) を得た。

[0088] [化19]

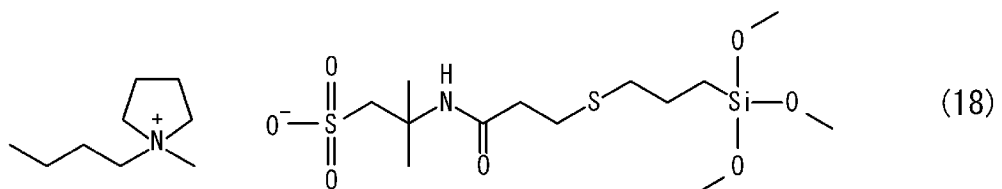


[0089] (実施例 4)

<反応性イオン液体 (18) の合成>

酸エステル法において、1-ブチル-1-メチルピロリジニウム炭酸メチル塩の溶液 10.64 g (溶剤：メタノール／水＝2：3 混合液、濃度 50 質量%、0.0244 mol) と、等モルの 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (0.0244 mol) を用いた以外は反応性イオン液体 (13) の合成と同様にして、上記の構造式で示される反応性イオン液体 (18) を得た。

[0090] [化20]



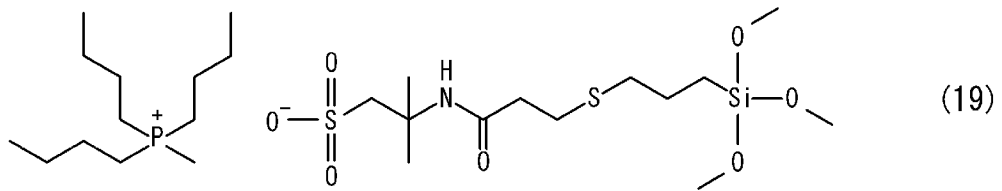
[0091] (実施例 5)

<反応性イオン液体 (19) の合成>

酸エステル法において、トリブチルメチルホスホニウム炭酸メチル塩の溶

液 15.11 g (溶剤：メタノール／水＝2：3 混合液、濃度 50 質量%、 $0.0258 \text{ mol}$ ) と、等モルの 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 ( $0.0258 \text{ mol}$ ) を用いた以外は反応性イオン液体 (13) の合成と同様にして、下記の構造式で示される反応性イオン液体 (19) を得た。

[0092] [化21]

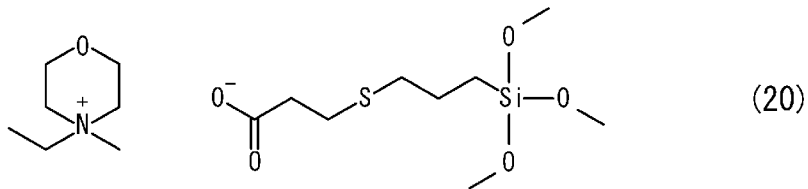


[0093] (実施例 6)

<反応性イオン液体 (20) の合成>

酸エステル法において、1-エチル-1-メチルモルホリウム炭酸メチル塩の溶液 10.00 g (溶剤：メタノール／水＝2：3 混合液、濃度 50 質量%、 $0.0244 \text{ mol}$ ) と、等モルのアクリル酸モノマー ( $0.0244 \text{ mol}$ ) を用いた以外は反応性イオン液体 (13) の合成と同様にして、下記の構造式で示される反応性イオン液体 (20) を得た。

[0094] [化22]



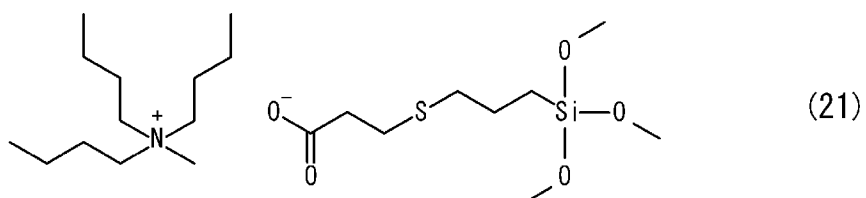
[0095] (実施例 7)

<反応性イオン液体 (21) の合成>

酸エステル法において、トリブチルメチルアンモニウム炭酸メチル塩の溶液 10.95 g (溶剤：メタノール／水＝3：2 混合液、濃度 50 質量%、

0.0198 mol) と、等モルのアクリル酸モノマー (0.0198 mol) を用いた以外は反応性イオン液体 (13) の合成と同様にして、下記の構造式で示される反応性イオン液体 (21) を得た。

[0096] [化23]

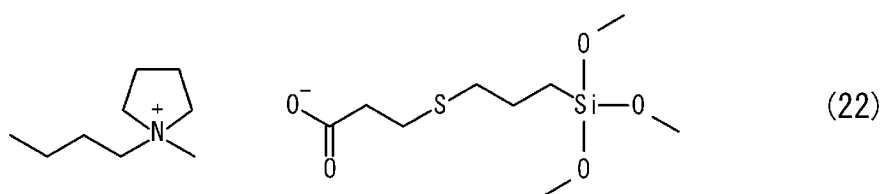


[0097] (実施例 8)

<反応性イオン液体 (22) の合成>

酸エステル法において、1-ブチル-1-メチルピロリジニウム炭酸メチル塩の溶液 10.14 g (溶剤: メタノール/水 = 2 : 3 混合液、濃度 50 質量%、0.0233 mol) と、等モルのアクリル酸モノマー (0.0233 mol) を用いた以外は反応性イオン液体 (13) の合成と同様にして、上記の構造式で示される反応性イオン液体 (22) を得た。

[0098] [化24]



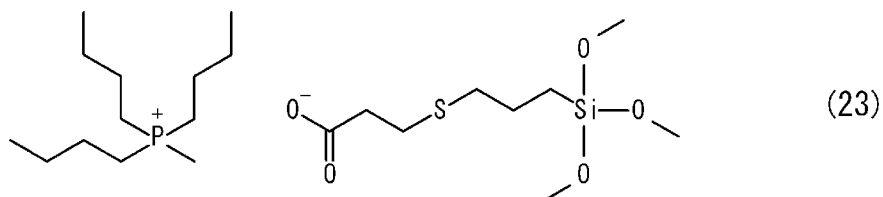
[0099] (実施例 9)

<反応性イオン液体 (23) の合成>

酸エステル法において、トリブチルメチルホスホニウム炭酸メチル塩の溶液 15.11 g (溶剤: メタノール/水 = 2 : 3 混合液、濃度 50 質量%、0.0258 mol) と、等モルのアクリル酸モノマー (0.0258 mol) を用いた以外は反応性イオン液体 (13) の合成と同様にして、上記の

構造式で示される反応性イオン液体（23）を得た。

[0100] [化25]



[0101] (実施例10)

<反応性イオン液体（13）の合成>

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド10.0g(0.057mol)とアクリル酸モノマー6.19g(0.086mol)を蒸留水25mlへ溶解させた。室温で24時間攪拌後、減圧ポンプにより溶媒留去した。酢酸エチルにより、過剰量に加えたアクリル酸モノマーを洗浄除去し、イオン液体モノマーを得た。以後、エンチオール反応は、同じモル比で実施例1と同様に行った。

[0102] (比較例2)

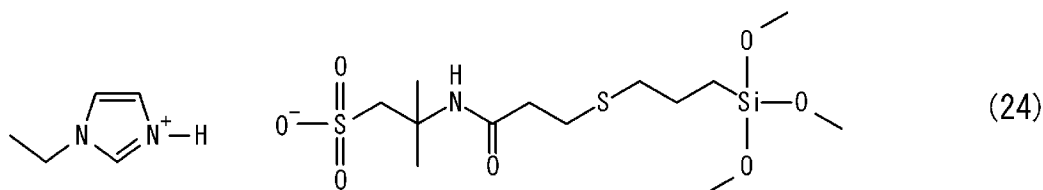
<イオン液体（24）の合成>

エチルイミダゾール0.96mL(10mmol)および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸2.07g(10mmol)を40mLアセトン中、室温で2時間攪拌した。未反応の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸をろ過し、ろ液をエバポレーションにより留去し、粘性液体化合物を得た。得られた化合物3.00g(10mmol)と3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン1.87mL(10.1mmol)をメタノール(超脱水)(和光純薬工業)20mLへ溶解し、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランに対してジイソプロピルアミン4mol%を加えて室温で20時間攪拌し、エバポレーション後、イオン液体（24）を得た。

。

[0103]

[化26]

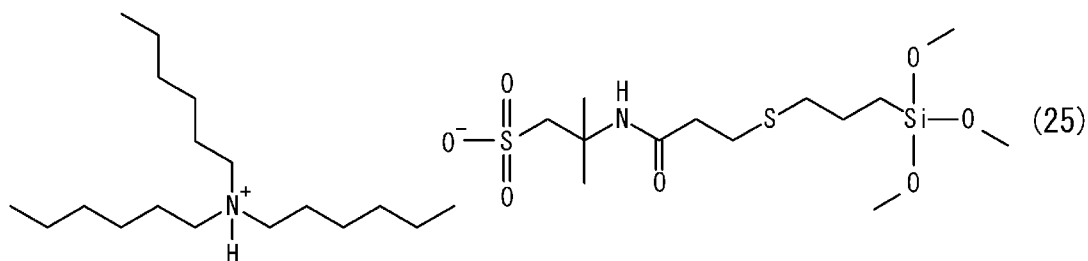


[0104] (比較例3)

＜イオン液体（25）の合成＞

エチルイミダゾールをトリヘキシルアミン3.36 mL (10 mmol)に変更した以外は、比較例2と同様に行った。

[0105] [化27]

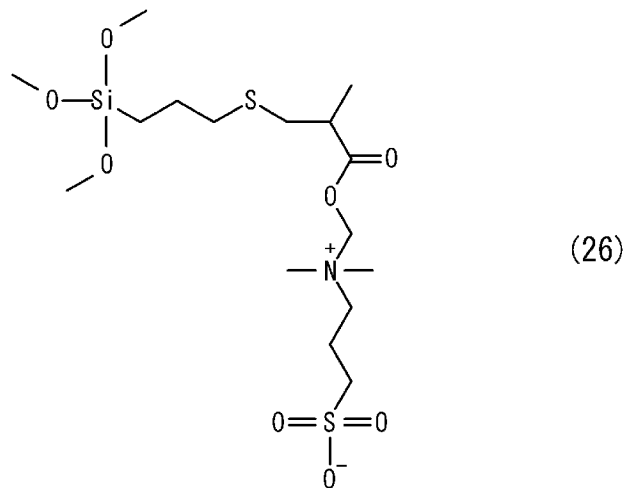


[0106] (比較例4)

＜イオン液体（26）の合成＞

ジメチルアミノエチルメタクリレート25 mL (0.148 mol) をアセトン100 mLに溶解した。その溶液にプロパンスルホン13 mL (0.148 mol) をアセトン20 mLに溶解した溶液を窒素雰囲気下で滴下した。室温で14時間攪拌後、ろ過し白色沈殿物を回収した。減圧乾燥してモノマーを得た。得られたモノマー(10 mmol)と3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(10.1 mmol)をメタノール50 mL中に溶解し、ジイソプロピルアミン4 mmol%を加えて室温で16時間攪拌し、エバポレーション後、イオン液体(26)を得た。トリフルオロエタノールを加えて保存した。

[0107] [化28]



[0108] &lt;イオン固定化金属酸化物粒子の合成&gt;

実施例 1 ~ 10、比較例 2 ~ 4 について、得られた反応性イオン液体を、チタンテトライソプロポキシドとアセチルアセトンの 1 : 1 混合液（モル比）に溶解させた。さらにイソプロピルアルコールを添加した後、チタンテトライソプロポキシドのモル数の 4 倍量の水を滴下して加水分解反応を行うことにより、チタン酸化物粒子に反応性イオン液体のアニオン成分を固定化したゾル液を得た。なお、比較例 1 は、イオン液体を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様にした。

[0109] &lt;イオン固定化エラストマーの合成&gt;

実施例 1 ~ 10、比較例 1 ~ 4 について、作製したゾル液を、カルボキシル基変性水素化ニトリルゴム（HX-NBR、ランクセス社製「テルバン TX8889」）の 12 質量%溶液（溶媒：アセチルアセトン）に、HX-NBR 100 質量部に対して  $TiO_2$  換算で 2.4 質量部入るように混合し、さらに架橋剤としてテトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタンのアセチルアセトン溶液（濃度 20 質量%）を 5 質量部添加して、混合液を調製した。得られた混合液を基材上に厚さ 9  $\mu m$  になるように成膜し、150°C × 1 時間乾燥を行った。これにより、イオン固定化エラストマーを得た。

[0110] &lt;アクチュエータの作製&gt;

(高抵抗誘電層)

次のようにして、高抵抗誘電層を作製した。まず、カルボキシル基変性水素化ニトリルゴム（ランクセス社製「テルバン（登録商標）XT8889」）100質量部と、シリカ（日本アエロジル（株）製「Aerosil（登録商標）380」）10質量部と、をロール練り機にて混練りした。次に、混練りした材料を、アセチルアセトンに溶解した。続いて、この溶液に、有機金属化合物のテトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタン15質量部を混合して、液状のエラストマー組成物を調製した。調製したエラストマー組成物の固形分濃度は、12質量%である。ここで、アセチルアセトンは、カルボキシル基含有水素化ニトリルゴムを溶解させる溶媒であると共に、テトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）チタンのキレート剤である。その後、エラストマー組成物を基材上に塗布し、乾燥させた後、150℃で約60分間加熱して、高抵抗誘電層を得た。高抵抗誘電層の膜厚は約20μm、体積抵抗率は $2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

[0111] (アクチュエータの作製)

純粋にイオン固定化エラストマーの能力を測定するため、誘電層（誘電膜）を、高抵抗誘電層とイオン固定化誘電層の2層構造とせず、イオン固定化エラストマーよりなるイオン固定化誘電層のみの構成とした。また、アクリルゴムポリマー溶液にカーボンブラックを混合、分散させて導電塗料を調製した。そして、導電塗料を誘電層の表裏両面にスクリーン印刷して、電極を形成した。このようにして、アクチュエータを製造した。

[0112] 実施例および比較例の誘電材料（イオン固定化エラストマー）について、体積抵抗率、比誘電率、およびアクチュエータ特性を評価した。以下、各々の評価方法および評価結果について説明する。

[0113] (体積固有抵抗率)

JIS K6271（2008）に準じて、体積抵抗率を測定した。測定は、直流電圧100Vを印加して行った。

[0114] (比誘電率)

誘電材料をサンプルホルダー（ソーラトロン社製、12962A型）に設置して、誘電率測定インターフェイス（同社製、1296型）、および周波数応答アナライザー（同社製、1255B型）を併用して、比誘電率を測定した（周波数100Hzおよび0.01Hz）。

[0115] （アクチュエータ特性）

作製したアクチュエータの発生応力を測定した。アクチュエータ特性における発生応力は、電界強度30V/ $\mu\text{m}$ の直流電圧を印加させた時の測定値を示す。図3に、測定装置に取り付けられたアクチュエータの断面図を示す。

[0116] 図3に示すように、アクチュエータ5の上端は、測定装置における上側チャック52により把持されている。アクチュエータ5の下端は、下側チャック53により把持されている。アクチュエータ5は、予め上下方向に延伸された状態で、上側チャック52と下側チャック53との間に、取り付けられている（延伸率25%）。上側チャック52の上方には、ロードセル（図略）が配置されている。

[0117] アクチュエータ5は、誘電膜50と一对の電極51a、51bとからなる。電極51a、51bは、誘電膜50を挟んで表裏方向に対向するよう配置されている。電極51a、51bは、自然状態で、各々、縦40mm、横25mm、厚さ約10 $\mu\text{m}$ の矩形板状を呈している。電極51a、51bは、上下方向に10mmずれた状態で配置されている。つまり、電極51a、51bは、誘電膜50を介して、縦30mm、横25mmの範囲で重なっている。電極51aの下端には、配線（図略）が接続されている。同様に、電極51bの上端には、配線（図略）が接続されている。電極51a、51bは、各々の配線を介して、電源（図略）に接続されている。

[0118] 電極51a、51b間に電圧を印加すると、電極51a、51b間に静電引力が生じて、誘電膜50を圧縮する。これにより、誘電膜50の厚さは薄くなり、延伸方向（上下方向）に伸長する。誘電膜50の伸長により、上下方向の延伸力は減少する。電圧を印加した時に減少した延伸力を、ロードセ

ルにより測定して、発生応力とした。

[0119] (抽出処理後の発生応力)

上記特性評価において発生応力が高い実施例について、イオン液体が溶解する溶剤（エタノール）に、作製したアクチュエータを一晩浸漬し、取り出した後、同じ溶剤を用いて洗った後、再度、同じ条件でアクチュエータの発生応力を測定した。

[0120] (保持率の測定)

抽出前後での発生応力を比較することにより、イオン液体の保持率を求めた。

[0121]

[表1]

	実施例										比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
ポリマー	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
架橋剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
チタン酸化物粒子	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
反応性イオン液体(13)	1.04	-	-	-	-	-	-	-	-	1.04	-	-	-	-
反応性イオン液体(16)	-	1.36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
反応性イオン液体(17)	-	-	1.54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
反応性イオン液体(18)	-	-	-	1.39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
反応性イオン液体(19)	-	-	-	-	1.58	-	-	-	-	-	-	-	-	-
反応性イオン液体(20)	-	-	-	-	-	1.02	-	-	-	-	-	-	-	-
反応性イオン液体(21)	-	-	-	-	-	-	1.20	-	-	-	-	-	-	-
反応性イオン液体(22)	-	-	-	-	-	-	-	1.04	-	-	-	-	-	-
反応性イオン液体(23)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.24	-	-	-	-	-
イオン液体(24)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.29	-	-
イオン液体(25)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.74	-
イオン液体(26)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.16
体積固有抵抗率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )100V	$8 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{10}$	$4 \times 10^{10}$	$5 \times 10^{10}$	$6 \times 10^{10}$	$3 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{11}$	$9 \times 10^{10}$	$7 \times 10^{12}$	$3 \times 10^{12}$	$9 \times 10^{11}$	$9 \times 10^{12}$
比誘電率(100Hz)	11	11	11	11	12	12	12	13	12	12	11	12	12	12
比誘電率(0.01Hz)	3800	1900	15700	6100	21300	1700	10200	4800	13500	6000	14	16	24	16
発生応力(A) (MPa)	0.44	0.44	0.6	0.49	0.58	0.44	0.52	0.49	0.54	0.51	0.07	0.08	0.12	0.08
抽出処理後の発生応力(B) (MPa)	0.31	0.25	0.43	0.35	0.34	0.16	0.23	0.20	0.38	0.33	-	-	-	-
保持率 (B/A) × 100 (%)	70	56	71	72	58	36	43	40	69	66	-	-	-	-

\*実施例1～9は、酸エステル法であり、実施例10は、アニオン交換法である。

[0122] 比較例1と比べて、実施例1～10では、体積固有抵抗率が大きく低下しており、イオン液体がイオンの挙動を示すことがわかる。また、低周波数で

比誘電率が大きくなっている。これに対し、比較例 2～4 では、体積固有抵抗率がそれほど低下しておらず、イオン液体がほとんどイオンの挙動を示さないことがわかる。また、低周波数でも比誘電率が小さい。そして、比較例 1 と比べて、実施例 1～10 では、アクチュエータの発生応力が大きくなったが、比較例 2～4 では、比較例 1 と比べて発生応力がほとんど変わっていない。したがって、比較例 2～4 では、イオン液体の添加効果がほとんどないことがわかる。

[0123] 次に、発生応力が高い実施例のみについて、抽出処理後に再度、発生応力を測定したところ、いずれも発生応力が高く、保持していることがわかる。このことから、実施例のイオン液体は、金属酸化物粒子に固定されていることがわかる。これにより、電圧印加時にはイオン固定化誘電層から高抵抗誘電層へのイオンの移動が抑えられることが確認された。保持率の高かった実施例 1, 3, 4, 9 では、特に金属酸化物粒子への固定化率が高いことがわかる。そして、このような本願発明の構成としたことにより、大きな出力が得られることも確認された。

[0124] 本発明に係る誘電膜は、機械エネルギーと電気エネルギーとの変換を行うアクチュエータ、センサ、発電素子等、あるいは音響エネルギーと電気エネルギーとの変換を行うスピーカ、マイクロフォン、ノイズキャンセラ等のトランスデューサに広く用いることができる。なかでも、産業、医療、福祉ロボット用の人工筋肉、電子部品冷却用や医療用等の小型ポンプ、および医療用器具等に用いられる柔軟なアクチュエータに好適である。

[0125] 以上、本発明の実施形態、実施例について説明したが、本発明は上記実施形態、実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能なものである。

## 請求の範囲

[請求項1] 以下のアニオン成分とカチオン成分のイオン対よりなることを特徴とする反応性イオン液体。

(a) アニオン成分

(a 1) 反応性基としてアルコキシシリル基を有する

(a 2) アニオン基としてカルボキシレート基 ( $-\text{COO}^-$ 基) またはスルホネート基 ( $-\text{SO}_3^-$ 基) を有する

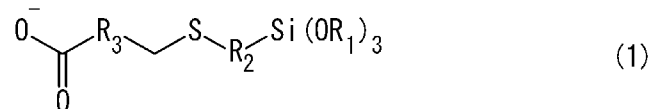
(b) カチオン成分

(b 1) イミダゾリウムカチオン、アンモニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、モルホリニウムカチオン、ホスホニウムカチオンのいずれかよりなる

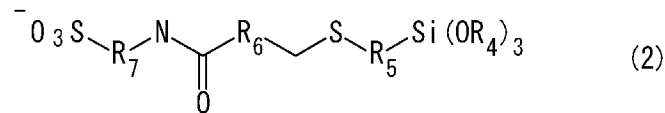
(b 2) N-H基またはP-H基を有さない

[請求項2] 前記アニオン成分が、下記的一般式(1)または(2)に記載の構造よりなることを特徴とする請求項1に記載の反応性イオン液体。

[化1]



[化2]

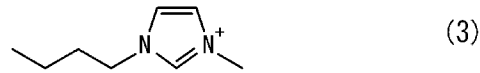


式(1)において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、直鎖状または分鎖状のアルキル基を示す。式(2)において、 $\text{R}_4 \sim \text{R}_7$ は、直鎖状または分鎖状のアルキル基を示す。

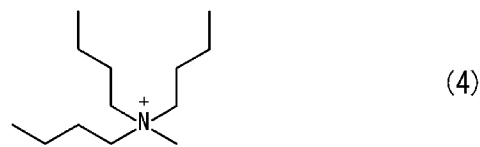
[請求項3] 前記カチオン成分が、下記的一般式(3)～(6)のいずれかに記載の構造よりなることを特徴とする請求項1または2に記載の反応性

イオン液体。

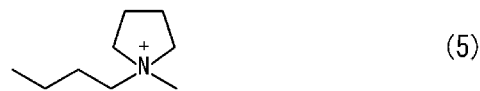
[化3]



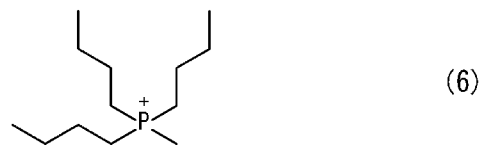
[化4]



[化5]



[化6]



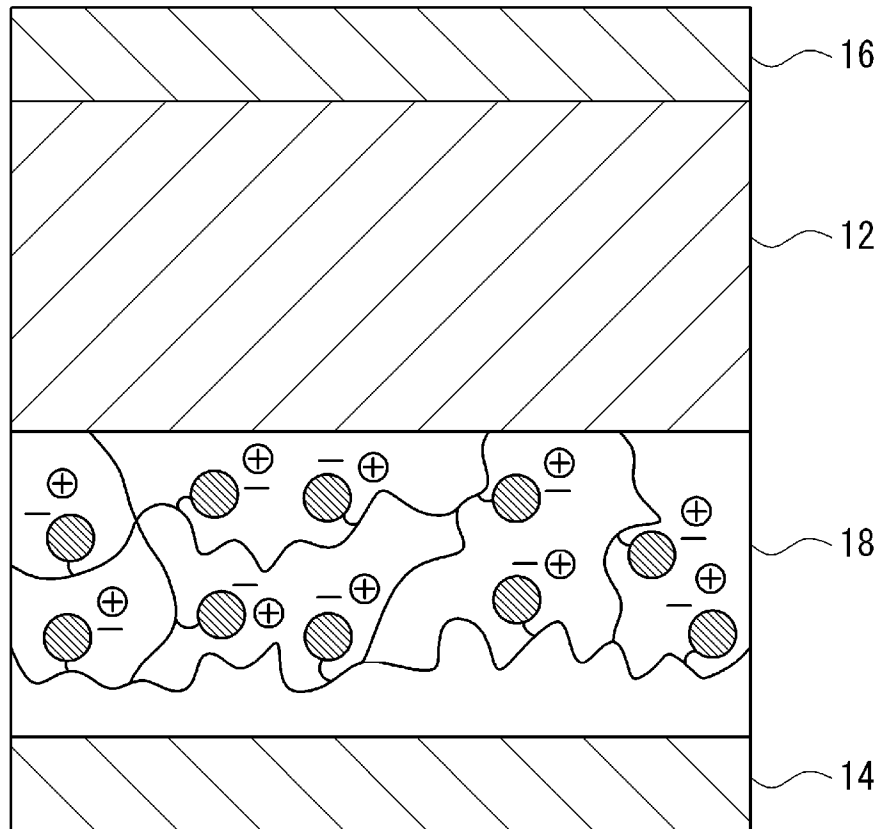
[請求項4] 請求項1から3のいずれか1項に記載の反応性イオン液体のアニオン成分が、前記反応性基によるシラノール基を介して金属酸化物粒子に固定化されていることを特徴とするイオン固定化金属酸化物粒子。

[請求項5] 請求項4に記載のイオン固定化金属酸化物粒子が、該イオン固定化金属酸化物粒子に含まれる水酸基と反応可能な官能基を有するエラストマーに、前記イオン固定化金属酸化物粒子の水酸基と前記エラストマーの官能基との反応により固定化されていることを特徴とするイオン固定化エラストマー。

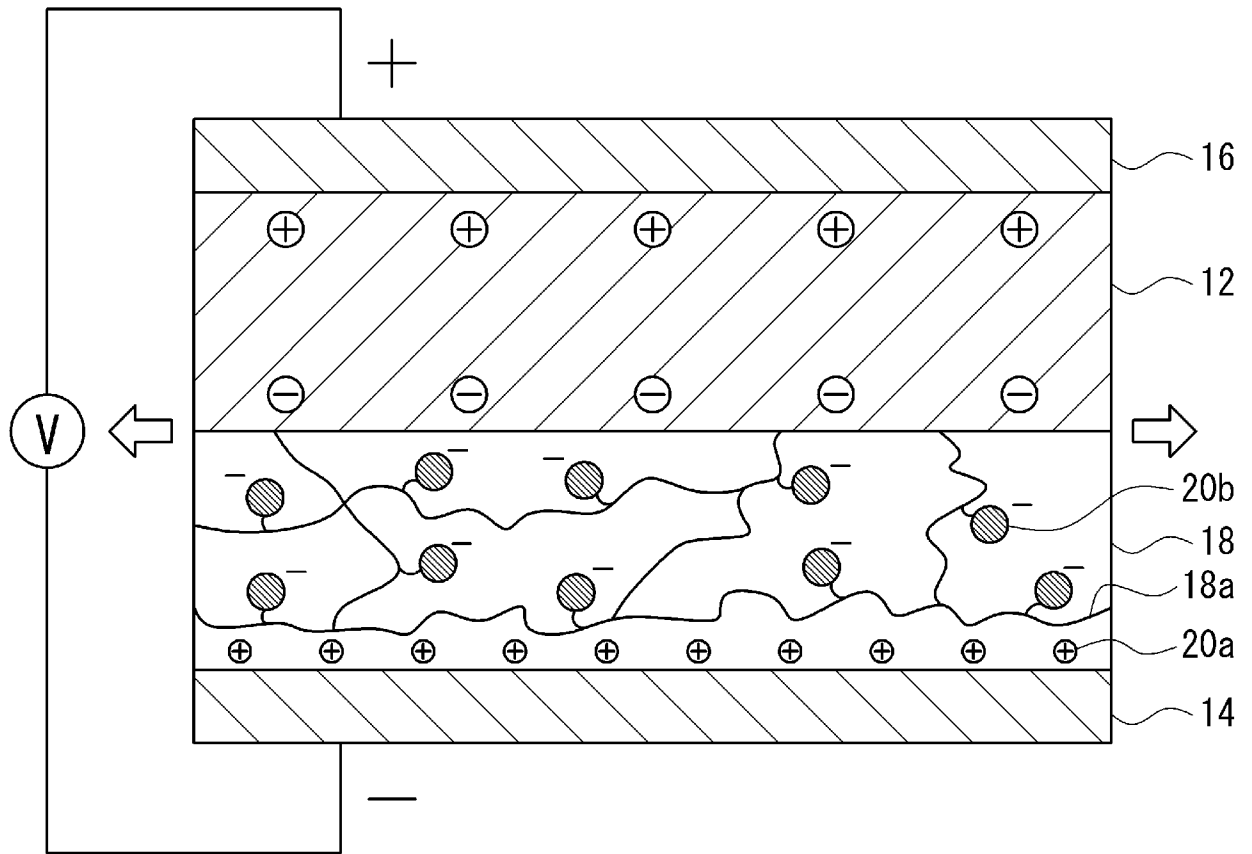
[請求項6] エラストマーを含み体積抵抗率が  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  以上の高抵抗誘電層と、該高抵抗誘電層の表裏両側に配置される一対の電極と、を備えたトランスデューサであって、

前記高抵抗誘電層とマイナス電極との間に、請求項5に記載のイオン固定化エラストマーで形成されたイオン固定化誘電層が介装されていることを特徴とするトランスデューサ。

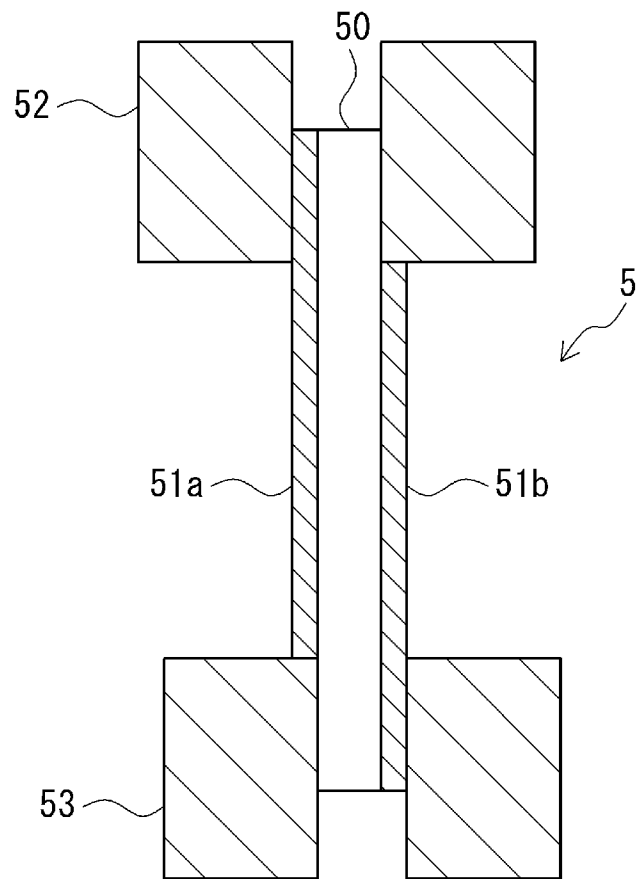
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057438

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F7/18(2006.01)i, C01G23/04(2006.01)i, C07C211/63(2006.01)i, C07F9/54(2006.01)i, C08K9/06(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i, H02N1/00(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)

C07F7/18, C01G23/04, C07C211/63, C07F9/54, C08K9/06, C08L21/00, H02N1/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2009-286815 A (KRI Inc.), 10 December 2009 (10.12.2009), (Family: none)	1-6
A	Vasko Jovanovski, et al., Dye-sensitized solar cells with electrolyte based on a trimethoxysilane-derivatized ionic liquid, Thin Solid Films, 2006, 511-512, pp. 634-637 p. 635 Scheme 1.	1-6
A	JP 2010-265235 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 November 2010 (25.11.2010), (Family: none)	1-6
A	JP 2010-265236 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 November 2010 (25.11.2010), (Family: none)	1-6

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  
21 May, 2013 (21.05.13)

Date of mailing of the international search report  
04 June, 2013 (04.06.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057438

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 2011-213862 A (Kuraray Co., Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), (Family: none)	1-6
A	JP 2007-1959 A (Lion Corp.), 11 January 2007 (11.01.2007), (Family: none)	1-6
A	US 3635887 A (Dow Corning Corp.), 18 January 1972 (18.01.1972), & GB 1278215 A1 & DE 2063630 A1	1-6
P,A	WO 2012/043303 A1 (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; paragraphs [0034] to [0038] (Family: none)	1-6
E,X	WO 2013/054614 A1 (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 18 April 2013 (18.04.2013), claims; paragraphs [0047], [0067] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C07F7/18(2006.01)i, C01G23/04(2006.01)i, C07C211/63(2006.01)i, C07F9/54(2006.01)i, C08K9/06(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i, H02N1/00(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. C07F7/18, C01G23/04, C07C211/63, C07F9/54, C08K9/06, C08L21/00, H02N1/00

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 1971-2013年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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 2009-286815 A (株式会社K R I) 2009.12.10, (ファミリーなし)	1-6
A	Vasko Jovanovski, et al., Dye-sensitized solar cells with electrolyte based on a trimethoxysilane-derivatized ionic liquid, Thin Solid Films, 2006, 511-512, pp. 634-637 p. 635 Scheme 1.	1-6
A	JP 2010-265235 A (住友化学株式会社) 2010.11.25, (ファミリーなし)	1-6

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日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 21.05.2013	国際調査報告の発送日 04.06.2013
--------------------------	--------------------------

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) 井上 千弥子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H	9356
---	---	----	------

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
A	JP 2010-265236 A (住友化学株式会社) 2010. 11. 25, (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2011-213862 A (株式会社クラレ) 2011. 10. 27, (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2007-1959 A (ライオン株式会社) 2007. 01. 11, (ファミリーなし)	1 - 6
A	US 3635887 A (Dow Corning Corporation) 1972. 01. 18, & GB 1278215 A1 & DE 2063630 A1	1 - 6
PA	WO 2012/043303 A1 (東海ゴム工業株式会社) 2012. 04. 05, 特許請求の範囲、【0034】～【0038】 (ファミリーなし)	1 - 6
EX	WO 2013/054614 A1 (東海ゴム工業株式会社) 2013. 04. 18, 特許請求の範囲、【0047】、【0067】 (ファミリーなし)	1 - 6