

(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
2020年4月23日(23.04.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/080331 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/08 (2006.01) **C08J 7/00** (2006.01)
B32B 37/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/040385

(22) 国際出願日: 2019年10月15日(15.10.2019)

(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 2018-197997 2018年10月19日(19.10.2018) JP

(71) 出願人: 国立大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP). 豊田合成株式会社 (TOYODA GOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4528564 愛知県清須市春日長畑1番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 高野 慎司 (TAKANO Shinji); 〒4528564 愛知県清須市春日長畑1番地 豊田合成株式会社内 Aichi (JP). 松野 幸也 (MATSUNO

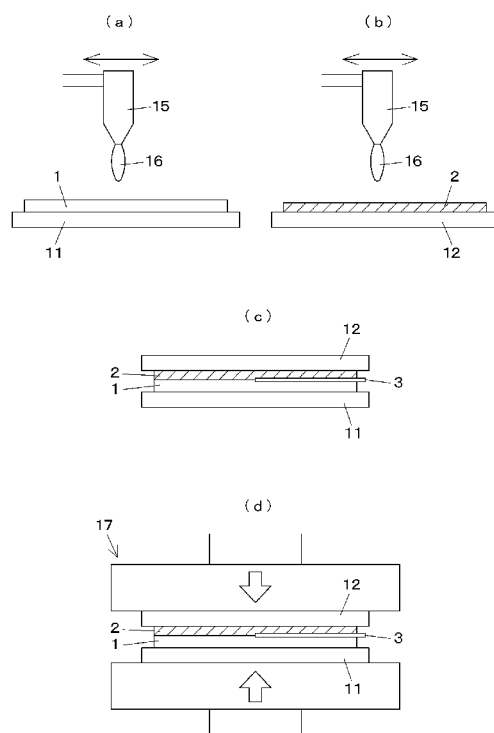
Koya); 〒4528564 愛知県清須市春日長畑1番地 豊田合成株式会社内 Aichi (JP). 長森 吉紀 (NAGAMORI Yoshinori); 〒4528564 愛知県清須市春日長畑1番地 豊田合成株式会社内 Aichi (JP). 原田 明 (HARADA Akira); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). ▲高▼島 義徳 (TAKASHIMA Yoshinori); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 大▲崎▼ 基史 (OSAKI Motofumi); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 井上 勝成 (INOUE Katsunari); 〒2770882 千葉県柏市柏の葉5丁目4番地6 アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 松原 等 (MATSUBARA Hitoshi); 〒4910858 愛知県一宮市栄1丁目2番15号 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,

(54) Title: POLYROTAXANE COMPOSITE MOLDED ARTICLE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: ポリロタキサン複合成形体及びその製造方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of obtaining a polyrotaxane composite molded article in which a crosslinked polyrotaxane molded article and an elastomer molded article are strongly bonded together without being mediated by an adhesive. This production method for a polyrotaxane composite molded article comprises subjecting a surface of a crosslinked polyrotaxane molded article (1) and a surface of an elastomer molded article (2) to a plasma treatment, and pressure-joining both of the treated surfaces together to bond the molded articles (1, 2) together. This polyrotaxane composite molded article comprises a crosslinked polyrotaxane molded article (1) and an elastomer molded article (2) which are directly bonded together without involving penetration of one into the other and without being mediated by an adhesive, wherein an oxygen-rich layer exists at the bonding surface between the two molded articles (1, 2), and the release strength between the two molded articles is 1 N/m or more.

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, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体を接着剤を介在させずに強く接合した、ポリロタキサン複合成形体を得ることを課題とする。架橋ポリロタキサン成形体(1)の表面とエラストマー成形体(2)の表面とをプラズマ処理し、両被処理表面を圧着することで両成形体(1, 2)を接合する、ポリロタキサン複合成形体の製造方法である。架橋ポリロタキサン成形体(1)とエラストマー成形体(2)とが互いに入り込むことなく且つ接着剤層を介在することなく直接接合され、両成形体(1, 2)の両接合面には富酸素層があり、両成形体の剥離強度が1 N/m以上である、ポリロタキサン複合成形体である。

明 細 書

発明の名称：ポリロタキサン複合成形体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体が接合されるポリロタキサン複合成形体とその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] ポリロタキサンは、環状分子に直鎖状分子が相対スライド可能に貫通し、直鎖状分子の両末端に配された封鎖基により環状分子が脱離しない構造の分子集合体であり（特許文献1）、スライドリングマテリアルとも称されている。環状分子と直鎖状分子はそれぞれ種々のものが知られている。ポリロタキサンを有する組成物は、それが有する粘弾性特性により、各種の応用が考えられる。

[0003] 特許文献2～5のように、架橋ポリロタキサンは、誘電率が高いことと、粘弾性等のユニークな力学的特性から、アクチュエータやセンサの材料として期待されている。しかし、架橋ポリロタキサン成形体と、電極層に使用されるエラストマー成形体との接合が難しく、強い接合力が得られないという問題があった。

[0004] 例えば、特許文献4の図5のような、架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体とを交互に積層した積層タイプのアクチュエータの各層間には、作動時に架橋ポリロタキサン成形体の収縮により引張応力が働くため、各層にはこれに耐えられるような接合力が要求される。しかし、架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体との接合性についてはこれまで不明であり、架橋ポリロタキサン成形体の大きな変形により働く大きな引張応力に耐えられるような有効な接合方法・接合部材は未だ確立されておらず、より強い接合力が望まれていた。

[0005] エラストマーの接合方法として一般的なのは接着剤による接着であり、架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体に適した接着剤を見つけるこ

とが真っ先に考えられる。しかし、仮にその接着剤が見つかったとしても、架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体との間に接着剤が介在することにより、（ア）積層体の厚さが大きくなる、（イ）接着剤層がポリロタキサン成形体の動きを拘束してアクチュエータやセンサにおける変位量にロスが生じる、（ウ）アクチュエータやセンサにおける静電容量が小さくなる、という問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2005/080469号

特許文献2：国際公開第2008/108411号

特許文献3：特開2015-029406号公報

特許文献4：特開2012-65426号公報

特許文献5：特開2017-66318号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] そこで、本発明の目的は、架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体を接着剤を介在させずに強く接合した、ポリロタキサン複合成形体を得ることにある。

課題を解決するための手段

[0008] [1] ポリロタキサン複合成形体の製造方法

本発明のポリロタキサン複合成形体の製造方法は、架橋ポリロタキサン成形体の表面とエラストマー成形体の表面とをプラズマ処理し、両被処理表面を圧着することで両成形体を接合することを特徴とする。

[0009] <作用>

架橋ポリロタキサン成形体の表面とエラストマー成形体の表面とをプラズマ処理することで、両被処理表面にラジカルを含む高親和性官能基が修飾される。X線光電子分光法（XPS）分析にて、高親和性官能基としてのヒド

ロキシ基の修飾を確認している。これにより、両被処理表面は高い表面エネルギー（化学的、物理的活性）を有するようになる。高い表面エネルギーをもつ両被処理表面を合わせて圧着することで、合わさった被着面同士が安定化し、この熱力学的利得のために、両者間に強い接着力が生まれる。

これを微視的にみると、架橋ポリロタキサン成形体の被処理表面に生じたラジカルを含む高親和性官能基が、エラストマー成形体の高親和性官能基と、共有結合や水素結合などの分子間相互作用を介して結びついている。両成形体間は分子レベルで合一しており、そのために、非常に強力な接着力を発揮する。

ここで、高親和性官能基として特にヒドロキシ基が修飾されるのは、次の（１）（２）の推定メカニズムの両方又はいずれか一方によるものと考えられる。XPS分析にて、処理後にヒドロキシ基性の酸素の比率が増加していることを確認している。

（１）活性化した窒素が、大気中の酸素を活性化して、活性化した酸素が材料表面に反応して、ヒドロキシ基が付与される。

（２）活性化した窒素が、材料表面を活性化し、これが酸素と反応して、ヒドロキシ基が付与される。

[0010] こうして、架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体を強く接合することができるので、例えば、ポリロタキサン複合成形体が架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体とを交互に積層した積層タイプのアクチュエータである場合に、作動時に架橋ポリロタキサン成形体の収縮により各層間に働く引張応力に耐えることができ、剥離が生じにくい。

また、架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体との間に接着剤層が介在されないため、接着剤層が介在される場合と比較して、（ア）ポリロタキサン複合成形体の厚さが小さくなる、（イ）架橋ポリロタキサン成形体の動きを拘束する接着剤層がないのでアクチュエータやセンサにおける変位量にロスが生じない、（ウ）アクチュエータやセンサにおける静電容量が大きくなる、という利点がある。

また、融着ではないため、架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体とが互いに入り込むこともない。

[0011] [2] ポリロタキサン複合成形体の発明

[2-1] 架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体とが互いに入り込むことなく且つ接着剤層を介在することなく直接接合され、両成形体の両接合面には富酸素層があり、両成形体の剥離強度が 1 N/m 以上である、ポリロタキサン複合成形体。

富酸素層は、プラズマ処理時に生成するヒドロキシ基を主とする酸素を含む高活性ないし高極性の官能基に由来するものであり、XPS分析にて確認している。

剥離強度の上限は、特にないが、あえていえば 20 N/m である。

[0012] [2-2] 架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体とが互いに入り込むことなく且つ接着剤層を介在することなく直接接合され、両成形体の両接合面では架橋ポリロタキサン成形体に修飾された高親和性官能基とエラストマー成形体に修飾された高親和性官能基とが共有結合又は分子間相互作用により結びついている、ポリロタキサン複合成形体。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体を接着剤を介在させずに強く接合した、架橋ポリロタキサン成形体を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1の(a)は実施例で作製した架橋ポリロタキサン成形体とそのプラズマ処理を説明する側面図、(b)は同じくエラストマー成形体とそのプラズマ処理を説明する側面図、(c)は架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体を当接させた当接体の側面図、(d)架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体の圧着を説明する側面図である。

[図2]図2は架橋ポリロタキサン成形体の絶縁破壊試験方法の説明図である。

[図3]図3はポリロタキサン複合成形体の剥離試験方法の説明図である。

[図4]図4はポリロタキサン複合成形体により作製したアクチュエータの断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] [1] 架橋ポリロタキサン成形体

架橋ポリロタキサン成形体は、架橋されたポリロタキサンからなり、ポリロタキサン以外の成分を含んでいてもよい。架橋ポリロタキサンは、特定の環状分子、直鎖状分子、封鎖基及び架橋剤を有するものに限定されない。

環状分子としては、シクロデキストリン、クラウンエーテル、シクロファン、カリックスアレーン、ククルビットウリル、環状アミド等を例示できる。

直鎖状分子としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン等のポリエーテル類、ポリ乳酸等のポリエステル類、6-ナイロン等のポリアミド類、ポリイソプレン、ポリブタジエン等のジエン系重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリイソブチレン等のビニル重合体や、ポリジメチルシロキサン等を例示できる。

封鎖基としては、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、置換ベンゼン類（置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを例示できる。）、置換されていてもよい多核芳香族類（置換基として、上記と同じものを例示できる。）、ステロイド類等を例示できる。

架橋剤としては、塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジブロモベンゼン、グルタルアルデヒド、脂肪族多官能イソシアネート、芳香族多官能イソシアネート、ジイソシアネートトリレイン、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジビニルスルホン、1, 1'-カルボニルジイミダゾール、アルコキシシラン類、およびそれらの誘導体、ポリシロキサンを含有するブロック共重合体（ポリカプロラクトン

ーポリシロキサンプロック共重合体、ポリアジペートーポリシロキサンプロック共重合体、ポリエチレングリコールーポリシロキサンプロック共重合体等)等を例示できる。

現在、最も一般的なポリロタキサンは、環状分子としてシクロデキストリン、直鎖状分子としてポリエチレングリコールを用いたものである。

ポリロタキサン成形体の形態としては、特に限定されないが、膜、線、短冊、リング、棒、塊等を例示できる。また、膜等は別の基材上に塗工されたものであってもよい。

[0016] [2] エラストマー成形体

エラストマー成形体は、エラストマーからなり、エラストマー以外の成分を含んでいてもよい。

エラストマーとしては、特に限定されないが、シリコーンエラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、天然ゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、ウレアゴム、フッ素ゴム、架橋ポリロタキサン等を例示できる。架橋ポリロタキサンとしては、上記と同じものを例示できる。

エラストマー成形体の形態としては、特に限定されないが、膜、線、短冊、リング、棒、塊等を例示できる。また、膜等は別の基材上に塗工されたものであってもよい。

[0017] エラストマー成形体を導電性を有するものとして、ポリロタキサン複合成形体を例えばアクチュエータ又はセンサとすることができる。エラストマー成形体に導電性を付与する手段としては、エラストマー成形体にカーボンブラック、カーボンナノチューブ、白金等の導電性粒子を分散させることを例示できる。

[0018] [3] プラズマ処理

プラズマ処理としては、特に限定されないが、大気圧プラズマ、低圧プラズマ等を例示できる。低圧プラズマは密閉された低圧チャンバーを使用する必要があるのに対して、大気圧プラズマは低圧チャンバーを使用する必要がない点で好ましい。

プラズマ処理に用いるプラズマガスとしては、特に限定されないが、空気、窒素、窒素と水素との混合、アルゴン等を例示できる。但し、後出の表1及び表2の実施例1～15から分かるように、プラズマ処理による架橋ポリロタキサン成形体の絶縁破壊電界強度の低下が少ない点で、酸素を実質的に含まないプラズマガスが好ましい。プラズマガス中の酸素が0.1体積%以下であれば、明らかに、酸素を実質的に含まないといえる。

[0019] 水接触角はプラズマ処理程度の指標となり、水接触角が小さいほどプラズマ処理程度が大きいといえる。プラズマ処理程度と接合力とは相関がある。

そこで、後出の表1及び表2の実施例1～15に基づき、プラズマ処理された架橋ポリロタキサン成形体の表面は、水接触角が90°以下であることが好ましく、75°以下であることがより好ましい。さらに、同水接触角が90°以下であり且つ前記剥離強度が1N/m以上であることが好ましく、同水接触角が75°以下であり且つ前記剥離強度が4N/m以上であることが好ましい。

また、プラズマ処理されたエラストマー成形体の表面は、水接触角が92°以下であることが好ましく、70°以下であることがより好ましい。

[0020] [4] 圧着時の加熱

圧着と同時に加熱することが好ましい。プラズマ処理により付与された架橋ポリロタキサン成形体の高親和性官能基とエラストマー成形体の高親和性官能基との結びつきが、加熱により促進されるからである。

加熱温度は、50℃以上であることが好ましく、80℃以上であることがより好ましい。但し、加熱温度は、架橋ポリロタキサン成形体の融点及び（熱可塑性である場合の）エラストマー成形体の融点の、両方よりも低い必要があり、いずれか一方よりも低いことが好ましい。両方よりも高いと、架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体とが互いに入り込んで融着し、本案の接合とは異なるものとなる。

[0021] [5] 用途

ポリロタキサン複合成形体の用途は特に限定されないが、架橋ポリロタキ

サン成形体を誘電体として用い、導電性を有するエラストマー成形体を電極として用いた電子部品を例示できる。電子部品としては、アクチュエータ、センサ等を例示できる。

実施例

[0022] 以下、本発明を具体化したポリロタキサン複合成形体の実施例について、次の順に説明する。なお、本発明は本実施例に限定されるものではない。

<1>架橋ポリロタキサン成形体の作製

<2>エラストマー成形体の作製

<3>架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体のプラズマ処理と接触角の測定

<4>プラズマ処理前後の架橋ポリロタキサン成形体の絶縁破壊電界強度の測定

<5>架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体の圧着による接合

<6>架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体の剥離強度の測定

<7>架橋ポリロタキサン成形体と別の架橋ポリロタキサン成形体のプラズマ処理と接触角の測定

<8>架橋ポリロタキサン成形体と別の架橋ポリロタキサン成形体の圧着による接合

<9>架橋ポリロタキサン成形体と別の架橋ポリロタキサン成形体の剥離強度の測定

<10>アクチュエータの作製

[0023] <1>架橋ポリロタキサン成形体の作製

特許文献5の実施例1と同様のポリロタキサン組成物を作製した。

すなわち、まず、特許文献5に開示された、ポリロタキサンAと、ポリシロキサンを含有するブロック共重合体Bと、ポリシロキサンを含有しない重合体Cとを作製した。

ポリロタキサンAは、具体的には、環状分子としてシクロデキストリンを含有し、直鎖状分子としてポリエチレングリコールを含有し、直鎖状分子の

両末端に封鎖基が配置されたものである。本例のポリロタキサンAは、さらに溶化性や相溶性を得るため、カプロラクトン基を有するものである。

ポリシロキサンを含有するブロック共重合体Bは、ポリシロキサン（シリコン成分）により耐湿性を向上させるものであり、具体的には、末端ブロックイソシアネート基を有するポリカプロラクトーンポリジメチルシロキサンーポリカプロラクトンのブロック共重合体である。同共重合体Bの添加は任意である。

ポリシロキサンを含有しない重合体Cは、ポリロタキサンとの相溶性が高く、これを含むことで高誘電率と低弾性を実現するものであり、具体的には、末端ブロックイソシアネート基を有するポリプロピレングリコールである。同重合体Cの添加は任意である。

これらとその他の成分を、次に示す配合（配合数値は質量部）で加えて攪拌し、よく脱泡して、ポリロタキサン組成物溶液を調製した。

ポリロタキサンA	10
ポリシロキサンプロック共重合体B	4.9
重合体C	10.5
ポリプロピレングリコールジオール	4.7
メチルセロソルブ	25.9
ジラウリル酸ジブチルスズ	0.014
DBL-C31（GELEST社製）	0.14
IRGANOX1726（BASF社製）	0.42

[0024] 図1（a）に示すように、上記ポリロタキサン組成物溶液を、伸び防止用のポリエチレンテレフタレート（PET）シート11（厚さ75 μ m）の上にスリットダイコータ法により塗布し、厚さ50 μ mのポリロタキサン成形体1（膜）を形成した。

続いて、PETシート11付きのポリロタキサン成形体1を、130℃のオーブン内に減圧条件下で5時間おいて架橋・硬化させ、架橋ポリロタキサン成形体1とした。

[0025] <2>エラストマー成形体の作製

シリコンエラストマーとその他の成分を、次に示す配合（配合数値は質量部）で加えて攪拌し、よく脱泡して、エラストマー組成物溶液を作製した。カーボン粒子は、エラストマー成形体に導電性を付与するものである。

シリコンエラストマー	10
有機溶媒（ヘプタン）	300
カーボン粒子（ケッチェンブラック）	1

[0026] 図1（b）に示すように、上記エラストマー組成物溶液を、伸び防止用のPETシート12（厚さ75 μ m）の上にスリットダイコータ法により塗布し、厚さ20 μ mのエラストマー成形体2（膜）を形成した。

続いて、PETシート12付きのエラストマー成形体2を、100℃のオーブン内に減圧条件下で24時間おいて架橋・硬化させた。

[0027] <3>架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体のプラズマ処理と接触角の測定

上記<1>のPETシート11付きの架橋ポリロタキサン成形体1の表面と、上記<2>のPETシート12付きのエラストマー成形体2の表面を、それぞれプラズマ処理した。低压チャンバーを使用する必要がない大気圧プラズマを採用した。

図1（a）に示すように、プラズマ噴射ノズル15のノズル口から架橋ポリロタキサン成形体1の表面に向けて所定のプラズマガス16を照射しながら、プラズマ噴射ノズル15を該表面に沿って走査（移動）して、架橋ポリロタキサン成形体1の表面をプラズマ処理した。

図1（b）に示すように、プラズマ噴射ノズル15のノズル口からエラストマー成形体2の表面に向けて所定のプラズマガス16を照射しながら、プラズマ噴射ノズル15を該表面に沿って走査（移動）して、エラストマー成形体2の表面をプラズマ処理した。

ここで、次の表1に示すように、両成形体1，2をプラズマ処理した実施例1～13（プラズマガス種類と、プラズマ処理程度を変えた）と、両方又

はいずれか一方の成形体 1, 2 をプラズマ処理しなかった比較例 1 ~ 10 とを実施した（比較例 8 ~ 10 ではプラズマ処理ではなく、UV 処理した。）

。

プラズマガス種類は、空気、窒素 (N_2) (99.99%)、窒素 (N_2) (97%) と水素 (H_2) (3%) との混合、アルゴン (Ar) とした。

プラズマガスの照射速度と、プラズマ噴射ノズルの走査速度（処理時間）とを変えることにより、プラズマ処理程度を変えた。

[0028] [表1]

		表面改質処理		水接触角		性能	
		架橋ポリロタキサン成形体 (上段は処理種、 下段はガス種等)	エラストマー成形体 (上段は処理種、 下段はガス種等)	架橋ポリロタキサン 成形体	エラストマー 成形体	架橋ポリロタキサン成形 体の絶縁破壊電界 強度の低下率	剥離強度
比較例	1	未処理	未処理	92.1°	96.3°	0 %	0 N/m
	2	未処理	プラズマ処理 空気	92.1°	50.5°	0 %	0 N/m
	3	未処理	プラズマ処理 N_2	92.1°	44.3°	0 %	0 N/m
	4	未処理	プラズマ処理 N_2 (97%) + H_2 (3%)	92.1°	53.1°	0 %	0 N/m
	5	プラズマ処理 空気	未処理	49.5°	96.3°	16 %	0 N/m
	6	プラズマ処理 N_2	未処理	44.5°	96.3°	2 %	0 N/m
	7	プラズマ処理 N_2 (97%) + H_2 (3%)	未処理	55.8°	96.3°	1 %	0 N/m
	8	未処理	UV処理 波長: 172nm	92.1°	20.0°	0 %	0 N/m
	9	UV処理 波長: 172nm	未処理	39.3°	96.3°	27 %	0 N/m
	10	UV処理 波長: 172nm	UV処理 波長: 172nm	39.3°	20.0°	27 %	6.2 N/m
実施例	1	プラズマ処理 空気	プラズマ処理 空気	49.5°	50.5°	16 %	6.3 N/m
	2	プラズマ処理 空気	プラズマ処理 N_2	49.5°	44.3°	16 %	8.1 N/m
	3	処理: プラズマ処理 空気	プラズマ処理 N_2 (97%) + H_2 (3%)	49.5°	53.1°	16 %	8.5 N/m
	4	プラズマ処理 空気	プラズマ処理 空気	86.6°	50.5°	6 %	2.5 N/m
	5	プラズマ処理 N_2	プラズマ処理 空気	44.5°	50.5°	2 %	8.8 N/m
	6	プラズマ処理 N_2	プラズマ処理 N_2	44.5°	44.3°	2 %	8.1 N/m
	7	プラズマ処理 N_2	プラズマ処理 N_2 (97%) + H_2 (3%)	44.5°	53.1°	2 %	7.0 N/m
	8	プラズマ処理 N_2 (97%) + H_2 (3%)	プラズマ処理 空気	55.8°	50.5°	1 %	6.8 N/m
	9	プラズマ処理 N_2 (97%) + H_2 (3%)	プラズマ処理 N_2	55.8°	44.3°	1 %	5.9 N/m
	10	プラズマ処理 N_2 (97%) + H_2 (3%)	プラズマ処理 N_2 (97%) + H_2 (3%)	55.8°	53.1°	1 %	5.0 N/m
	11	プラズマ処理 Ar	プラズマ処理 Ar	79.2°	89.4°	2 %	3.1 N/m
	12	プラズマ処理 N_2	プラズマ処理 N_2	83.1°	23.9°	2 %	3.6 N/m
	13	プラズマ処理 N_2	プラズマ処理 N_2	83.1°	73.1°	2 %	3.3 N/m

[0029] 上記のとおり、プラズマ処理程度の指標として水接触角がある。そこで、プラズマ処理後の（未処理はそのままの、UV処理はUV処理後の）の両成形体1, 2の水接触角を測定した。水接触角の測定は、接触角計を用い、水平に置かれた各成形体の表面にディスペンサーで一定量の水滴を着け、これを真横から撮影し、得られた画像から輪郭形状を解析して行った。その測定結果を表1に記した。

[0030] <4>プラズマ処理前後の架橋ポリロタキサン成形体の絶縁破壊電界強度の測定

上記<3>のプラズマ処理の前後の（UV処理はUV処理の前後における）、架橋ポリロタキサン成形体1の常温常湿における絶縁破壊電界強度を測定した。図2に示すように、前記PETシートから剥がした架橋ポリロタキサン成形体1を設置側の円板電極21に貼り付け、該架橋ポリロタキサン成形体1に円柱電極22を載せた。この際に架橋ポリロタキサン成形体1と各電極21, 22との間に空気泡が極力残らないように留意し、さらに真空装置により脱気処理した。これを常温常湿下で絶縁破壊測定器にセットし、電源装置23により電極21, 22間に昇圧速度10V/0.1秒で上昇するよう電圧を印加した。そして、電流が実質的に流れない絶縁状態を経て、電流が1.2μA以上となった時点の電圧から絶縁破壊電界強度（V/μm）を求めた。常温とは20±15℃であり、常湿とは65±20%である（JIS-8703、本明細書において同じ）。プラズマ処理の前後での絶縁破壊電界強度の低下率を算出して、表1に記した。

[0031] <5>架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体の圧着による接合

上記<3>のプラズマ処理後のPETシート付きの両成形体1, 2を圧着により接合して、複合成形体を作製した。

図1（c）に示すように、架橋ポリロタキサン成形体1の半分と、エラストマー成形体2の半分とを、接着剤その他の介在物を介在させることなく直接合わせ、架橋ポリロタキサン成形体1の残りの半分と、エラストマー成形体2の残りの半分との間に、剥離紙3を介在させて、PETシート付きの複

合形成体を形成した。

続いて、図 1（d）に示すように、この PET シート付きの複合形成体を真空加熱プレス機 17 にかけて、真空度 100 Pa 以下、加熱温度 100℃の下で、直接合わせた架橋ポリロタキサン形成体 1 の半分とエラストマー形成体 2 の半分とを、圧力 0.67 MPa で 5 分圧着して接合した。

[0032] <6> 架橋ポリロタキサン形成体とエラストマー形成体の剥離強度の測定

上記<5>の接合後の PET シート付きの複合形成体について、引張試験機を用いて常温常湿における剥離強度を測定した。図 3 に示すように、PET シート付きの複合形成体を幅 5 mm、長さ 40 mm に切断し、剥離紙を除いたところの PET シート 11 付きの架橋ポリロタキサン形成体 1 を一方のチャック 31 で掴み、剥離紙を除いたところの PET シート 12 付きのエラストマー形成体 2 を他方のチャック 32 で掴み、引張り速度 1 mm/分で引っ張って、架橋ポリロタキサン形成体 1 とエラストマー形成体との接合箇所の 90 度剥離試験を行い、剥離強度を測定した。その測定結果を表 1 に記した。

[0033] <7> 架橋ポリロタキサン形成体と別の架橋ポリロタキサン形成体のプラズマ処理と接触角の測定

以下は、架橋ポリロタキサン形成体どうしの接合に関するものである。

上記<1>の PET シート 11 付きの架橋ポリロタキサン形成体 1 の二つの表面を、上記<3>と同様にプラズマ処理した。

ここで、次の表 2 に示すように、プラズマガスとして窒素 (N_2) を用い表 1 の実施例 5～6 と同程度にプラズマ処理した実施例 14 と、プラズマガスとして窒素 (N_2) を用い表 1 の実施例 5～6 よりも強くプラズマ処理した実施例 15 とを実施した。比較例 11 は、未処理の架橋ポリロタキサン形成体どうしである。

上記<3>と同様に水接触角を測定し、その測定結果を表 2 に記した。

[0034]

[表2]

	表面改質処理		水接触角		性能	
	架橋ポリロタキサン成形体 (上段は処理種、 下段はガス種等)	架橋ポリロタキサン成形体 (上段は処理種、 下段はガス種等)	架橋ポリロタキサン 成形体	架橋ポリロタキサン 成形体	架橋ポリロタキサン成形 体の絶縁破壊電界 強度の低下率	剥離強度
比較例11	未処理	未処理	92.1°	92.1°	0 %	1.4 N/m
実施例14	プラズマ処理 N ₂	プラズマ処理 N ₂	44.5°	44.5°	2 %	6.0 N/m
実施例15	プラズマ処理 N ₂	プラズマ処理 N ₂	72.5°	72.5°	2 %	6.7 N/m

[0035] <8>架橋ポリロタキサン成形体と別の架橋ポリロタキサン成形体の圧着による接合

上記<7>のプラズマ処理後のPETシート11付きの架橋ポリロタキサン成形体1どうしを圧着により接合して、複合成形体を作製した。

図1(c)のエラストマー成形体2を架橋ポリロタキサン成形体に置き換えて見るように、図1(a)に示す架橋ポリロタキサン成形体1の半分と、これと同一の別の架橋ポリロタキサン成形体1の半分とを、接着剤その他の介在物を介在させることなく直接合わせ、架橋ポリロタキサン成形体1の残りの半分と、別の架橋ポリロタキサン成形体1の残りの半分との間に、剥離紙3を介在させて、PETシート付きの複合成形体を形成した。

続いて、図1(d)に示すように、このPETシート付きの複合成形体を真空加熱プレス機17にかけ、真空度100Pa以下、加熱温度100℃の下で、直接合わせた架橋ポリロタキサン成形体1の半分と別の架橋ポリロタキサン成形体の半分とを、圧力0.67MPaで5分圧着して接合した。

[0036] <9>架橋ポリロタキサン成形体と別の架橋ポリロタキサン成形体の剥離強度の測定

上記<8>の接合後のPETシート付きの複合成形体について、上記<6>と同様に引張試験機を用いて常温常湿における剥離強度を測定し、その測定結果を表2に記した。

[0037] <10>アクチュエータの作製

上記実施例のプラズマ処理後の架橋ポリロタキサン成形体1と、プラズマ処理後のエラストマー成形体2とを、図4に示すように、交互にそれぞれ複

数積層してから、上記<5>と同様の条件で圧着して接合してなるアクチュエータ10を作製した。電極としてのエラストマー成形体2は、1つおきに左右方向の一方にずらして配したグループと、1つおきに左右方向の他方にずらして配したグループとからなる。一方のグループを正極、他方のグループを負極として、直流電圧を印加すると、架橋ポリロタキサン成形体1は膜厚方向に収縮し、該収縮によるアクチュエータ10の全高の変化を駆動用変位として利用することができる。

[0038] このアクチュエータ10は、架橋ポリロタキサン成形体1とエラストマー成形体2とが強く接合しているので、前記架橋ポリロタキサン成形体の収縮により各層間に働く引張応力に耐えることができ、剥離が生じにくい。

また、架橋ポリロタキサン成形体1とエラストマー成形体2との間に接着剤層が介在されないため、接着剤層が介在される場合と比較して、(ア)アクチュエータ10の全高が小さくなる、(イ)架橋ポリロタキサン成形体1の動きを拘束する接着剤層がないので変位量にロスが生じない、(ウ)静電容量が大きくなる、という利点がある。

[0039] なお、本発明は前記実施例に限定されるものではなく、発明の趣旨から逸脱しない範囲で適宜変更して具体化することができる。

符号の説明

- [0040]
- | | |
|----|----------------|
| 1 | (架橋)ポリロタキサン成形体 |
| 2 | エラストマー成形体 |
| 3 | 剥離紙 |
| 10 | アクチュエータ |
| 11 | PETシート |
| 12 | PETシート |
| 15 | プラズマ噴射ノズル |
| 16 | プラズマガス |
| 17 | 真空加熱プレス機 |
| 21 | 円板電極 |

2 2 円柱電極

2 3 電源装置

3 1 チャック

3 2 チャック

請求の範囲

- [請求項1] 架橋ポリロタキサン成形体の表面とエラストマー成形体の表面とをプラズマ処理し、両被処理表面を合わせて圧着することで両成形体を接合する、ポリロタキサン複合成形体の製造方法。
- [請求項2] 請求項1に記載のポリロタキサン複合成形体の製造方法であって、プラズマ処理のプラズマガスは実質的に酸素を含まない、ポリロタキサン複合成形体の製造方法。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載のポリロタキサン複合成形体の製造方法であって、プラズマ処理された架橋ポリロタキサン成形体の表面は、水接触角が 90° 以下である、ポリロタキサン複合成形体の製造方法。
- [請求項4] 請求項3に記載のポリロタキサン複合成形体の製造方法であって、水接触角が 75° 以下である、ポリロタキサン複合成形体の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載のポリロタキサン複合成形体の製造方法であって、両成形体を圧着と同時に加熱する、ポリロタキサン複合成形体の製造方法。
- [請求項6] 請求項5に記載のポリロタキサン複合成形体の製造方法であって、加熱温度は 50°C 以上である、ポリロタキサン複合成形体の製造方法。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載のポリロタキサン複合成形体の製造方法であって、エラストマー成形体は導電性を有する、ポリロタキサン複合成形体の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載のポリロタキサン複合成形体の製造方法であって、ポリロタキサン複合成形体はアクチュエータ又はセンサである、ポリロタキサン複合成形体の製造方法。
- [請求項9] 架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体とが互いに入り込むことなく且つ接着剤層を介在することなく直接接合され、両成形体の両接合面には富酸素層があり、両成形体の剥離強度が 1 N/m 以上

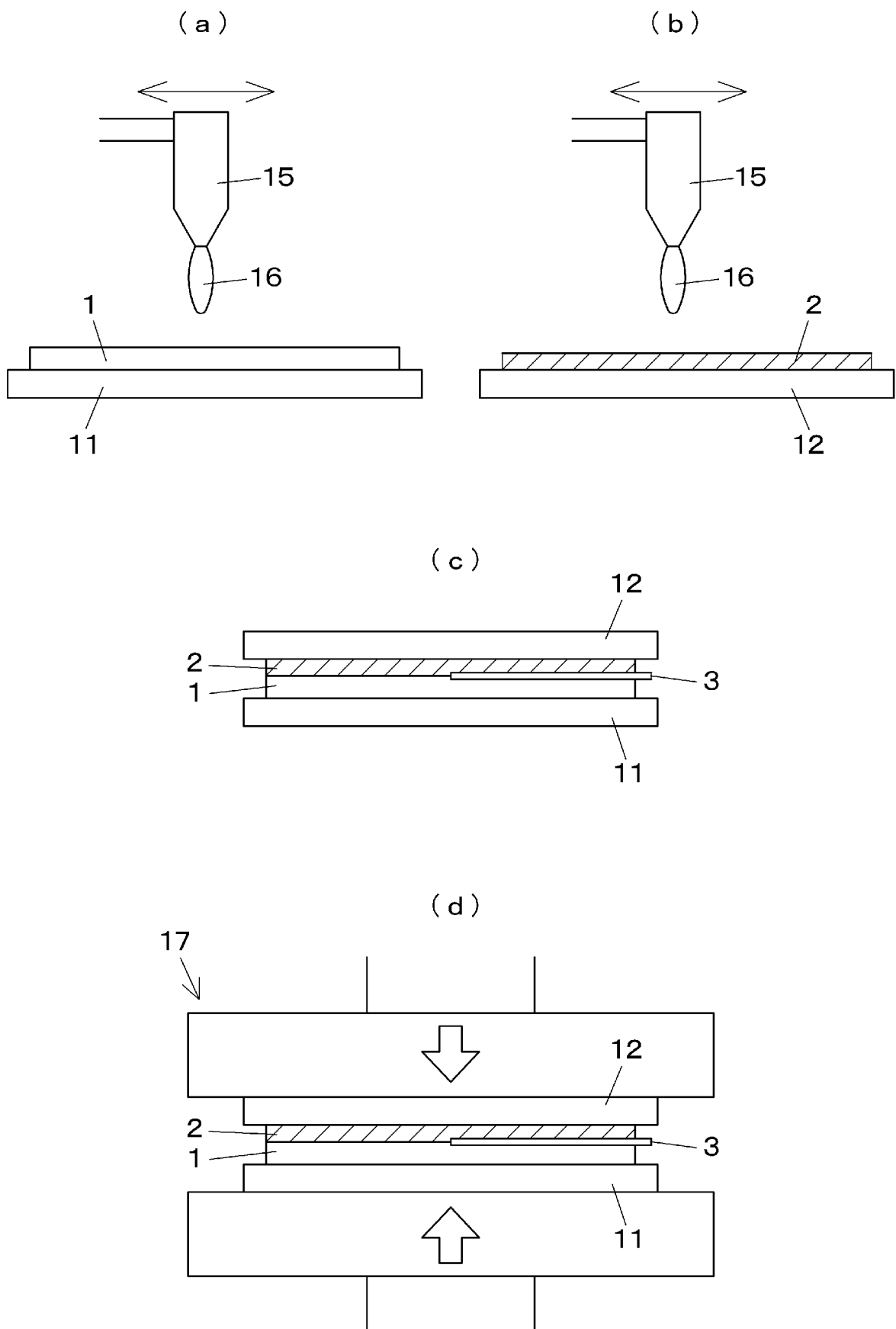
である、ポリロタキサン複合成形体。

[請求項10] 架橋ポリロタキサン成形体とエラストマー成形体とが互いに入り込むことなく且つ接着剤層を介在することなく直接接合され、両成形体の両接合面では架橋ポリロタキサン成形体に修飾された高親和性官能基とエラストマー成形体に修飾された高親和性官能基とが共有結合又は分子間相互作用により結びついている、ポリロタキサン複合成形体。

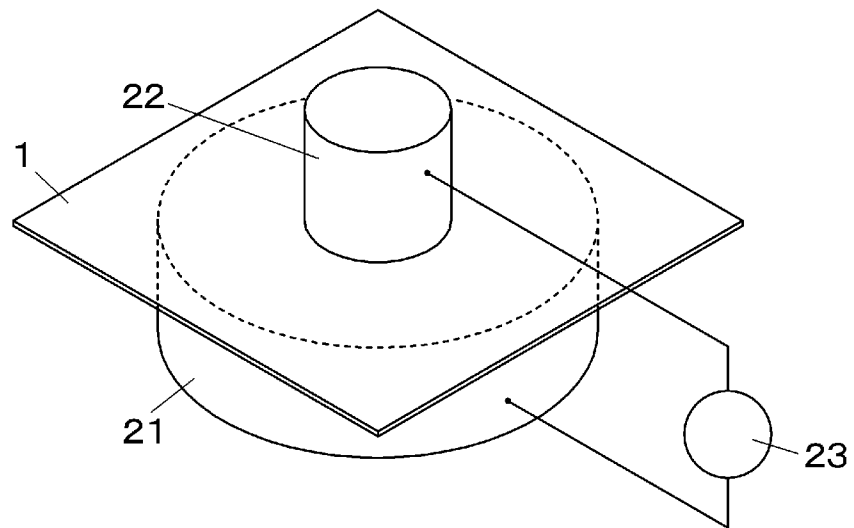
[請求項11] 請求項9又は10に記載のポリロタキサン複合成形体であって、エラストマー成形体は導電性を有する、ポリロタキサン複合成形体。

[請求項12] 請求項9又は10に記載のポリロタキサン複合成形体であって、ポリロタキサン複合成形体はアクチュエータ又はセンサである、ポリロタキサン複合成形体。

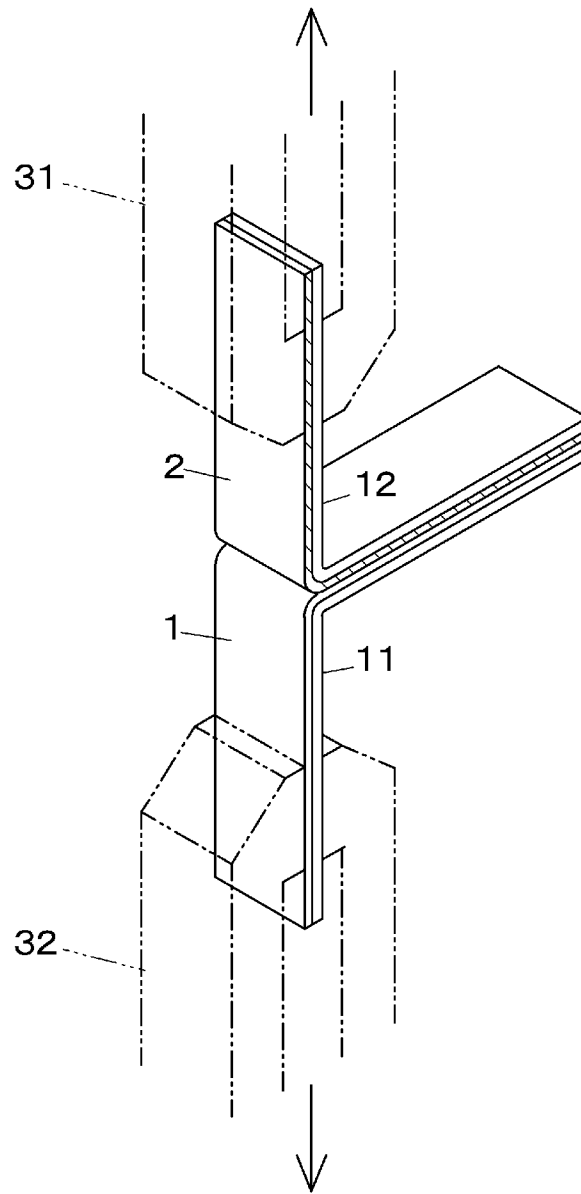
[図1]



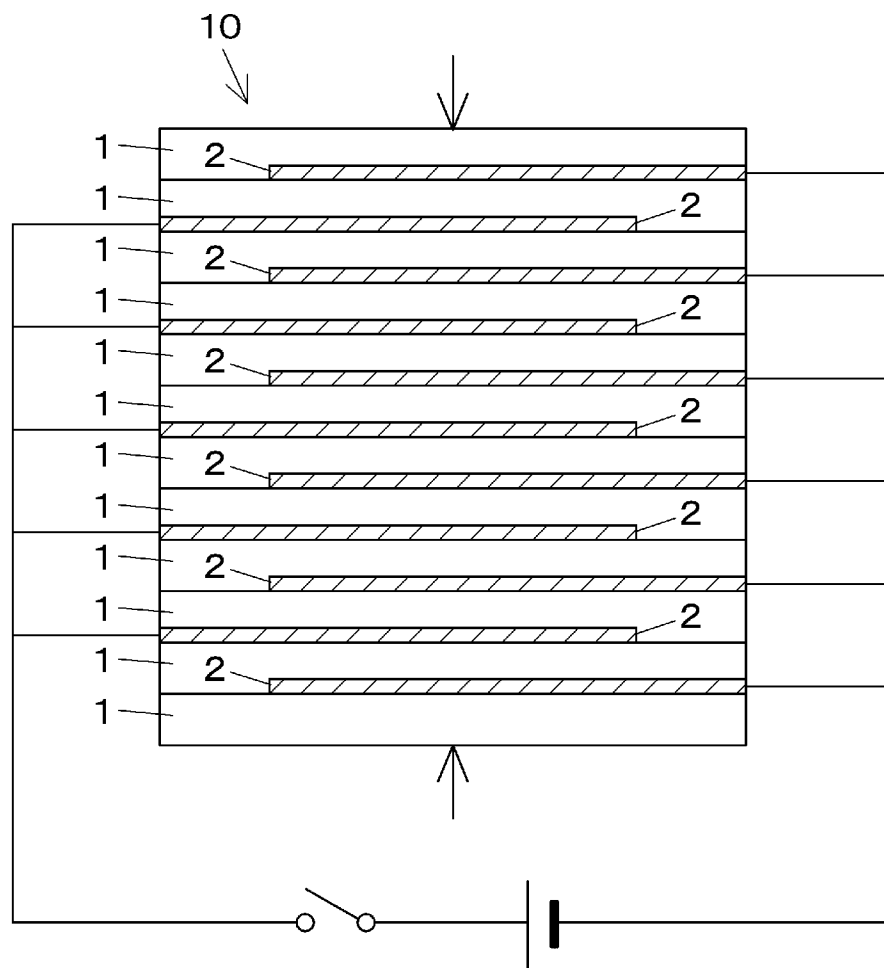
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/040385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B32B27/08 (2006.01) i, B32B37/02 (2006.01) i, C08J7/00 (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)

Int. Cl. B32B27/08, B32B37/02, C08J7/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

JSTPlus/ JST7580 (JDreamIII): rotaxane, plasma, elastomer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/042377 A1 (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 28 March 2013, entire text, in particular, claims, examples (Family: none)	1-12
A	JP 2018-111788 A (OSAKA UNIVERSITY) 19 July 2018, entire text & US 2018/0201814 A1 & DE 102018000202 A & CN 108300340 A	1-12
A	JP 2014-220949 A (BANDO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 20 November 2014, entire text (Family: none)	1-12

☐ 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
02.12.2019

Date of mailing of the international search report
10.12.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/08(2006.01)i, B32B37/02(2006.01)i, C08J7/00(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. B32B27/08, B32B37/02, C08J7/00

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

JSTPlus/ JST7580 (JDreamIII):rotaxane, plasma, elastomer

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	WO 2013/042377 A1 (国立大学法人東京工業大学) 2013.03.28, 文献全体、特に請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2018-111788 A (国立大学法人大阪大学) 2018.07.19, 文献全体 & US 2018/0201814 A1 & DE 102018000202 A & CN 108300340 A	1-12
A	JP 2014-220949 A (バンドー化学株式会社) 2014.11.20, 文献全体 (ファミリーなし)	1-12

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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

02.12.2019

国際調査報告の発送日

10.12.2019

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)

大村 博一

4 S

3973

電話番号 03-3581-1101 内線 3474