

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年8月9日 (09.08.2007)

PCT

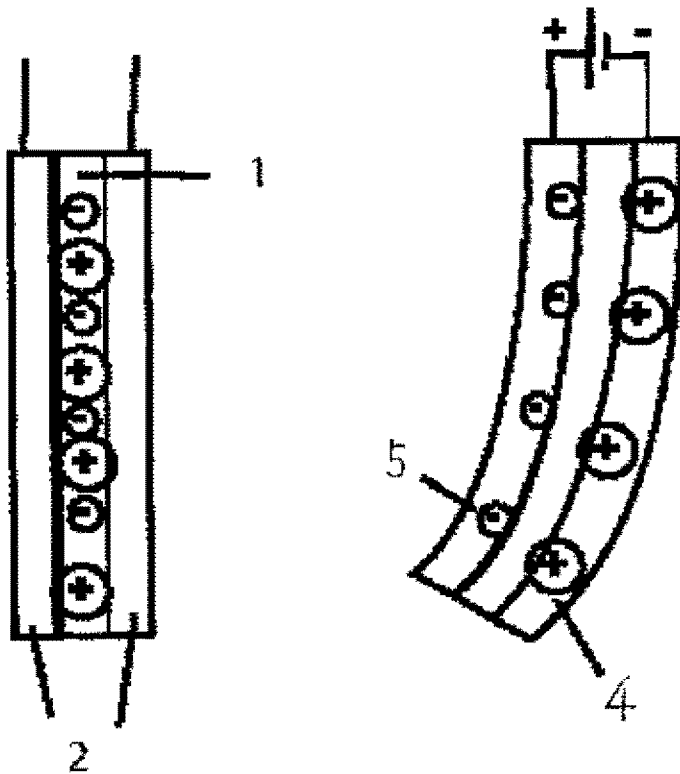
(10) 国際公開番号
WO 2007/088746 A1

- | | | |
|---|---|---|
| (51) 国際特許分類:
H01B 1/06 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) | C08L 27/12 (2006.01)
H02N 11/00 (2006.01)
B81B 3/00 (2006.01) | (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP). |
| (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/050911 | (72) 発明者; および | (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小松 雄三 (KOMATSU, Yuzo) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 平田 景子 (HIRATA, Keiko) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 毛利 晴彦 (MOHRI, Haruhiko) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所 |
| (22) 国際出願日: 2007年1月22日 (22.01.2007) | | |
| (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2006-027555 2006年2月3日 (03.02.2006) JP | | |

[続葉有]

(54) Title: ACTUATOR ELEMENT

(54) 発明の名称: アクチュエータ素子



(57) Abstract: This invention provides an actuator element that can be driven at low voltage, can be operated in air or in vacuo stably in quick response, is large in displacement level and displacement force, has high cyclic durability by virtue of its high mechanical strength including flexibility, is very simple in its manufacturing method, can easily realize a size reduction by virtue of its simple structure, and can be put to practical use in a wide variety of applications. The actuator element comprises an ion-conductive layer for an actuator element characterized by comprising (I) a functional group-containing fluoropolymer and (II) an ionic liquid, the functional group-containing fluoropolymer (I) being a polymer containing on its polymer side chain and/or polymer main chain end a functional group selected from the group consisting of -OH, -COOH, -COOR, -CN, an iodine atom, an epoxy group, and a (meth)acryloyl group. The actuator

element further comprises an electrode layer comprising the functional group-containing fluoropolymer (I), the ionic liquid (II), and an electroconductive nanofiller (III).

(57) 要約: 低電圧で駆動でき、空気中および真空中で安定にかつ速い応答性で作動し、さらに変位置、変位力が大きく、柔軟性も含めて機械的強度が高いため繰り返し耐久性が長く、しかも製造法が極めて簡単であり、かつ簡単な構造のため小型化が容易であり、幅広い用途への実用化を進め得るアクチュエータ素子を提供する。(I)官能基含有含フッ素ポリマー、および(II)イオン性

[続葉有]

WO 2007/088746 A1



内 Osaka (JP). 青山 博一 (AOYAMA, Hirokazu) [JP/JP];
〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン
工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 朝日奈 宗太 (ASAHINA, Sohta); 〒5400012
大阪府大阪市中央区谷町二丁目 2 番 2 2 号 NS ビ
ル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

液体とを含み、該官能基含有含フッ素ポリマー (I) が、ポリマー側鎖および/またはポリマー主鎖末端に -OH、
-COOH、-COOR、-CN、ヨウ素原子、エポキシ基または (メタ) アクリロイル基よりなる群から選ばれ
る官能基を有するポリマーであることを特徴とするアクチュエータ素子用イオン伝導層と、該官能基含有含フッ素
ポリマー (I) とイオン性液体(II)と導電性ナノフィラー (III) とを含む電極層を含むアクチュエータ素子。

明 細 書

アクチュエータ素子

技術分野

[0001] 本発明は、電気化学反応や電気二重層の充放電などの電気化学プロセスを駆動力とする電気化学型アクチュエータ素子に関する。

背景技術

[0002] 医療機器や産業用、およびパーソナルロボット、マイクロマシンなどの分野において小型かつ軽量で柔軟性に富むアクチュエータの必要性が高まっている。

[0003] 小型アクチュエータとしては、静電引力型、圧電型、超音波式、形状記憶合金式、高分子伸縮式のほか、電気化学反応を利用した電子導電性高分子アクチュエータやイオン導電性高分子アクチュエータなどの電気化学型が提案されている。

[0004] これらのうち、小型アクチュエータの用途をより広範なものに拡張させるため、低電圧で駆動し、応答性が速く、柔軟性に富み、小型化および軽量化が容易で、しかも小電力で作動する電気化学型の高分子アクチュエータの開発が行われてきた。これらの中には、ポリピロール、ポリアニリン等の電子導電性ポリマーの電解質中におけるレドックス伸縮を利用したもの（電子導電性高分子アクチュエータ）、また、イオン交換膜と接合電極とからなり、イオン交換膜の含水状態において、イオン交換膜に電位差をかけてイオン交換膜に湾曲、変形を生じさせることにより、アクチュエータとして機能させることのできるもの（イオン導電性高分子アクチュエータ）の大きく分けると2種のもものが知られている。

[0005] これらのなかで、電子導電性高分子アクチュエータは、低電圧駆動で、伸縮率が大きく、発生圧力も大きいなどの利点があるが、応答速度が遅く、最も性能の良いポリピロールの製造法が電解重合のみであること、また、応答がレドックス反応に基づいたイオンのドーピング、脱ドーピングによることから、原理として繰り返し耐久性に問題のあることが指摘されてきた。

[0006] これらの問題を克服するために、カーボンナノチューブをペーパー状に成形した電極に二重層充放電に基づく界面応力変化による伸縮現象を利用したアクチュエータ

が提案された(サイエンス(Science), 第284巻, 1999年, p. 1340参照)。このアクチュエータは、応答速度が速く、二重層充放電に基づく原理から寿命も長い。また、発生圧も大きいことが分かっている。ただ伸縮率が小さく、製造法においても、長時間に渡るろ過という極めて煩雑な操作を必要とする。加えて、このアクチュエータは、機械的強度も脆弱であり、作動条件も電解質溶液中に限られている。

[0007] 一方、従来の電子導電性高分子アクチュエータ、あるいはイオン導電性高分子アクチュエータは、いずれも、その動作のために電解質が必要なことから、主に電解質水溶液中で使用されてきた。イオン導電性高分子アクチュエータは、イオン交換樹脂が水で膨潤した状態でないと十分なイオン伝導性を示さないため、基本的には水中で使用する。空中でこのアクチュエータを使用するためには、水の蒸発を防ぐ必要がある。そのため、樹脂コーティングの方法が報告されているが、この方法では、完全にコーティングするのが困難なこと、また、電極反応によるわずかな気体発生によってもコーティングが破れること、さらに、コーティング自身が変形応答の抵抗となることから、実用化されていない。また、水の代わりに、プロピレンカーボネートなどの高沸点有機溶媒なども使用されているが、これについても同様の問題があり、しかも、水ほどイオン導電性が大きくなく、応答性が劣る点でも問題がある。

[0008] かくして、従来型のアクチュエータは、主に電解質溶液中という限られた環境でのみ駆動するため、用途が極めて限られていた。従って、空中で駆動するアクチュエータ素子の開発は、小型アクチュエータの幅広い用途への実用化のために不可欠である。

[0009] アクチュエータの空中作動への適用の目的で、イオン交換樹脂の両側に電子導電性高分子を貼付けた例、あるいはプロピレンカーボネートなどの高沸点有機溶媒を含んだゲル膜に導電性高分子を貼付け、両側の電極の伸縮を利用してアクチュエータの素子として利用した例がある。これらの例も、イオン導電性高分子アクチュエータの場合と同様、溶媒の乾燥の問題、イオン導電性の低さの問題があり、本質的な解決となっていない。

[0010] これらの問題を解決するために、最近、イオン性液体(ionic liquid)として知られており、常温溶融塩または単に溶融塩などとも称される、常温(室温)を含む幅広い温

度域で熔融状態を呈する塩を用いた応用研究が進められている。イオン性液体は、蒸気圧が無視できるため、揮発による溶媒の乾燥を防ぐことが可能である。

[0011] 電子導電性高分子アクチュエータの空中作動への適用の目的で、イオン性液体中における導電性ポリマーの伸縮現象の研究(サイエンス(Science), 第297巻, 2002年, p. 983参照)、およびポリピロールとイオン性液体のポリフッ化ビニリデンの複合体を用いた、全固体素子の研究(エレクトロチミカ アクタ(Electrochimica Acta), 第48巻, 2003年, p. 2355参照)がある。しかしながら、これらの研究においても、前述した、導電性ポリマーに起因する原理的な問題、すなわち、応答性の遅さ、製造法、寿命の問題は解決されていない。

[0012] これらの未解決の課題を克服するべく、特開2005-176428号公報では、カーボンナノチューブとイオン性液体とのゲルを導電性と伸縮性のある活性層として用い、またイオン性液体とフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体やポリフッ化ビニリデン、パーフルオロスルホン酸(ナフィオン。デュポン社の商標)などの含フッ素ポリマーを含む層を伝導層とすることにより、空气中または真空中でも作動可能なアクチュエータ素子が提案されている。

[0013] しかし、アクチュエータ素子の繰り返し耐久性を高めるためには、さらに電気化学的な安定性を向上させる必要があり、また機械的強度を向上させる必要があり、さらに伸縮率、発生力の大きい樹脂が要求される。

発明の開示

[0014] 本発明は、低電圧で駆動でき、空气中および真空中で安定にかつ速い応答性で作動し、柔軟性も含めて機械的強度が高く、繰り返し耐久性が長く、しかも製造法が極めて簡単であり、かつ簡単な構造のため小型化が容易であり、幅広い用途への実用化を進め得るアクチュエータ素子を提供することにある。

[0015] すなわち本発明は、(I)官能基含有含フッ素ポリマー、および(II)イオン性液体とを含み、該官能基含有含フッ素ポリマー(I)が、ポリマー側鎖および/またはポリマー主鎖末端に-OH、-COOH、-COOR、-CN、ヨウ素原子、エポキシ基または(メタ)アクリロイル基よりなる群から選ばれる官能基を有するポリマーであることを特徴とするアクチュエータ素子用イオン伝導層に関する。

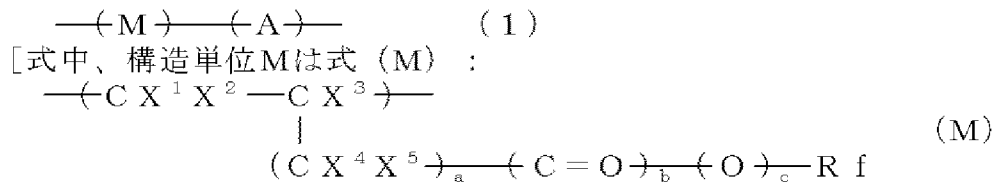
[0016] また本発明は、(I)官能基含有含フッ素ポリマー、(II)イオン性液体および(III)導電性ナノファイラーとを含み、該官能基含有含フッ素ポリマー(I)が、ポリマー側鎖および/またはポリマー主鎖末端に-OH、-COOH、-COOR、-CN、ヨウ素原子、エポキシ基または(メタ)アクリロイル基よりなる群から選ばれる官能基を有するポリマーであることを特徴とするアクチュエータ素子用電極層に関する。

[0017] さらに本発明は、前記本発明のイオン伝導層の表面に、前記本発明の電極層が相互に絶縁状態で少なくとも2個形成され、該電極層に電位差を与えることにより湾曲および変形を生じさせ得る3層構造のアクチュエータ素子、および前記本発明のイオン伝導層の表面に、前記本発明の電極層が相互に絶縁状態で少なくとも2個形成され、該電極層の表面に導電層が形成され、該導電層に電位差を与えることにより湾曲および変形を生じさせ得る5層構造のアクチュエータ素子にも関する。

[0018] さらにまた、前記官能基含有含フッ素ポリマー(I)とイオン性液体(II)とを含むアクチュエータ素子用イオン伝導層の形成用組成物、および前記官能基含有含フッ素ポリマー(I)とイオン性液体(II)と導電性ナノファイラー(III)とを含むアクチュエータ素子用電極層の形成用組成物にも関する。

[0019] 前記特定の官能基含有含フッ素ポリマー(I)としては、たとえば式(1)：

[0020] [化1]



(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、HまたはF; X^3 はH、F、 CH_3 または CF_3 ; X^4 および X^5 は同じかまたは異なり、H、Fまたは CF_3 ; Rfは官能基Y(Yは同じかまたは異なりいずれも-OH、-COOH、-COOR、-CN、ヨウ素原子、エポキシ基または(メタ)アクリロイル基)を1~5個有し、官能基に含まれる炭素数を除く炭素数が1~50の含フッ素アルキル基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基;aは0~10の整数;bおよびcは同じかまたは異なり、0または1)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、構造単位Aは該式(M)で示される

構造単位を与える含フッ素エチレン性単量体と共重合可能な単量体に由来する構造単位である]で示され、構造単位Mを0.1~100モル%および構造単位Aを0~99.9モル%含む官能基含有含フッ素ポリマー(Ia)が好ましくあげられる。

[0021] かかるアクチュエータ素子は、前記官能基含有含フッ素ポリマー(I)とイオン性液体(II)と導電性ナノファイバー(III)との組成物、および官能基含有含フッ素ポリマー(I)とイオン性液体(II)との組成物を、展延、塗布、印刷、押し出し、または射出により積層することにより、電極層およびイオン伝導層を形成することにより製造できる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明のアクチュエータ素子(3層構造)の一例の構成の概略断面図である。

[図2]本発明のアクチュエータ素子(5層構造)の一例の構成の概略断面図である。

[図3]本発明のアクチュエータ素子の作動原理を示す図である。

[図4]本発明のアクチュエータ素子の他の例の概略図である。

[図5]本発明のアクチュエータ素子の他の例の概略図である。

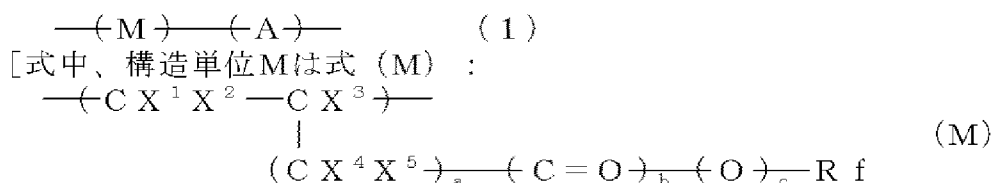
[図6]本発明の実施例で使用した変位測定装置の概略説明図である。

発明を実施するための最良の形態

[0023] まず最初に、本発明において共通して使用する特定の官能基を含有する含フッ素ポリマー(I)およびイオン性液体(II)について説明する。

[0024] 本発明で使用可能な特定の官能基含有含フッ素ポリマー(I)の第1は、式(1)：

[0025] [化2]

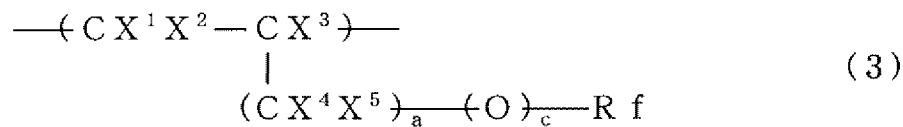


(式中、X¹およびX²は同じかまたは異なり、HまたはF;X³はH、F、CH₃またはCF₃;X⁴およびX⁵は同じかまたは異なり、H、FまたはCF₃;Rfは官能基Y(Yは同じかまたは異なりいずれも-OH、-COOH、-COOR、-CN、ヨウ素原子、エポキシ基または(メタ)アクリロイル基)を1~5個有し、官能基に含まれる炭素数を除く炭素数が1~50の含フッ素アルキル基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素ア

ルキル基; aは0~10の整数; bおよびcは同じかまたは異なり、0または1)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、構造単位Aは該式(M)で示される構造単位を与える含フッ素エチレン性単量体と共重合可能な単量体に由来する構造単位である]で示され、構造単位Mを0.1~100モル%および構造単位Aを0~99.9モル%含む官能基含有含フッ素ポリマーである。このように官能基含有含フッ素ポリマー(Ia)には、パーフルオロスルホン酸ポリマーは含まれない。

[0026] 本発明において、式(1)の官能基含有含フッ素ポリマー(Ia)における構造単位Mは、なかでも式(3)で示される構造単位M1:

[0027] [化3]



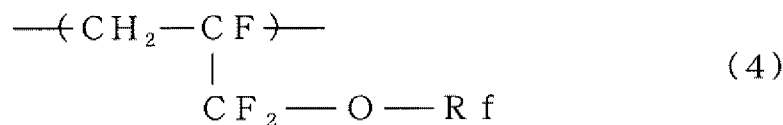
(式中、X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、Rf、aおよびcは前記と同じ)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位が好ましい。

[0028] この構造単位M1を含む共重合体は、官能基含有含フッ素ポリマー(Ia)のイオン性液体への相溶性を上げることで、イオン伝導性を向上させ、応答速度、駆動幅を上げるだけでなく、弾性率の制御や密着性などの性能を付与させるのに、好ましいものである。

[0029] この構造単位M1を含む重合体は、特に共重合体に限らず、構造単位M1のみからなるホモポリマーにおいても好ましいものである。

[0030] さらに構造単位M1のより好ましい具体例は式(4)で示される構造単位M2:

[0031] [化4]



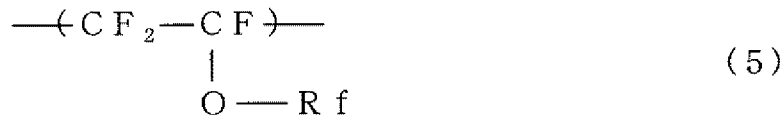
(式中、Rfは前記と同じ)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位である。

[0032] この構造単位M2は特定の官能基を少なくとも1個有する含フッ素アシルエーテル

由来の構造単位であり、イオン性液体の相溶性を上げるだけでなく、重合性が良好であり、特にホモ重合性および他の含フッ素エチレン系単量体との共重合性が良好であるため好ましい。

[0033] また、構造単位M1の別の好ましい具体例は式(5)で示される構造単位M3:

[0034] [化5]



(式中、Rfは前記と同じ)で示される含フッ素エチレン性単量体由来の構造単位である。

[0035] この構造単位M3は特定の官能基を少なくとも1個有する含フッ素ビニルエーテル由来の構造単位であり、イオン性液体の相溶性を上げることができ、また他の含フッ素エチレン系単量体との共重合性が良好である点で好ましい。

[0036] 本発明で使用する式(1)の官能基含有含フッ素ポリマー(Ia)において構造単位M、M1、M2およびM3に含まれるRfは、前記のとおり、特定の官能基Yを1~5個有し、該官能基中の炭素を除く炭素数1~50の含フッ素アルキル基または該官能基中の炭素を除く炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基である。

[0037] このRf中の官能基Yは、-OH、-COOH、-COOR、-CN、ヨウ素原子、エポキシ基または(メタ)アクリロイル基であり、複数含有している場合は同じでも異なってもよい。

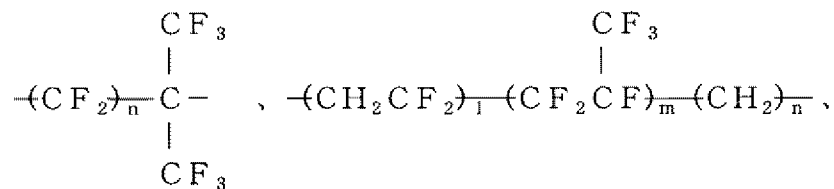
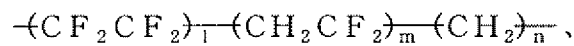
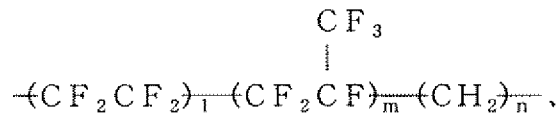
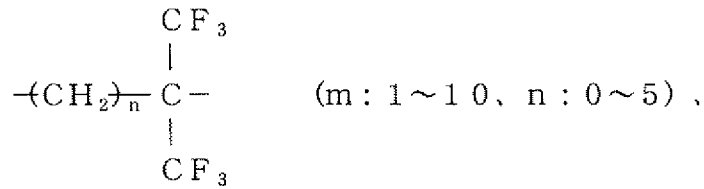
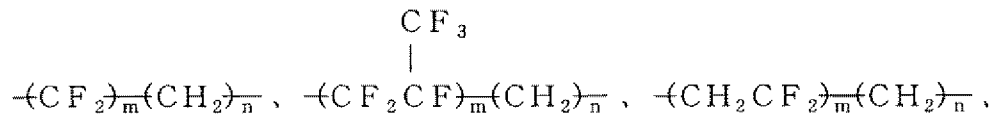
[0038] また、官能基Yを除いたRfは、炭素数1~49の含フッ素アルキレン基または炭素数2~99のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基であり、含まれる炭素原子にフッ素原子が結合していればよく、一般に、炭素原子にフッ素原子と水素原子もしくは塩素原子が結合した含フッ素アルキレン基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基である。

[0039] 官能基Yを除くRf基の炭素数は大きすぎると、含フッ素アルキレン基の場合は官能基含有含フッ素ポリマー(Ia)のイオン性液体への溶解性が低下することがあり、好ましくない。含フッ素アルキレン基の炭素数は、好ましくは1~20、より好ましくは1~10

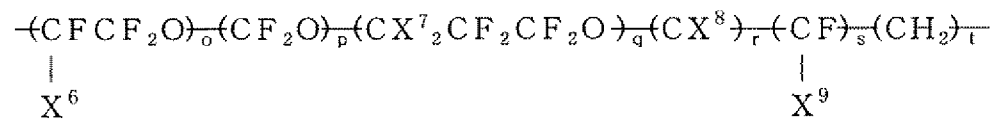
である。エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基の炭素数は好ましくは2~30、より好ましくは2~20である。

[0040] 官能基Yを除くRf基の好ましい具体例としては、

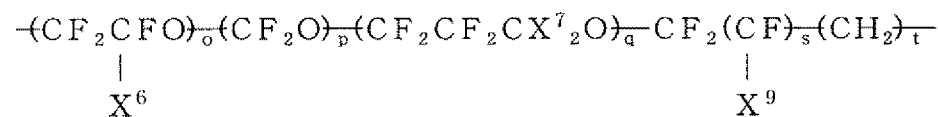
[0041] [化6]



(l: 1~10, m: 1~10, n: 0~5)



または



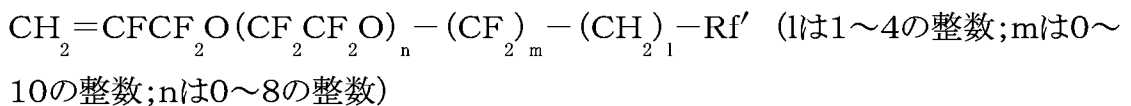
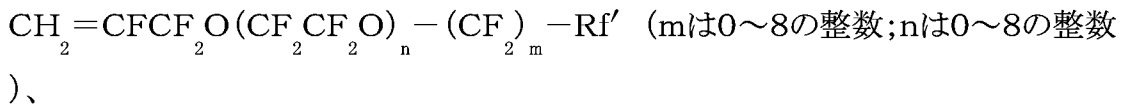
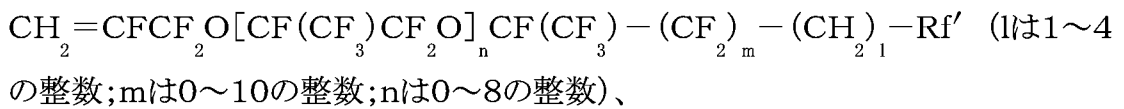
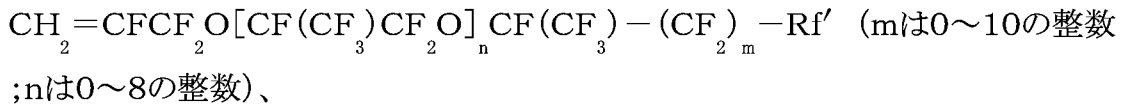
(X⁶、X⁹はFまたはCF₃; X⁷、X⁸はHまたはF;

o+p+qは1~30; rは0または1; s、tは0または1)

などがあげられる。

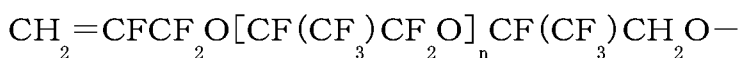
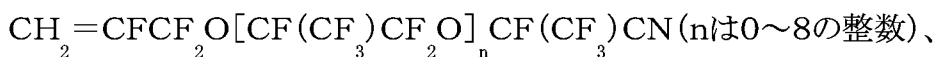
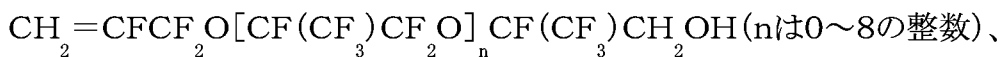
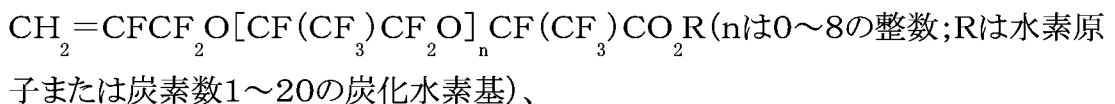
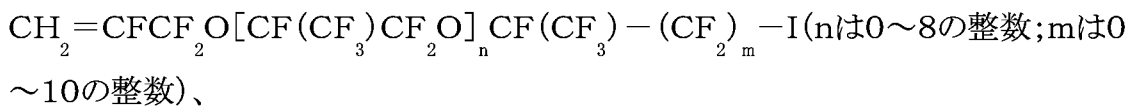
[0042] 前述のとおり、本発明で用いる官能基含有含フッ素ポリマー (Ia) を構成する構造単位 M は構造単位 M1 が好ましく、構造単位 M1 はさらに構造単位 M2 および構造単位 M3 が好ましい。そこで、つぎに構造単位 M2 および M3 の具体例について述べる。

[0043] 構造単位 M2 を与える単量体として好ましい具体例としては、特定の官能基含有部分を Rf' で示すと

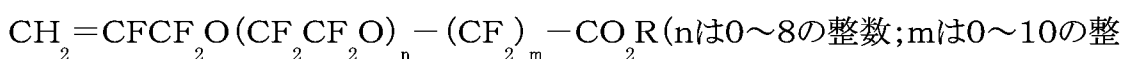
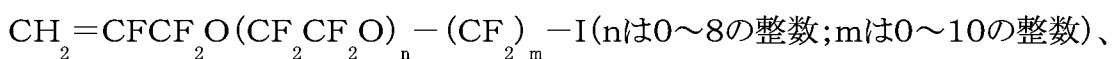
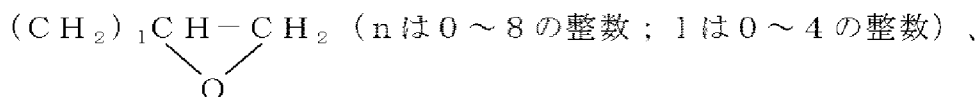


などがあげられる。

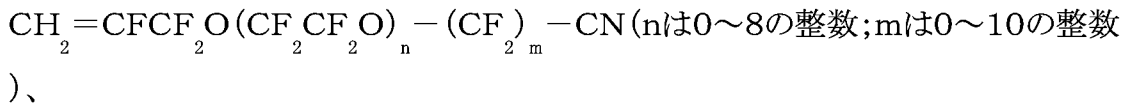
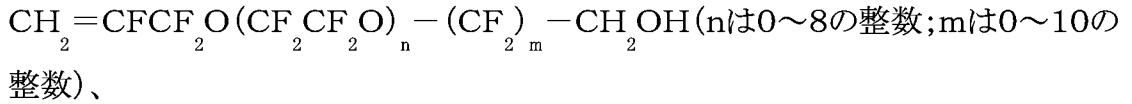
[0044] より具体的には、



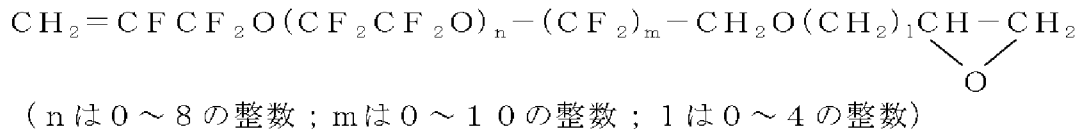
[0045] [化7]



数;Rは水素原子または炭素数1~20の炭化水素基)、

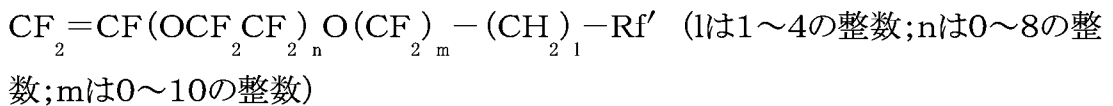
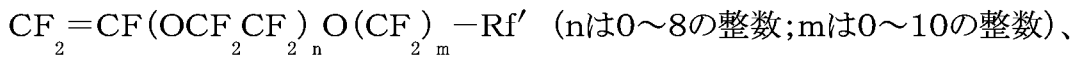
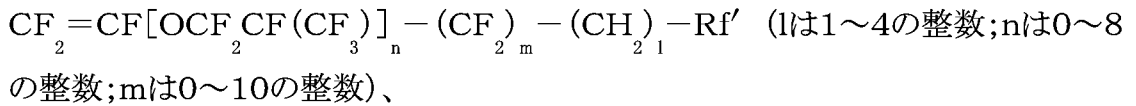
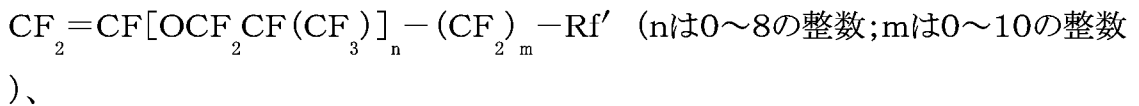


[0046] [化8]



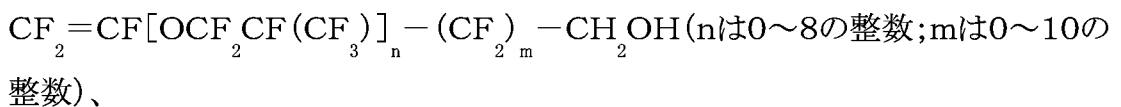
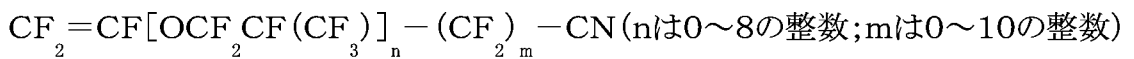
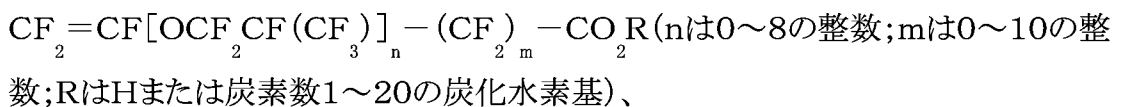
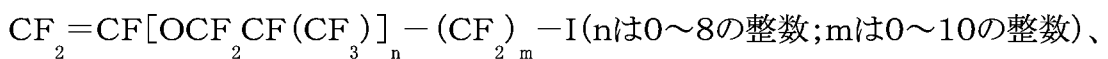
などがあげられる。

[0047] 構造単位M3を与える単量体として好ましい具体例としては、特定の官能基含有部分をRf' で示すと、

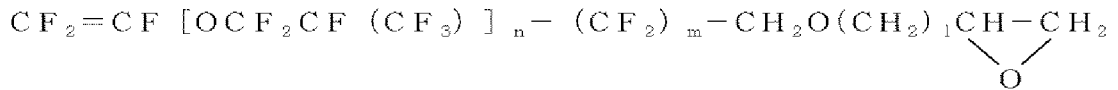


などがあげられる。

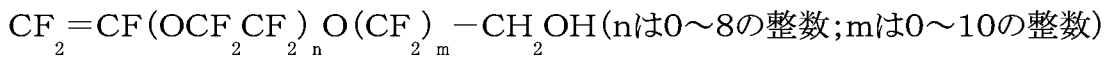
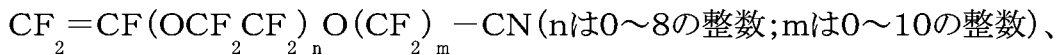
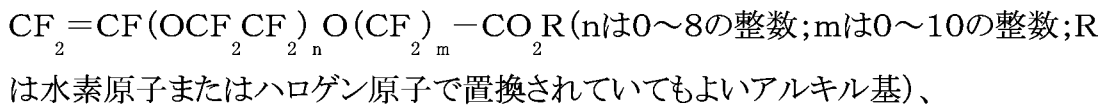
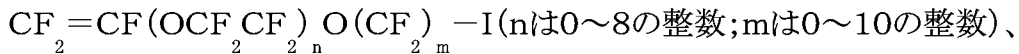
[0048] より具体的には、



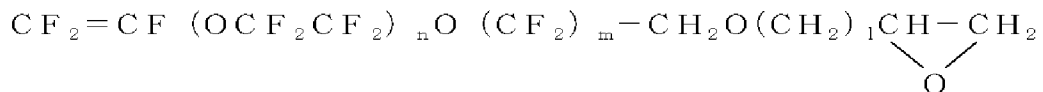
[0049] [化9]



(nは0～8の整数；mは0～10の整数；1は0～4の整数)、



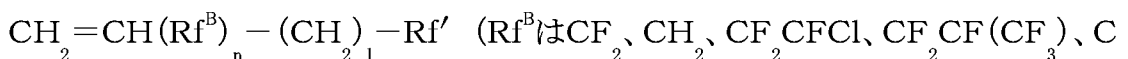
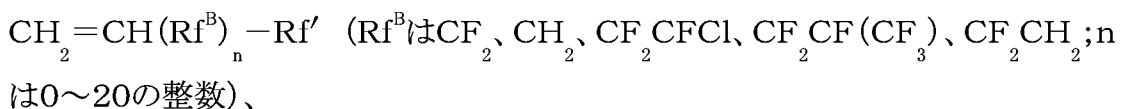
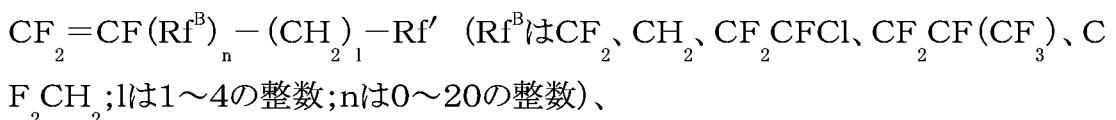
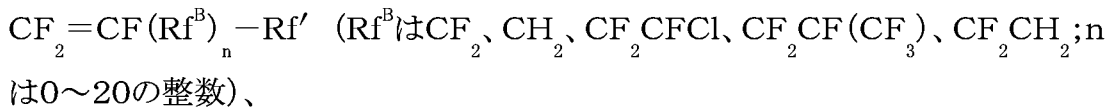
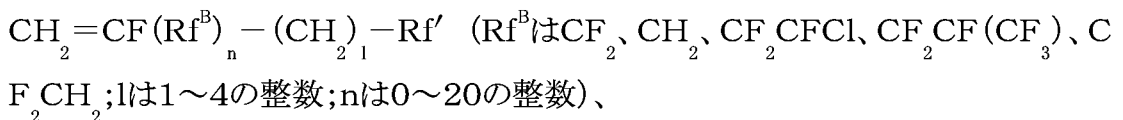
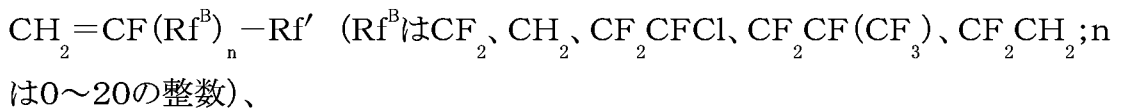
[0050] [化10]



(nは0～8の整数；mは0～10の整数；1は0～4の整数)

などがあげられる。

[0051] これらの構造単位M2およびM3以外に、官能基含有フッ素ポリマー(I)の構造単位Mを構成する単量体の好ましい具体例としては、たとえば特定の官能基含有部分をRf'で示すと、



$F_2 CH_2$; l は1~4の整数; n は0~20の整数)、

$CH_2 = CF(CF_2)_n O[CF(CF_3)_2(CF_2)_m(CF_3) - (CF_2)_p - Rf'$ (n は0~10の整数; m は0~8の整数; p は0~10の整数)、

$CH_2 = CF(CF_2)_n O[CF(CF_3)_2(CF_2)_m(CF_3) - (CF_2)_p - (CH_2)_l - Rf'$ (l は1~4の整数; n は0~10の整数; m は0~8の整数; p は0~10の整数)、

$CF_2 = CF(CF_2)_n O[CF(CF_3)_2(CF_2)_m(CF_3) - (CF_2)_p - Rf'$ (n は0~10の整数; m は0~8の整数; p は0~10の整数)、

$CF_2 = CF(CF_2)_n O[CF(CF_3)_2(CF_2)_m(CF_3) - (CF_2)_p - (CH_2)_l - Rf'$ (l は1~4の整数; n は0~10の整数; m は0~8の整数; p は0~10の整数)、

$CH_2 = CH(CF_2)_n O[CF(CF_3)_2(CF_2)_m(CF_3) - (CF_2)_p - Rf'$ (n は0~10の整数; m は0~8の整数; p は0~10の整数)、

$CH_2 = CH(CF_2)_n O[CF(CF_3)_2(CF_2)_m(CF_3) - (CF_2)_p - (CH_2)_l - Rf'$ (l は1~4の整数; n は0~10の整数; m は0~8の整数; p は0~10の整数)、

$CH_2 = CF(CF_2)_n (CF_2)_2(CF_2)_m(CF_2)_p - Rf'$ (n は0~10の整数; m は0~8の整数; p は0~10の整数)、

$CH_2 = CF(CF_2)_n (CF_2)_2(CF_2)_m(CF_2)_p - (CH_2)_l - Rf'$ (l は1~4の整数; n は0~10の整数; m は0~8の整数; p は0~10の整数)、

$CF_2 = CF(CF_2)_n (CF_2)_2(CF_2)_m(CF_2)_p - Rf'$ (n は0~10の整数; m は0~8の整数; p は0~10の整数)、

$CF_2 = CF(CF_2)_n (CF_2)_2(CF_2)_m(CF_2)_p - (CH_2)_l - Rf'$ (l は1~4の整数; n は0~10の整数; m は0~8の整数; p は0~10の整数)、

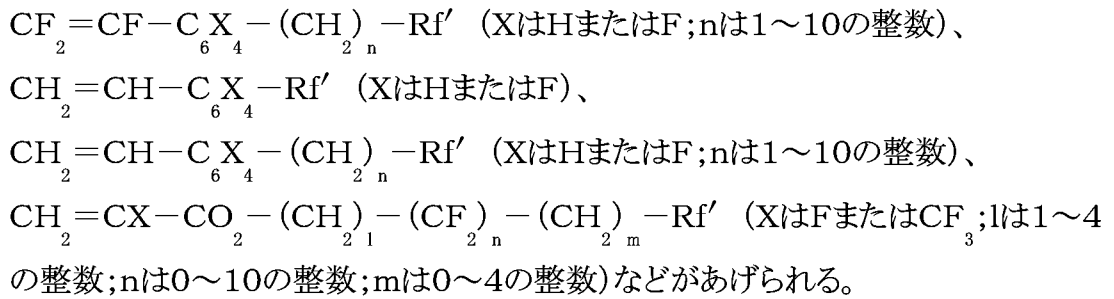
$CH_2 = CH(CF_2)_n (CF_2)_2(CF_2)_m(CF_2)_p - Rf'$ (n は0~10の整数; m は0~8の整数; p は0~10の整数)、

$CH_2 = CH(CF_2)_n (CF_2)_2(CF_2)_m(CF_2)_p - (CH_2)_l - Rf'$ (l は1~4の整数; n は0~10の整数; m は0~8の整数; p は0~10の整数)、

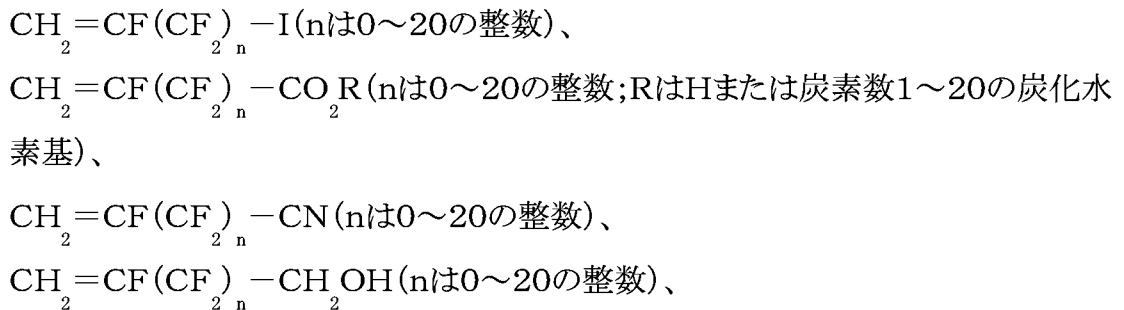
$CH_2 = CF - C_6 X_4 - Rf'$ (X はHまたはF)、

$CH_2 = CF - C_6 X_4 - (CH_2)_n - Rf'$ (X はHまたはF; n は1~10の整数)、

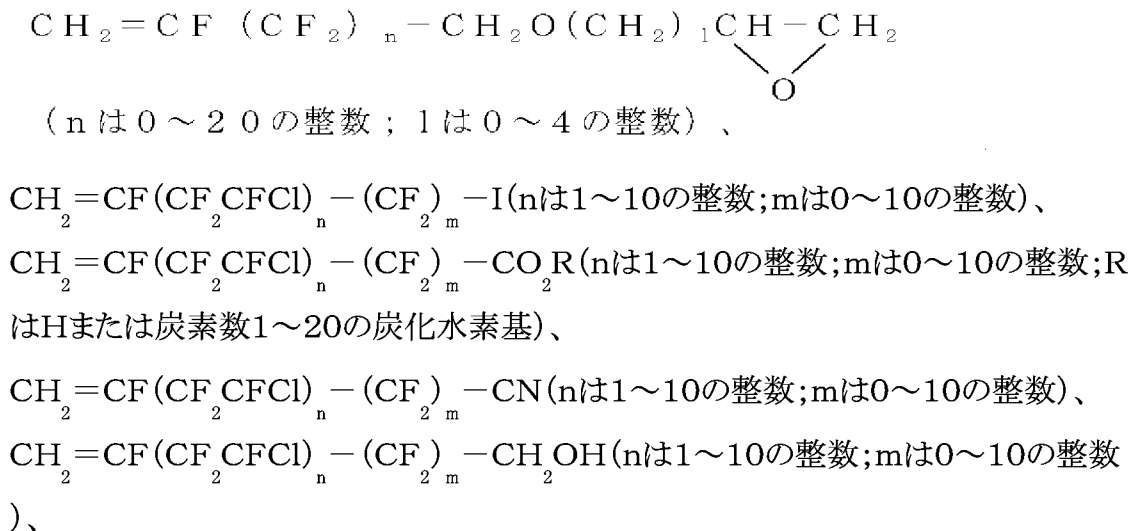
$CF_2 = CF - C_6 X_4 - Rf'$ (X はHまたはF)、



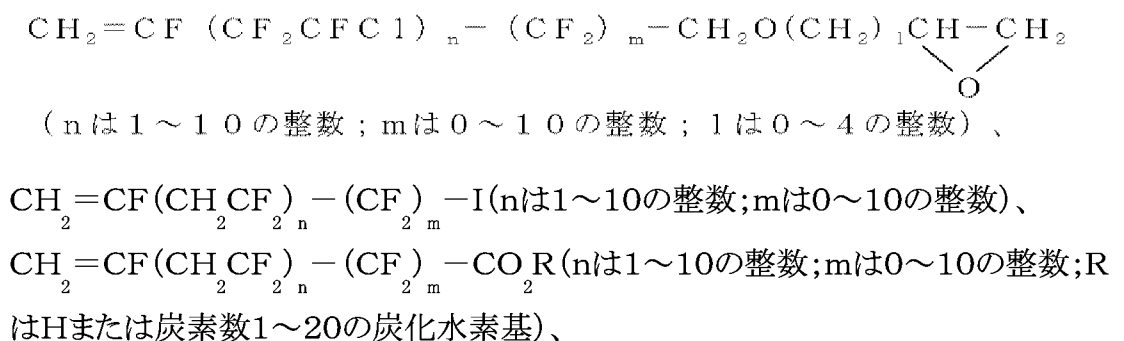
[0052] より具体的には、

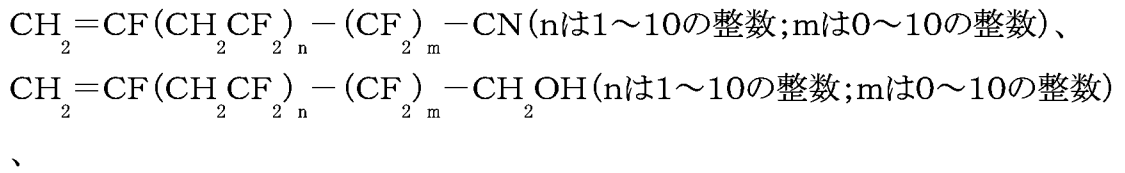


[0053] [化11]

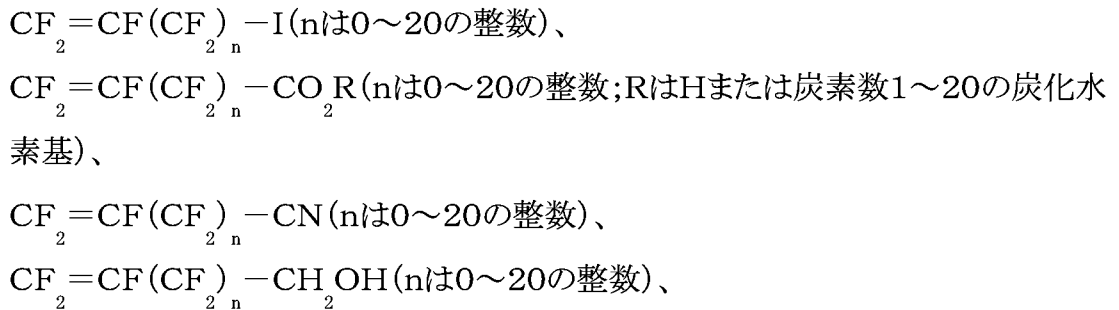
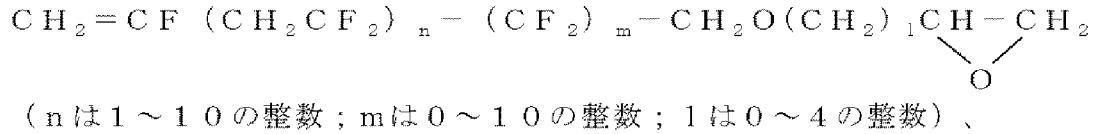


[0054] [化12]

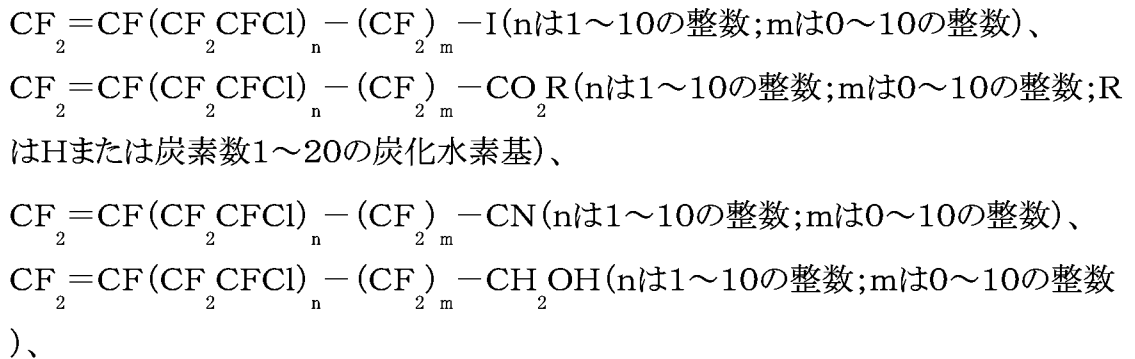
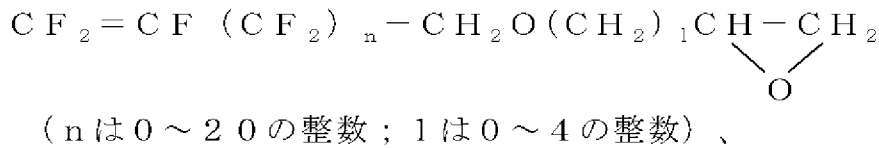




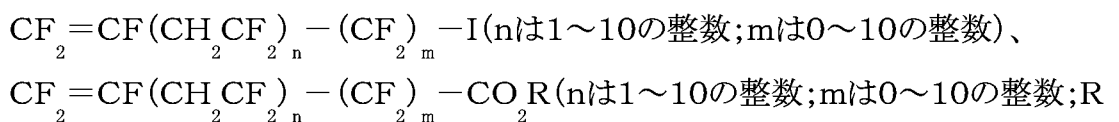
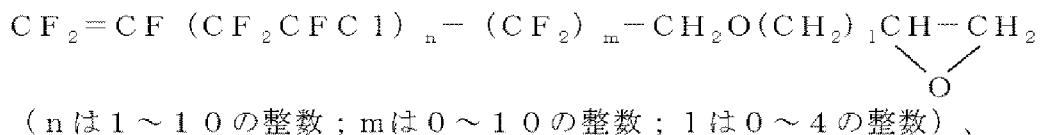
[0055] [化13]



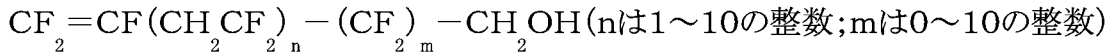
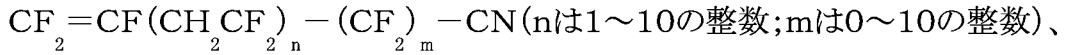
[0056] [化14]



[0057] [化15]

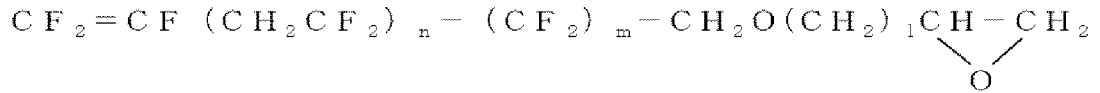


はHまたは炭素数1~20の炭化水素基)、

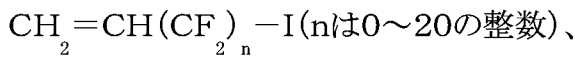


、

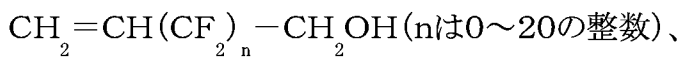
[0058] [化16]



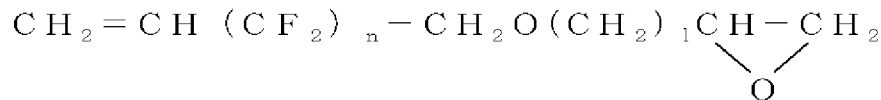
(nは1~10の整数;mは0~10の整数;lは0~4の整数)、



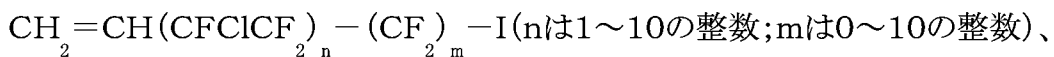
$CH_2=CH(CF_2)_n-CO_2R$ (nは0~20の整数;RはHまたは炭素数1~20の炭化水素基)、



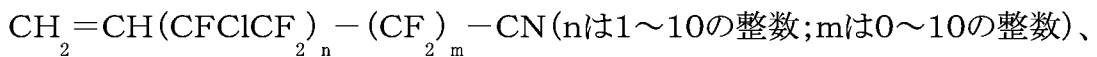
[0059] [化17]



(nは0~20の整数;lは0~4の整数)、

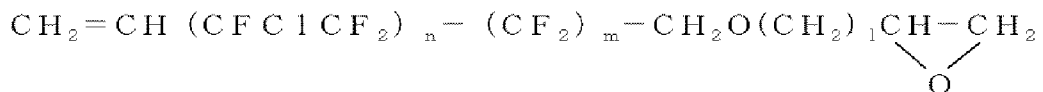


$CH_2=CH(CFCICF_2)_n-(CF_2)_m-CO_2R$ (nは1~10の整数;mは0~10の整数;RはHまたは炭素数1~20の炭化水素基)、

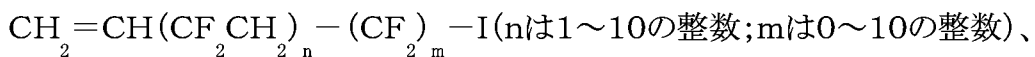


$CH_2=CH(CFCICF_2)_n-(CF_2)_m-CH_2OH$ (nは1~10の整数;mは0~10の整数)、

[0060] [化18]



(nは1~10の整数;mは0~10の整数;lは0~4の整数)、



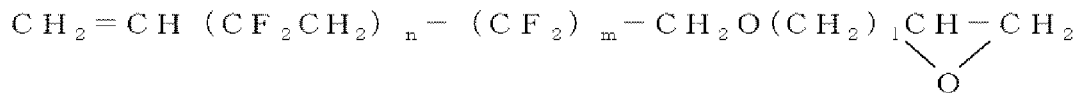
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2\text{CH}_2)_n - (\text{CF}_2)_m - \text{CO}_2\text{R}$ (nは1~10の整数; mは0~10の整数; RはHまたは炭素数1~20の炭化水素基)、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2\text{CH}_2)_n - (\text{CF}_2)_m - \text{CN}$ (nは1~10の整数; mは0~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2\text{CH}_2)_n - (\text{CF}_2)_m - \text{CH}_2\text{OH}$ (nは1~10の整数; mは0~10の整数)

、

[0061] [化19]



(nは1~10の整数; mは0~10の整数; 1は0~4の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CF}-\text{C}_6\text{X}_4-\text{I}$ (XはHまたはF)、

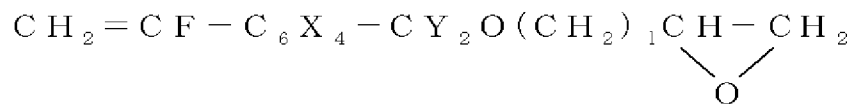
$\text{CH}_2 = \text{CF}-\text{C}_6\text{X}_4-\text{CO}_2\text{R}$ (XはHまたはF; Rは水素原子または炭素数1~20の炭化水素基)、

$\text{CH}_2 = \text{CF}-\text{C}_6\text{X}_4-\text{CN}$ (XはHまたはF)、

$\text{CH}_2 = \text{CF}-\text{C}_6\text{X}_4-\text{OH}$ (XはHまたはF)、

$\text{CH}_2 = \text{CF}-\text{C}_6\text{X}_4-\text{CY}_2\text{OH}$ (XはHまたはF; YはHまたは CF_3)、

[0062] [化20]



(XはHまたはF; YはHまたは CF_3 ; 1は0~8の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{C}_6\text{X}_5$ (XはHまたはF)、

$\text{CH}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{C}_6\text{X}_4-\text{I}$ (XはHまたはF)、

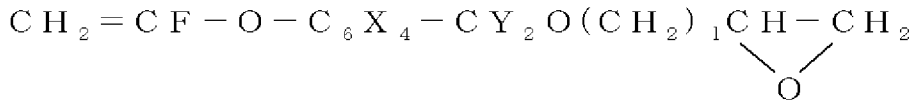
$\text{CH}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{C}_6\text{X}_4-\text{CO}_2\text{R}$ (XはHまたはF; Rは水素原子または炭素数1~20の炭化水素基)、

$\text{CH}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{C}_6\text{X}_4-\text{CN}$ (XはHまたはF)、

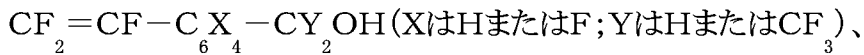
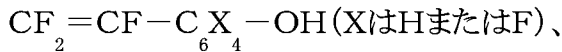
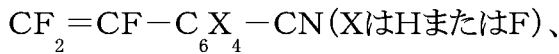
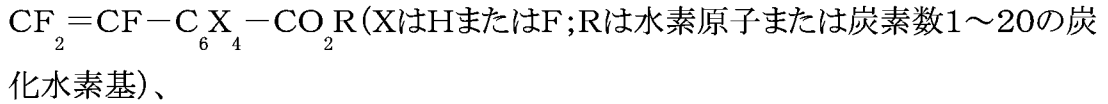
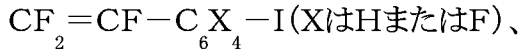
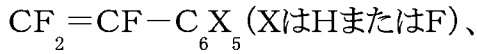
$\text{CH}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{C}_6\text{X}_4-\text{OH}$ (XはHまたはF)、

$\text{CH}_2 = \text{CF}-\text{O}-\text{C}_6\text{X}_4-\text{CY}_2\text{OH}$ (XはHまたはF; YはHまたは CF_3)、

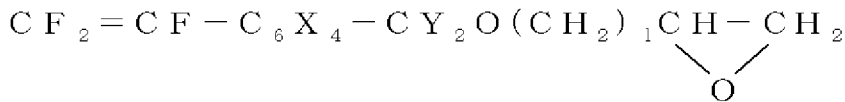
[0063] [化21]



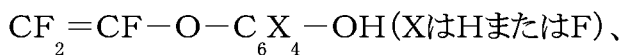
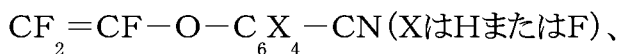
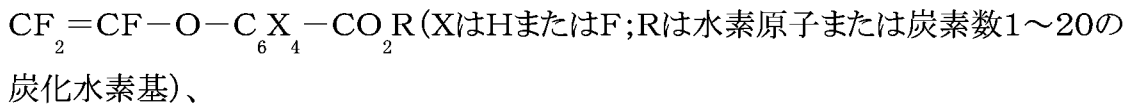
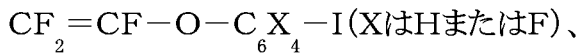
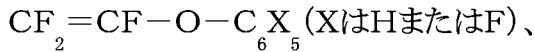
(XはHまたはF ; YはHまたはCF₃ ; 1は0～8の整数) 、



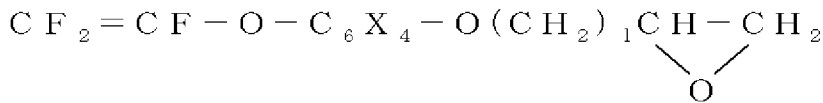
[0064] [化22]



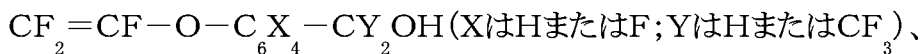
(XはHまたはF ; YはHまたはCF₃ ; 1は0～8の整数) 、



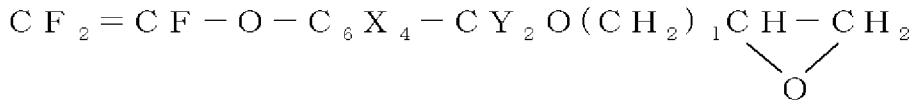
[0065] [化23]



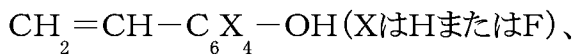
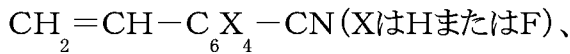
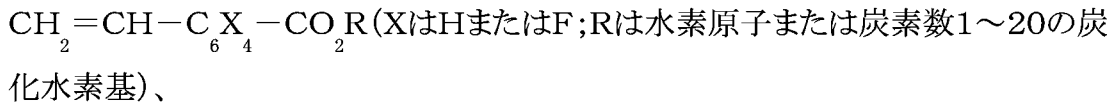
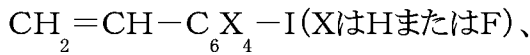
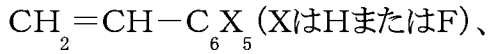
(XはHまたはF ; 1は0～8の整数) 、



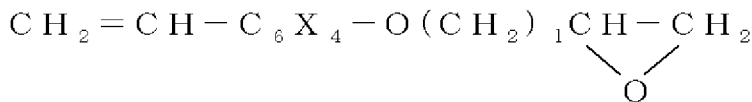
[0066] [化24]



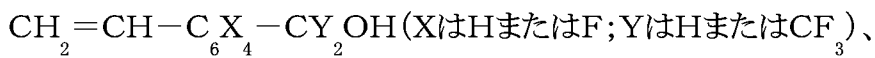
(XはHまたはF ; YはHまたはCF₃ ; 1は0～8の整数) 、



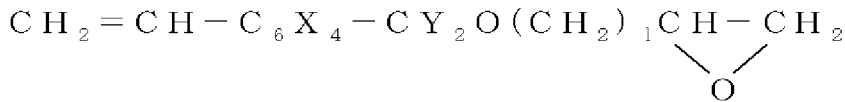
[0067] [化25]



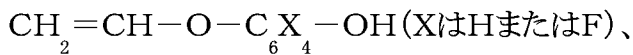
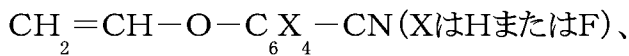
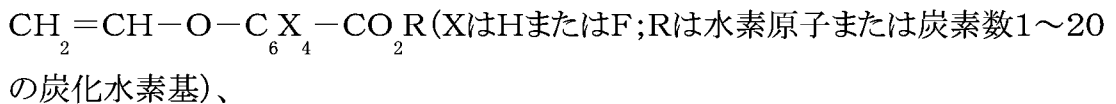
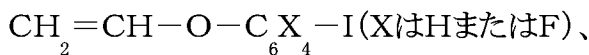
(XはHまたはF ; 1は0～8の整数) 、



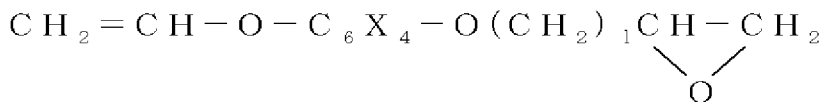
[0068] [化26]



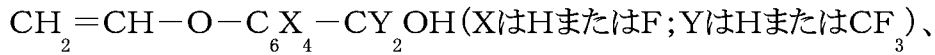
(XはHまたはF ; YはHまたはCF₃ ; 1は0～8の整数) 、



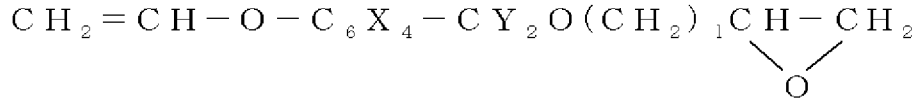
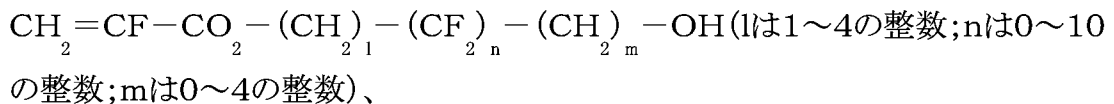
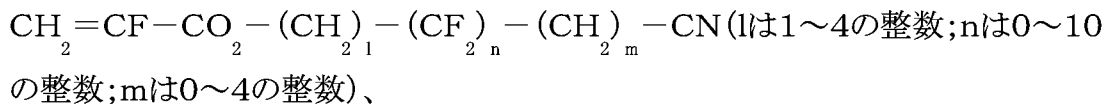
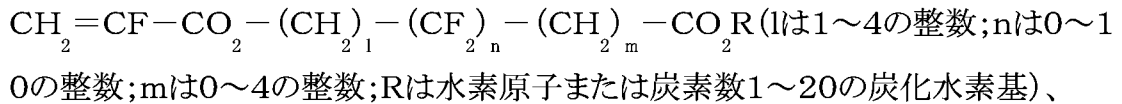
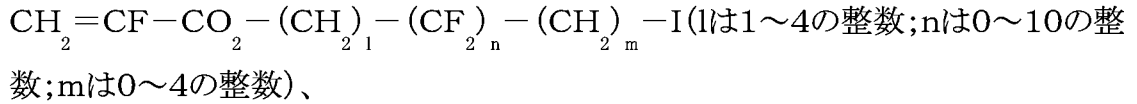
[0069] [化27]



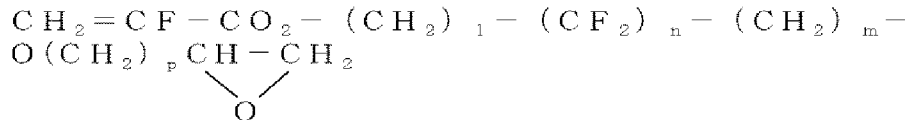
(XはHまたはF ; 1は0～8の整数) 、



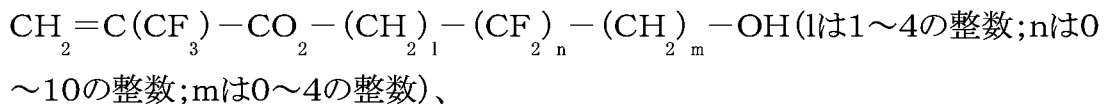
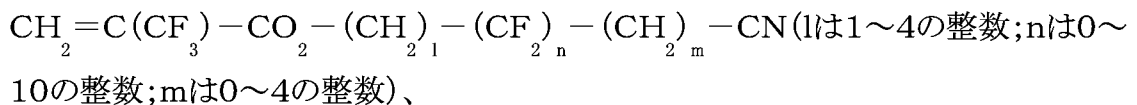
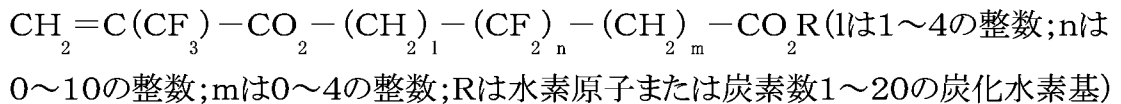
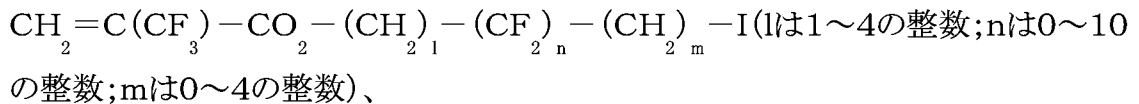
[0070] [化28]

(XはHまたはF; YはHまたはCF₃; 1は0~8の整数)、

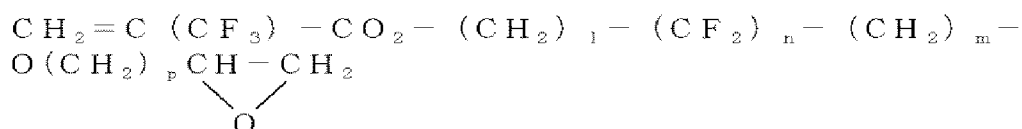
[0071] [化29]



(lは1~4の整数; nは0~10の整数; mは0~4の整数; pは0~4の整数)、



[0072] [化30]



(1は1～4の整数；nは0～10の整数；mは0～4の整数；pは0～4の整数)

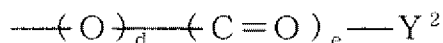
などがあげられる。

[0073] 式(1)の官能基含有含フッ素ポリマー(Ia)において、構造単位M、M1、M2およびM3に含まれるYが(メタ)アクリロイル基 Y^1 の場合は、末端がエチレン性炭素-炭素二重結合となっており、これを含フッ素プレポリマー(IA)の形態で使用することもできる。

[0074] この Y^1 中の炭素-炭素二重結合はラジカル重合、カチオン重合などを起こす能力を有し、硬化(架橋)体を与えることができるものである。詳しくは、たとえばラジカルやカチオンの接触によって、含フッ素プレポリマー(IA)分子間で、または含フッ素プレポリマー(IA)と必要に応じて加えられる硬化(架橋)剤との間で重合反応や環化反応を起こし、硬化(架橋)物を与えることができるものである。

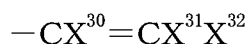
[0075] 好ましい Y^1 の第1としては、

[0076] [化31]



(式中、 Y^2 は末端にエチレン性炭素-炭素二重結合を有する炭素数2～5のアルケニル基または含フッ素アルケニル基；dおよびeは同じかまたは異なり、0または1)である。

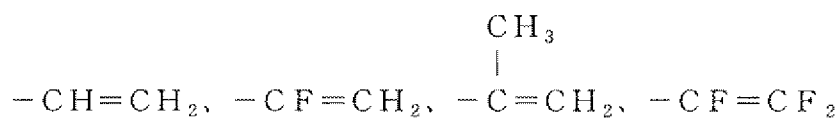
[0077] 好ましい Y^2 としては、



(式中、 X^{30} はH、F、 CH_3 または CF_3 ； X^{31} および X^{32} は同じかまたは異なり、HまたはF)であり、この基はラジカルやカチオンの接触による硬化反応性が高く、好ましいものである。

[0078] 好ましい Y^2 の具体例としては、

[0079] [化32]



などがあげられる。

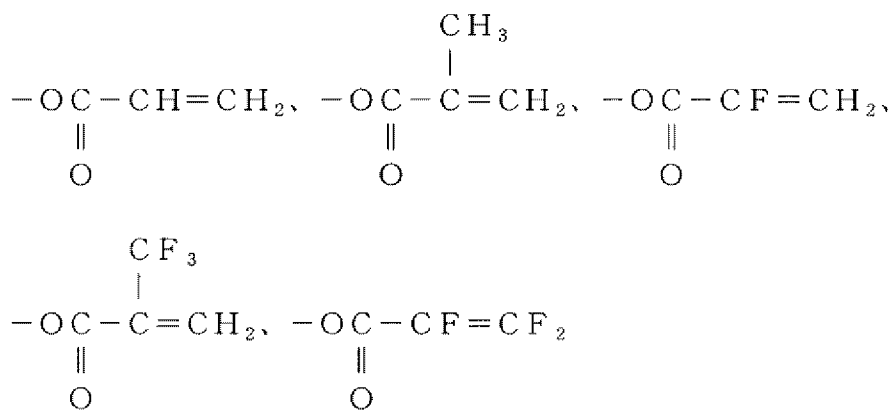
[0080] また好ましい Y^1 の第2としては、



(式中、 X^{30} はH、F、 CH_3 または CF_3 ; X^{31} および X^{32} は同じかまたは異なり、HまたはF)があげられ、この基は特にラジカルの接触による硬化反応性がより高い点で好ましく、光硬化などにより容易に硬化物を得ることができる点で好ましい。

[0081] 上記好ましい Y^1 の第2の具体例としては、

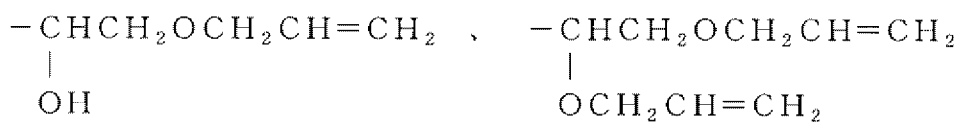
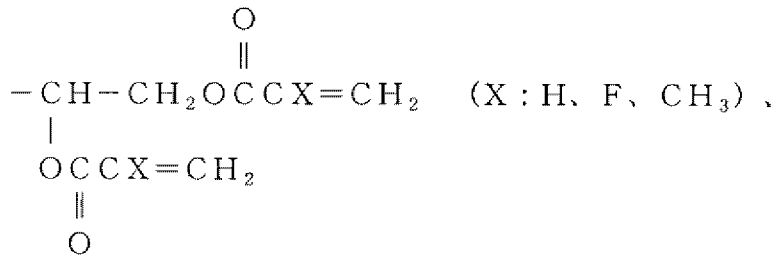
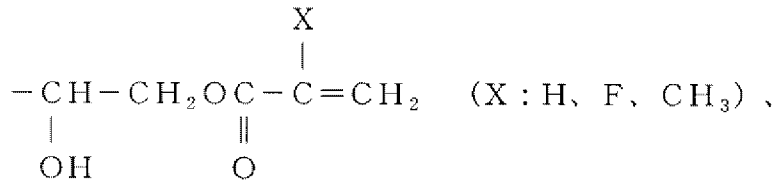
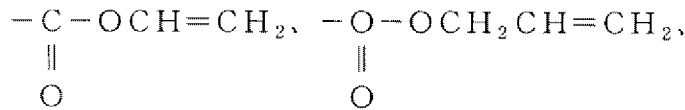
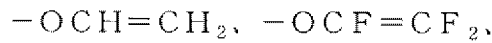
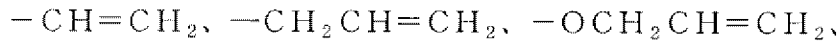
[化33]



などがあげられる。

[0082] その他の好ましい Y^1 としては、

[化34]



などがあげられる。

[0083] Y^1 のなかでも、 $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CH}_2$ の構造を有するものが、硬化(架橋)反応性が特に高く、効率よく硬化物を得ることができる点で好ましい。

[0084] なお、(メタ)アクリロイル基 Y^1 は、ポリマー主鎖末端に導入してもよい。

[0085] 本発明で用いる官能基含有含フッ素ポリマー(Ia)において、構造単位Aは任意成分であり、構造単位M、M1、M2またはM3と共重合し得る単量体由来の構造単位であれば特に限定されず、目的とする官能基含有含フッ素ポリマー(Ia)の要求特性などに応じて適宜選択すればよい。

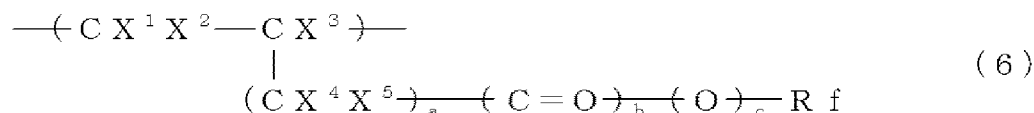
[0086] 構造単位Aとして、たとえばつぎの構造単位が例示できる。

(i)特定の官能基Yを含有していない官能基を有する含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位

これらは、官能基含有含フッ素ポリマー (Ia) およびその組成物のイオン性液体との相溶性を維持しながら、基材への密着性や溶剤、特に汎用溶剤への溶解性を付与できる点で好ましく、そのほか架橋性などの機能を付与できる点で好ましい。

[0087] 官能基を有する好ましい含フッ素エチレン性単量体の構造単位は、式(6)：

[0088] [化35]



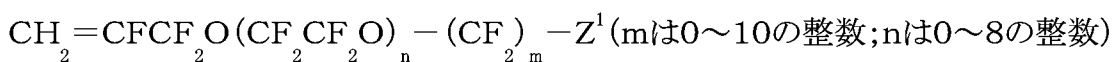
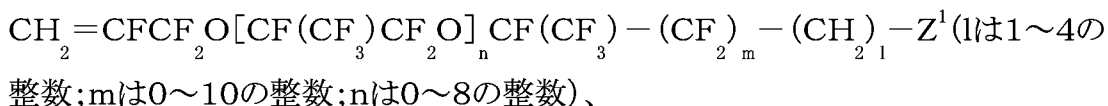
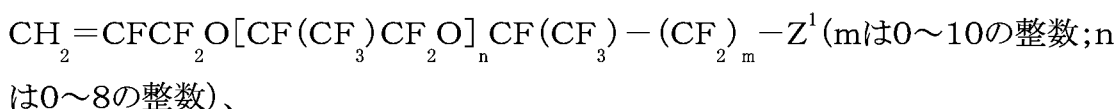
(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、HまたはF; X^3 はH、F、 CH_3 または CF_3 ; X^4 および X^5 は同じかまたは異なり、H、Fまたは CF_3 ; Rf は官能基 Z^1 (Z^1 は同じかまたは異なりいずれも $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CN}$ 、ヨウ素原子、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基またはスルホニル基以外の官能基)を1~5個有し、官能基に含まれる炭素数を除く炭素数が1~50の含フッ素アルキル基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基; a は0~10の整数; b および c は同じかまたは異なり、0または1)。 Z^1 としては、アミノ基、アミン誘導体基、アルコキシル基、アシロキシル基、ホルミル基、アシル基、チオール基、リン酸基、リン酸エステル基、フェニル基、シリル基、シロキシ基などが例示できる。

[0089] なかでも、



(式中、 Rf^{13} は炭素数1~40の含フッ素アルキレン基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基; Z^1 は前記と同じ)から誘導される構造単位が好ましい。

[0090] より具体的には、



、

$$\text{CH}_2 = \text{CF} \text{CF}_2 \text{O} (\text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O})_n - (\text{CF}_2)_m - (\text{CH}_2)_1 - \text{Z}^1$$
 (lは1～4の整数;mは0～10の整数;nは0～8の整数)

(式中、Z¹は前記と同じ)などの含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位が好ましくあげられる。

[0091] また、



(式中、Rf¹³およびZ¹は前記と同じ)から誘導される構造単位も好ましく例示でき、より具体的には、

$$\text{CF}_2 = \text{CF} [\text{OCF}_2 \text{CF} (\text{CF}_3)_n] - (\text{CF}_2)_m - \text{Z}^1$$
 (nは0～8の整数;mは0～10の整数)、

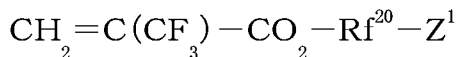
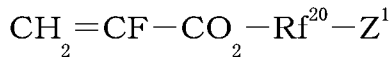
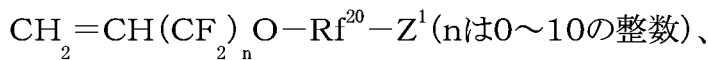
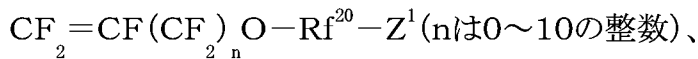
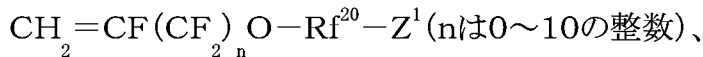
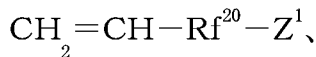
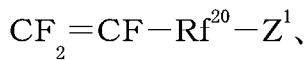
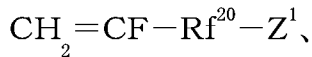
$$\text{CF}_2 = \text{CF} [\text{OCF}_2 \text{CF} (\text{CF}_3)_n] - (\text{CF}_2)_m - (\text{CH}_2)_1 - \text{Z}^1$$
 (lは1～4の整数;nは0～8の整数;mは0～10の整数)、

$$\text{CF}_2 = \text{CF} (\text{OCF}_2 \text{CF}_2)_n \text{O} (\text{CF}_2)_m - \text{Z}^1$$
 (nは1～8の整数;mは0～10の整数)、

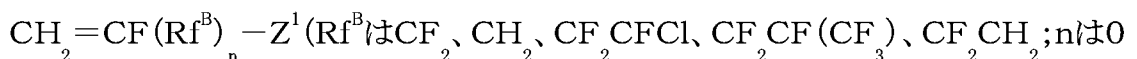
$$\text{CF}_2 = \text{CF} (\text{OCF}_2 \text{CF}_2)_n \text{O} (\text{CF}_2)_m - (\text{CH}_2)_1 - \text{Z}^1$$
 (lは1～4の整数;nは0～8の整数;mは0～10の整数)

(式中、Z¹は前記と同じ)などの単量体から誘導される構造単位があげられる。

[0092] その他、官能基含有含フッ素エチレン性単量体としては、



(Rf²⁰は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基)などがあげられ、より具体的には、



～20の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{Rf}^{\text{B}})_n - (\text{CH}_2)_1 - \text{Z}^1$ (Rf^BはCF₂、CH₂、CF₂CFCl、CF₂CF(CF₃)、CF₂CH₂; lは1～4の整数; nは0～20の整数)、

$\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{Rf}^{\text{B}})_n - \text{Z}^1$ (Rf^BはCF₂、CH₂、CF₂CFCl、CF₂CF(CF₃)、CF₂CH₂; nは0～20の整数)、

$\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{Rf}^{\text{B}})_n - (\text{CH}_2)_1 - \text{Z}^1$ (Rf^BはCF₂、CH₂、CF₂CFCl、CF₂CF(CF₃)、CF₂CH₂; lは1～4の整数; nは0～20の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{Rf}^{\text{B}})_n - \text{Z}^1$ (Rf^BはCF₂、CH₂、CF₂CFCl、CF₂CF(CF₃)、CF₂CH₂; nは0～20の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{Rf}^{\text{B}})_n - (\text{CH}_2)_1 - \text{Z}^1$ (Rf^BはCF₂、CH₂、CF₂CFCl、CF₂CF(CF₃)、CF₂CH₂; lは1～4の整数; nは0～20の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_n \text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{O}]_m \text{CF}(\text{CF}_3) - (\text{CF}_2)_p - \text{Z}^1$ (nは0～10の整数; mは0～8の整数; pは0～10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_n \text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{O}]_m \text{CF}(\text{CF}_3) - (\text{CF}_2)_p - (\text{CH}_2)_1 - \text{Z}^1$ (lは1～4の整数; nは0～10の整数; mは0～8の整数; pは0～10の整数)、

$\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_n \text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{O}]_m \text{CF}(\text{CF}_3) - (\text{CF}_2)_p - \text{Z}^1$ (nは0～10の整数; pは0～10の整数; mは0～8の整数)、

$\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_n \text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{O}]_m \text{CF}(\text{CF}_3) - (\text{CF}_2)_p - (\text{CH}_2)_1 - \text{Z}^1$ (lは1～4の整数; nは0～10の整数; mは0～8の整数; pは0～10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_n \text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{O}]_m \text{CF}(\text{CF}_3) - (\text{CF}_2)_p - \text{Z}^1$ (nは0～10の整数; mは0～10の整数; pは0～8の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_n \text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{O}]_m \text{CF}(\text{CF}_3) - (\text{CF}_2)_p - (\text{CH}_2)_1 - \text{Z}^1$ (lは1～4の整数; nは0～10の整数; mは0～8の整数; pは0～10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_n \text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m (\text{CF}_2)_p - \text{Z}^1$ (nは0～10の整数; mは0～8の整数; pは0～10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_n \text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m (\text{CF}_2)_p - (\text{CH}_2)_1 - \text{Z}^1$ (lは1～4の整数; nは0～10の整数; mは0～8の整数; pは0～10の整数)、

$\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_n \text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m (\text{CF}_2)_p - \text{Z}^1$ (nは0～10の整数; mは0～8の整数;

pは0～10の整数)、

$\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_n \text{O}(\text{CF}_2)_m \text{O}(\text{CF}_2)_p - (\text{CH}_2)_l - \text{Z}^1$ (lは1～4の整数;nは0～10の整数;mは0～8の整数;pは0～10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_n \text{O}(\text{CF}_2)_m \text{O}(\text{CF}_2)_p - \text{Z}^1$ (nは0～10の整数;mは0～8の整数;pは0～10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_n \text{O}(\text{CF}_2)_m \text{O}(\text{CF}_2)_p - (\text{CH}_2)_l - \text{Z}^1$ (lは1～4の整数;nは0～10の整数;mは0～8の整数;pは0～10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CF} - \text{C}_6\text{X}_4 - \text{Z}^1$ (XはHまたはF)

$\text{CH}_2 = \text{CF} - \text{C}_6\text{X}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{Z}^1$ (XはHまたはF;nは1～10の整数)

$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{C}_6\text{X}_4 - \text{Z}^1$ (XはHまたはF)

$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{C}_6\text{X}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{Z}^1$ (XはHまたはF;nは1～10の整数)

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{X}_4 - \text{Z}^1$ (XはHまたはF)

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{X}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{Z}^1$ (XはHまたはF;nは1～10の整数)

$\text{CH}_2 = \text{CX} - \text{CO}_2 - (\text{CH}_2)_l - (\text{CF}_2)_n - (\text{CH}_2)_m - \text{Z}^1$ (XはFまたは CF_3 ; lは1～4の整数;nは0～10の整数;mは0～4の整数)

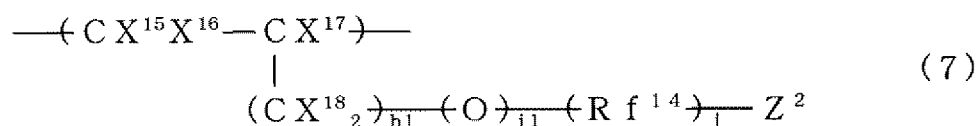
(式中、 Z^1 は前記と同じ)などがあげられる。

[0093] (ii)官能基を含まない含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位

これらは官能基含有含フッ素ポリマーまたはその硬化物の耐酸化性、耐熱性、高応答性、機械的強度などを向上させることができる点で好ましい。目的とする用途によって単量体を種々選択でき、伸び、降伏強さ、硬度、誘電率、弾性率、加工性、耐熱性、結晶度、ガラス転移点などを調整でき、特に構造単位Mと共重合して、機械的特性を幅広く制御することができ、好ましいものである。

[0094] この含フッ素エチレン性単量体(ii)の構造単位としては、式(7)：

[0095] [化36]

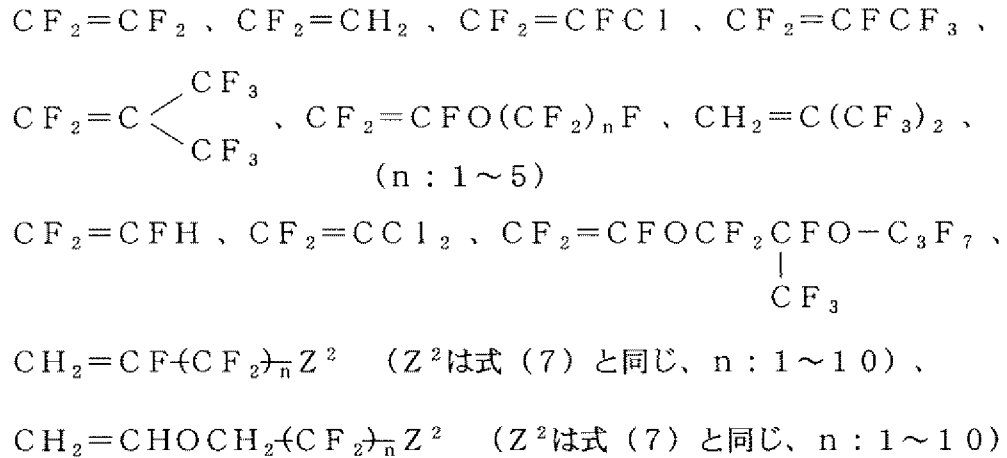


(式中、 X^{15} 、 X^{16} および X^{18} は同じかまたは異なり、HまたはF; X^{17} はH、Fまたは CF_3 ;h

1、i1およびjは同じかまたは異なり、0または1; Z²はH、FまたはCl; Rf¹⁴は炭素数1~20の含フッ素アルキレン基または炭素数2~100のエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基)で示されるものが好ましい。

[0096] 具体例としては、

[0097] [化37]



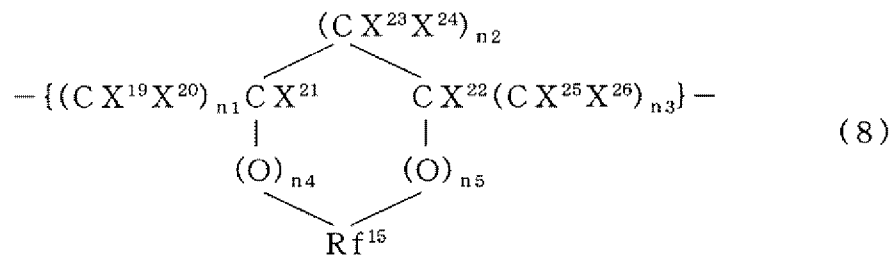
などの単量体から誘導される構造単位が好ましくあげられる。

[0098] (iii)フッ素を有する脂肪族環状の構造単位

これらの構造単位(iii)を導入すると、硬度を補った官能基含有含フッ素ポリマーが得られる点で好ましい。

[0099] 含フッ素脂肪族環状の構造単位(iii)としては式(8):

[0100] [化38]

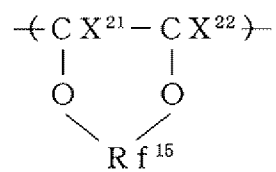


(式中、X¹⁹、X²⁰、X²³、X²⁴、X²⁵およびX²⁶は同じかまたは異なり、HまたはF; X²¹およびX²²は同じかまたは異なり、H、F、ClまたはCF₃; Rf¹⁵は炭素数1~10の含フッ素アルキレン基または炭素数2~10のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基; n₂は0

～3の整数;n1、n3、n4およびn5は同じかまたは異なり、0または1の整数)で示されるものが好ましい。

[0101] たとえば、

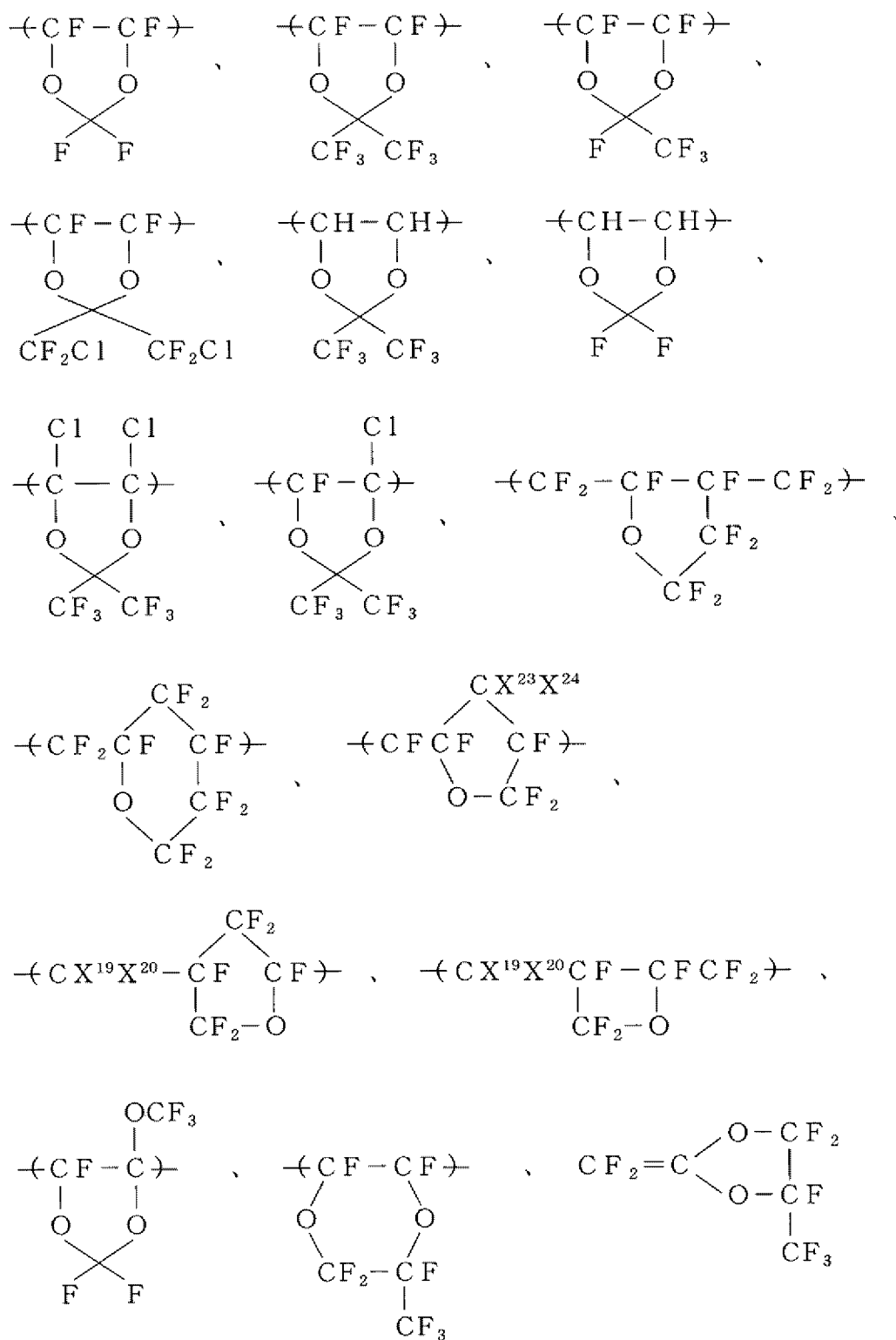
[0102] [化39]



(式中、Rf¹⁵、X²¹およびX²²は前記と同じ)で示される構造単位があげられる。

[0103] 具体的には、

[0104] [化40]



(式中、X¹⁹、X²⁰、X²³およびX²⁴は前記と同じ)などがあげられる。

[0105] (iv)フッ素を含まないエチレン性単量体から誘導される構造単位

それによって、汎用溶剤への溶解性、イオン性液体との相溶性が向上したり、また、

光触媒や必要に応じて添加する硬化剤との相溶性を改善できるので好ましい。

[0106] 非フッ素系エチレン性単量体の具体例としては、つぎのものが例示できる。

[0107] (iv-1)エチレン、プロピレン、ブテン、イソプレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、無水マレイン酸。

[0108] (iv-2)ビニルエーテル系またはビニルエステル系単量体： $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$ (R:炭素数1~20の炭化水素基)、 $-(\text{CH}_2)_{1-10}\text{CH}_2\text{OH}$ 。

アクリロニトリル： $\text{CH}_2=\text{CXCN}$ (X:H、F、 CH_3 、Cl)。

スチレン： $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}$ (X:H、F、 CH_3 、R:H、OH、OR、 CO_2H 、 CO_2R^1 (R¹:炭素数1~20の炭化水素基)、 CO_2M 、 SO_3H 、 SO_3R^1 (R¹:炭素数1~20の炭化水素基)、 SO_3M 、 NO_2 、CN、 CF_3)。

[0109] (iv-3)アクリル系またはメタクリル系単量体： $\text{CH}_2=\text{CXCOR}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COR}$ [X:H、F、Cl、R:OH、OR¹ (R¹:炭素数1~20の炭化水素基)]、 $-(\text{CH}_2)_{1-10}\text{CH}_2\text{OH}$ 、 NH_2 、 R^1 (x:0~2, R¹:炭素数1~20の炭化水素基)、 $-(\text{CH}_2)_{1-10}\text{CH}_2\text{OH}$ 。

[0110] 本発明で用いる官能基含有含フッ素ポリマー (Ia) において、構造単位M (M1、M2、M3) と構造単位Aとの組み合わせや組成比率は、上記の例示から目的とする用途、物性 (弾性率、伸び、降伏強さ、ガラス転移点、硬度、耐熱性、誘電率、結晶度など) によって種々選択できる。

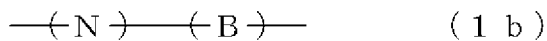
[0111] 本発明で用いる官能基含有含フッ素ポリマー (Ia) においては、構造単位M (M1、M2、M3) を必須成分として含むものであり、イオン性液体を溶解させ易くする特徴を有している。したがって官能基含有含フッ素ポリマー (Ia) は、構造単位Mを多く含む組成、極端には構造単位Mのみ (100モル%) からなる重合体であってもイオン性液体を溶解させやすくする特徴を高く維持できる。

[0112] またさらに、官能基含有含フッ素ポリマー (Ia) の構造単位Mと構造単位Aとからなる共重合体の場合、構造単位Aを前述の例示から選択することによって、さらに耐酸化性、耐熱性、高応答性、機械的強度の高いポリマーとすることができる。

[0113] 官能基含有含フッ素ポリマー (Ia) が構造単位Mと構造単位Aとの共重合体の場合、構造単位Mの含有比率は、官能基含有含フッ素ポリマー (Ia) を構成する全構造単位に対し0.1モル%以上であればよい。

- [0114] 構造単位Aのイオン性液体との相溶性、および官能基含有含フッ素ポリマー (Ia) と混ぜるイオン性液体の濃度にもよるが、官能基含有含フッ素ポリマー (Ia) の分離を起こさないようにするには1.0モル%以上とすることが好ましい。
- [0115] 本発明で用いる官能基含有含フッ素ポリマー (Ia) は、構成単位Mの比率を増やしても利用可能である。構造単位Aの機械的強度にもよるが、構造単位Mの増加は機械的物性が不十分となりやすいことから、60モル%以下とすることが好ましい。
- [0116] 本発明で用いる官能基含有含フッ素ポリマー (Ia) の分子量は、たとえば数平均分子量において500～1000000の範囲から選択できるが、好ましくは1000～500000、特に2000から200000の範囲から選ばれるものが好ましい。
- [0117] 分子量が低すぎると、機械的物性が不十分となりやすく、特に硬化物や硬化膜が脆く強度不足となりやすい。分子量が高すぎると、溶剤溶解性が損なわれ、特に薄膜形成時に成膜性やレベリング性が悪くなりやすい。コーティング用途としては、最も好ましくは数平均分子量が5000から100000の範囲から選ばれるものである。
- [0118] 本発明で使用可能な官能基含有含フッ素ポリマー (I) の第2としては、式(1b)：

[化41]



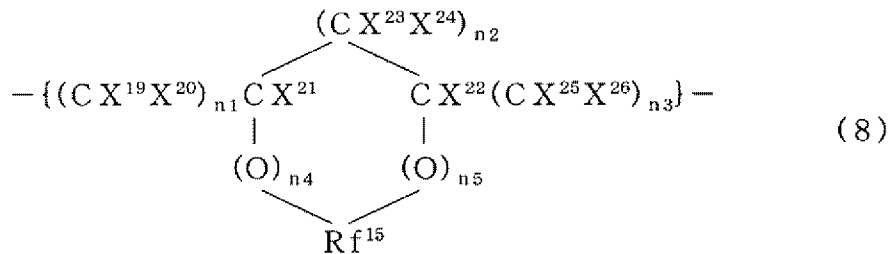
(式中、構造単位Nは前記の特定の官能基をもたない含フッ素単量体の1種または2種以上に由来する構造単位；構造単位Bは前記特定の官能基をもつ非フッ素系単量体の1種または2種以上に由来する構造単位)で示される官能基含有含フッ素ポリマー (Ib) があげられる。ポリマー (Ib) には、さらに要すれば、特定の官能基をもたない非フッ素系単量体を共重合してもよい。

- [0119] この第2の官能基含有含フッ素ポリマー (Ib) は公知のポリマーであり、たとえば特開平5-194668号公報、特開平9-169822号公報、特開2000-313839号公報などに記載されているものが使用できる。通常の付加重合ポリマーだけでなく、特開平9-165490号公報、特開2000-80136号公報などに記載されているブロック重合や、特開平9-157619号公報などに記載されているグラフト重合ポリマーなど幅広く使用できる。
- [0120] 構造単位Nを与える特定の官能基をもたない含フッ素単量体としては、たとえばCF

$=CF_2$ 、 $CF_2=CH_2$ 、 $CF_2=CFCl$ 、 $CF_2=CF(CF_3)$ 、 $CF_2=C(CF_3)_2$ 、 $CF_2=CCl_2$ 、
 $CF_2=CHF$ 、 $CH_2=CHF$ 、 $CH_2=C(CF_3)_2$ 、
 $CF_2=CFO(CF_2)_n$ (nは0~10の整数)、
 $CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)]_nOCF_3$ (nは0~8の整数)、
 $CH_2=CFCF_2O[CF(CF_3)CF_2]_nOCHF_3$ (nは0~8の整数)
 などが例示できる。

[0121] さらに、構造単位Nは含フッ素脂肪族環状の構造単位であってもよく、たとえば式(8)：

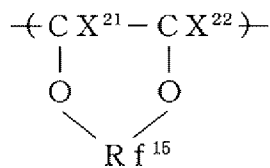
[0122] [化42]



(式中、 X^{19} 、 X^{20} 、 X^{23} 、 X^{24} 、 X^{25} および X^{26} は同じかまたは異なり、HまたはF； X^{21} および X^{22} は同じかまたは異なり、H、F、Clまたは CF_3 ； Rf^{15} は炭素数1~10の含フッ素アルキレン基または炭素数2~10のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； $n2$ は0~3の整数； $n1$ 、 $n3$ 、 $n4$ および $n5$ は同じかまたは異なり、0または1の整数)を与える含フッ素脂肪族環状構造単位が好ましい。

[0123] 含フッ素脂肪族環状の構造単位としては、たとえば

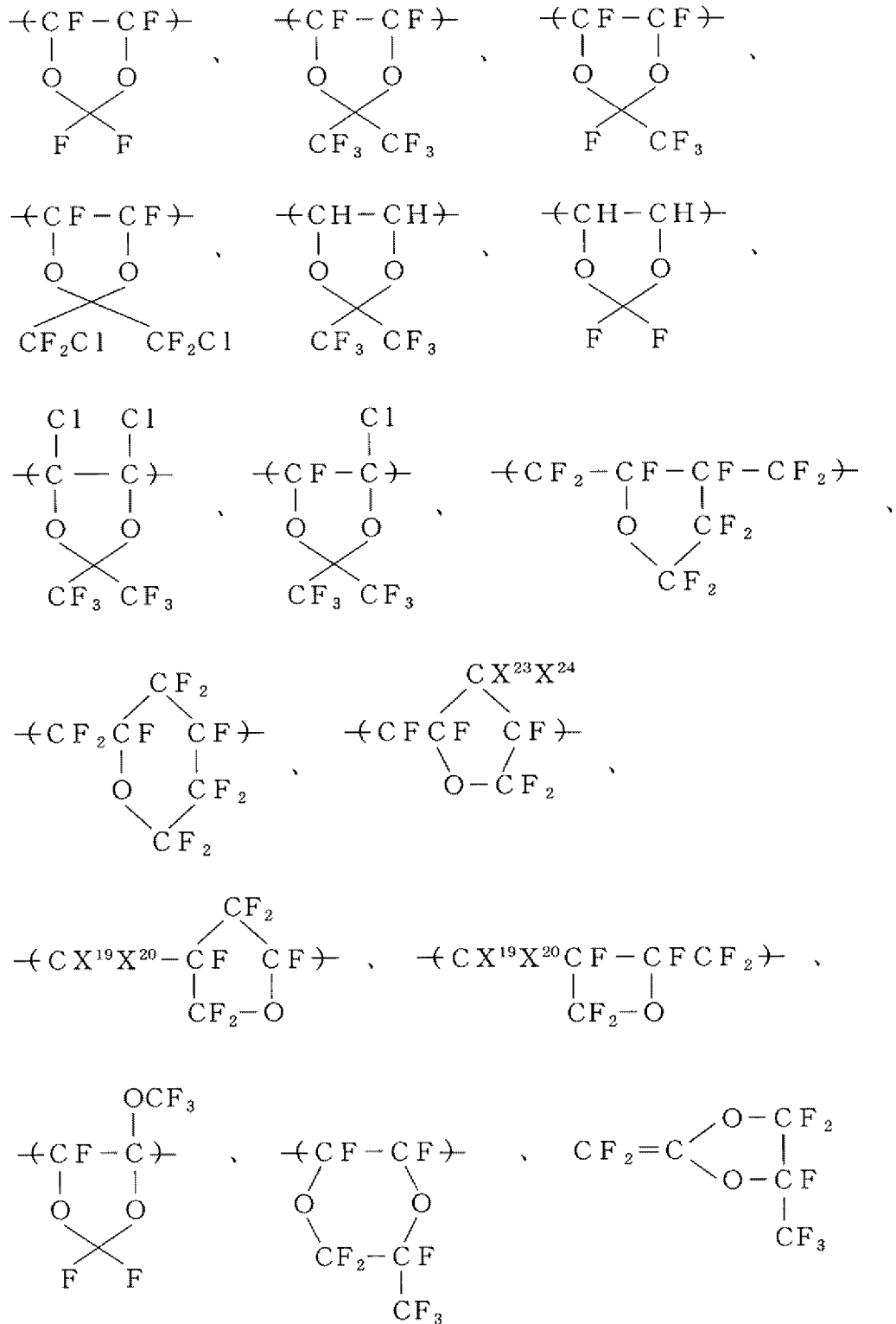
[0124] [化43]



(式中、 Rf^{15} 、 X^{21} および X^{22} は前記と同じ)で示される構造単位があげられる。

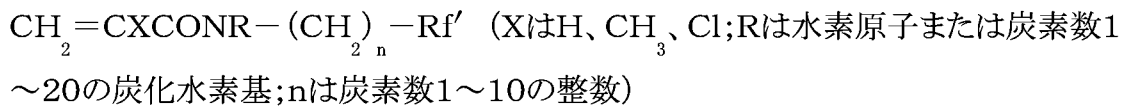
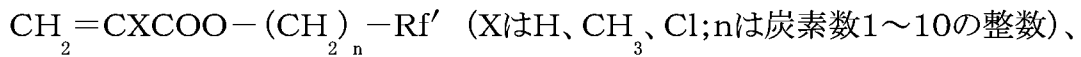
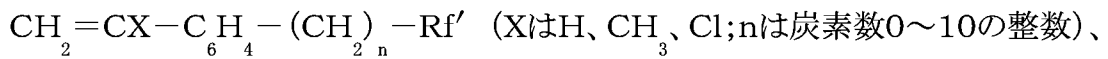
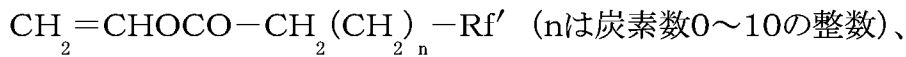
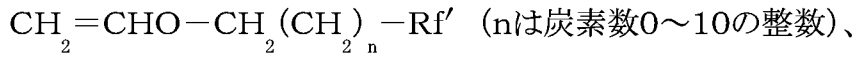
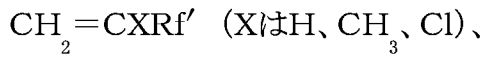
[0125] 具体的には、

[0126] [化44]



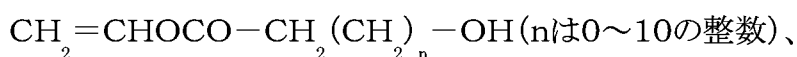
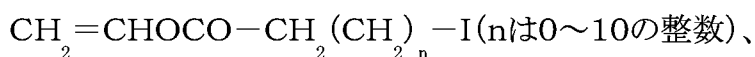
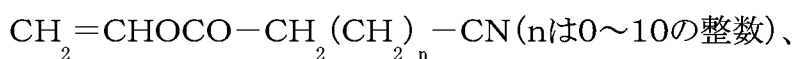
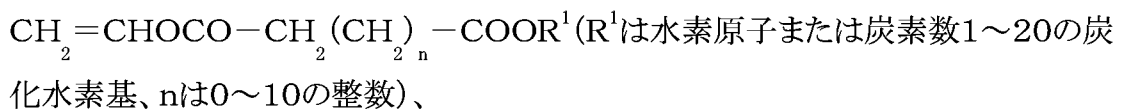
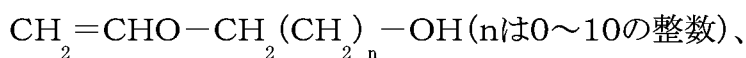
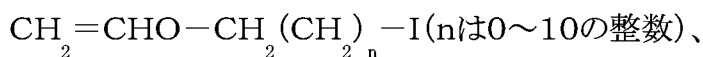
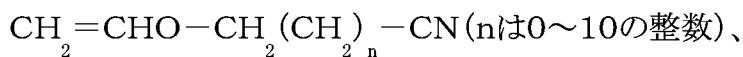
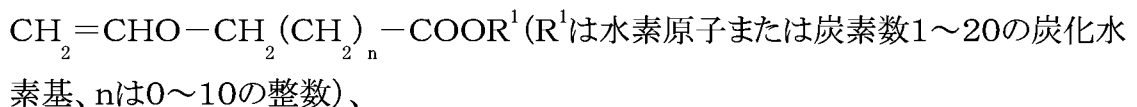
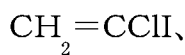
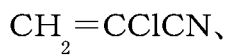
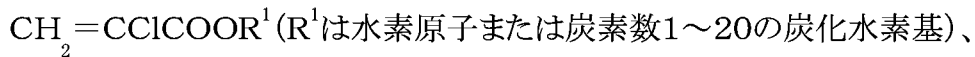
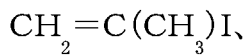
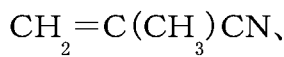
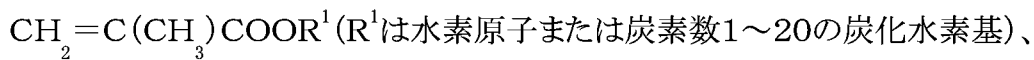
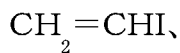
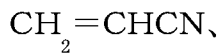
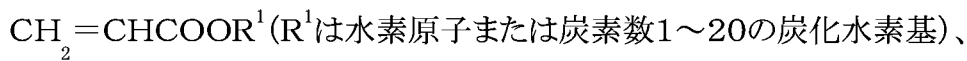
(式中、X¹⁹、X²⁰、X²³およびX²⁴は前記と同じ)などがあげられる。

[0127] また、構造単位Bを与える特定の官能基をもつ非フッ素系単量体としては、特定の官能基含有部分をRf' で示すと、たとえば



などが例示できる。

[0128] より具体的には



$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOR}^1$ (R^1 は水素原子または炭素数1~20の炭化水素基、 n は0~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{CN}$ (n は0~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{I}$ (n は0~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}$ (n は0~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOR}^1$ (R^1 は水素原子または炭素数1~20の炭化水素基、 n は0~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{CN}$ (n は0~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{I}$ (n は0~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}$ (n は0~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOR}^1$ (R^1 は水素原子または炭素数1~20の炭化水素基、 n は0~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{CN}$ (n は0~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{I}$ (n は0~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}$ (n は0~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CHCOO} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOR}^1$ (R^1 は水素原子または炭素数1~20の炭化水素基、 n は1~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CHCOO} - (\text{CH}_2)_n - \text{CN}$ (n は1~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CHCOO} - (\text{CH}_2)_n - \text{I}$ (n は1~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CHCOO} - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}$ (n は1~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOR}^1$ (R^1 は水素原子または炭素数1~20の炭化水素基、 n は1~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO} - (\text{CH}_2)_n - \text{CN}$ (n は1~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO} - (\text{CH}_2)_n - \text{I}$ (n は1~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO} - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}$ (n は1~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CClCOO} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOR}^1$ (R^1 は水素原子または炭素数1~20の炭化水素基、 n は1~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CClCOO} - (\text{CH}_2)_n - \text{CN}$ (n は1~10の整数)、

$\text{CH}_2 = \text{CClCOO} - (\text{CH}_2)_n - \text{I}$ (nは1~10の整数)、
 $\text{CH}_2 = \text{CClCOO} - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}$ (nは1~10の整数)、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCONH} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOR}^1$ (R¹は水素原子または炭素数1~20の炭化水素基、nは1~10の整数)、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCONH} - (\text{CH}_2)_n - \text{CN}$ (nは1~10の整数)、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCONH} - (\text{CH}_2)_n - \text{I}$ (nは1~10の整数)、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCONH} - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}$ (nは1~10の整数)、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCON}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_n - \text{COOR}^1$ (R¹は水素原子または炭素数1~20の炭化水素基、nは1~10の整数)、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCON}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_n - \text{CN}$ (nは1~10の整数)、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCON}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_n - \text{I}$ (nは1~10の整数)、
 $\text{CH}_2 = \text{CHCON}(\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}$ (nは1~10の整数)、
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOR}^1$ (R¹は水素原子または炭素数1~20の炭化水素基、nは1~10の整数)、
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH} - (\text{CH}_2)_n - \text{CN}$ (nは1~10の整数)、
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH} - (\text{CH}_2)_n - \text{I}$ (nは1~10の整数)、
 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH} - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}$ (nは1~10の整数)、
 $\text{CH}_2 = \text{CClCONH} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOR}^1$ (R¹は水素原子または炭素数1~20の炭化水素基、nは1~10の整数)、
 $\text{CH}_2 = \text{CClCONH} - (\text{CH}_2)_n - \text{CN}$ (nは1~10の整数)、
 $\text{CH}_2 = \text{CClCONH} - (\text{CH}_2)_n - \text{I}$ (nは1~10の整数)、
 $\text{CH}_2 = \text{CClCONH} - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}$ (nは1~10の整数)

などがあげられる。

- [0129] 任意の共単量体である特定の官能基をもたない非フッ素系単量体としては、たとえばエチレン、プロピレン、ブテン、イソプレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの非フッ素系オレフィン； $\text{CH}_2 = \text{CHOR}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHOCOR}$ (R:炭素数1~20の炭化水素基、 $-(\text{CH}_2)_{1-10}\text{CH}_2\text{OH}$ などのビニルエーテル系またはビニルエステル系単量体； $\text{CH}_2 = \text{CX} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{R}$ (X:H、 CH_3 、R:H、OH、OR、 CO_2H 、 CO_2R^1 (R¹

:炭素数1~20の炭化水素基)、 CO_2M 、 NO_2 などのスチレン系単量体などが例示できる。

- [0130] 本発明で用いる官能基含有含フッ素ポリマー(Ib)において、構造単位Nと構造単位Bとの組み合わせや組成比率は、上記の例示から目的とする用途、物性(弾性率、伸び、降伏強さ、ガラス転移点、硬度、耐熱性、誘電率、結晶度など)によって種々選択できる。
- [0131] 本発明で用いる官能基含有含フッ素ポリマー(Ib)においては、構造単位Bは必須成分であり、イオン性液体を溶解させ易くする特徴を有している。したがって分子量が比較的小さい場合は、構造単位Bが少なくともイオン性液体を溶解させやすくすることができる。
- [0132] またさらに、官能基含有含フッ素ポリマー(Ib)の構造単位Nと構造単位Bとを含む共重合体の場合、構造単位Nを前述の例示から選択することによって、さらに耐酸化性、耐熱性、高応答性、機械的強度の高いポリマーとすることができる。
- [0133] 官能基含有含フッ素ポリマー(Ib)が構造単位Nと構造単位Bとの共重合体の場合、構造単位Bの含有比率は、官能基含有含フッ素ポリマー(Ib)を構成する全構造単位に対し0.1モル%以上であればよい。
- [0134] 構造単位Bのイオン性液体との相溶性、および官能基含有含フッ素ポリマー(Ib)と混ぜるイオン性液体の濃度にもよるが、官能基含有含フッ素ポリマー(Ib)の分離を起こさないようにするには1.0モル%以上とすることが好ましい。
- [0135] 本発明で用いる官能基含有含フッ素ポリマー(Ib)は、構成単位Bの比率を増やしても利用可能である。構造単位Nの機械的強度にもよるが、構造単位Bの増加は機械的物性が不十分となりやすいことから、60モル%以下とすることが好ましい。
- [0136] 本発明で用いる官能基含有含フッ素ポリマー(Ib)の分子量は、たとえば数平均分子量において500~1000000の範囲から選択できるが、好ましくは1000~500000、特に2000から200000の範囲から選ばれるものが好ましい。
- [0137] 分子量が低すぎると、機械的物性が不十分となりやすく、特に硬化物や硬化膜が脆く強度不足となりやすい。分子量が高すぎると、溶剤溶解性が損なわれ、特に薄膜形成時に成膜性やレベリング性が悪くなりやすい。コーティング用途としては、最も好

ましくは数平均分子量が5000から100000の範囲から選ばれるものである。

- [0138] 本発明で使用可能な官能基含有含フッ素ポリマー(I)の第3は、含フッ素単量体単独または含フッ素単量体を含む単量体混合物をヨウ素移動重合法により重合させて得られる末端にヨウ素原子を有する含フッ素ポリマー(Ic)である。
- [0139] ヨウ素移動重合法およびそれによって製造される含フッ素ポリマー(Ic)は公知であり、たとえば特開2005-104992号公報、特開2004-59597号公報などに記載されており、本発明でも使用できる。
- [0140] ヨウ素原子は片末端だけでもよいが、両末端に存在する方が、イオン性液体との相溶性を向上させる点で好ましい。
- [0141] ヨウ素末端含フッ素ポリマー(Ic)としては、なかでも、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などが好ましい。
- [0142] 本発明で用いるヨウ素末端含フッ素ポリマー(Ic)の分子量は、たとえば数平均分子量において500~10000の範囲から選択できるが、好ましくは1000~5000の範囲から選ばれるものが好ましい。
- [0143] 分子量が低すぎると、機械的物性が不十分となりやすく、特に硬化物や硬化膜が脆く強度不足となりやすい。分子量が高すぎると、溶剤溶解性が損なわれ、特に薄膜形成時に成膜性やレベリング性がわるくなりやすい。

- [0144] 本発明で使用可能な官能基含有含フッ素ポリマー(I)の第4は、含フッ素構造単位を含む含フッ素ポリマーの末端を前記特定の官能基に変性した末端変性含フッ素ポリマー(Id)である。
- [0145] かかる末端変性法およびそれで製造される末端変性含フッ素ポリマー(Id)は公知であり、たとえば特開2001-81131号公報、特開平11-322842号公報、特開2003-176394号公報などに記載されており、本発明でも使用できる。
- [0146] 変性は片末端だけでもよいが、両末端に施す方がイオン性液体との相溶性を向上させる点で好ましい。変性後の官能基としては、変性の容易さから、-COOH、-OH基などが好ましい。
- [0147] 末端変性含フッ素ポリマー(Id)としては、なかでも、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などが好ましい。
- [0148] 本発明で用いる末端変性含フッ素ポリマー(Id)の分子量は、たとえば数平均分子量において500~10000の範囲から選択できるが、好ましくは1000~5000の範囲から選ばれるものが好ましい。
- [0149] 分子量が低すぎると、機械的物性が不十分となりやすく、特に硬化物や硬化膜が脆く強度不足となりやすい。分子量が高すぎると、溶剤溶解性が損なわれ、特に薄膜形成時に成膜性やレベリング性がわるくなりやすい。

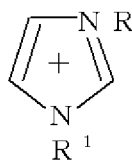
[0150] 本発明に用いられるイオン性液体(ionic liquid) (II)は、常温溶融塩または単に溶融塩などとも称されるものであり、常温(室温)を含む幅広い温度域で溶融状態を呈する塩である。

[0151] 本発明においては、従来より知られた各種のイオン性液体を使用することができるが、常温(室温)または可及的に常温に近い温度において液体状態を呈し安定なものが好ましい。本発明においては、常温溶融塩であって、導電率が 0.1Sm^{-1} 以上のものが好ましい。

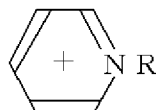
[0152] 本発明において用いられる好適なイオン性液体としては、下記の一般式(I)～(IV)で表わされるカチオン(好ましくは、イミダゾリウムイオン)と、アニオン(X^-)よりなるものを例示することができる。

[0153] [化45]

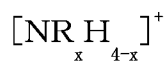
式 (I) :



式 (II) :



式(III):



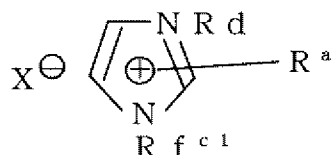
式(IV):



[0154] これらの式(I)～(IV)において、Rはハロゲン原子を含んでもよい炭素数1～12のアルキル基またはエーテル結合を含み炭素と酸素の合計数が3～12のハロゲン原子を含んでもよいアルキル基であり、式(I)においてR¹は炭素数1～4のハロゲン原子を含んでもよいアルキル基または水素原子である。式(I)において、RとR¹は同一ではないことが好ましい。式(III)および(IV)において、xはそれぞれ1～4の整数である。

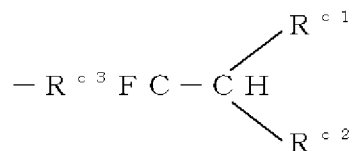
[0155] さらに式(V):

[0156] [化46]



(式中、 R^a は同じかまたは異なりいずれもハロゲン原子、官能基または有機基であつて、かつ存在していても存在していなくてもよく、存在する場合は、ヘテロ芳香環の水素原子の全部または一部を置換している; Rf^{c1} は式(c):

[0157] [化47]

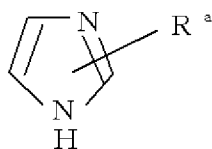


(式中、 R^{c1} 、 R^{c2} および R^{c3} は同じかまたは異なり、いずれもH、ハロゲン原子、官能基、またはハロゲン原子で置換されていてもよくエーテル結合を含んでいてもよく重合性を有していてもよい1価の有機基)で示されるフルオロアルキル基、または式(V)から Rf^{c1} 基を除いた残基を1個以上有していてもよい1価の有機基); Rd はHまたは1価の有機基; X は対アニオン)で示される含フッ素イミダゾール化合物塩も使用できる。

[0158] この含フッ素イミダゾール化合物塩のうち、 Rf^{c1} が $-CFHCF_3$ 、 $-CF_2CFZ^3H$ 、 $-CF=CFZ^3$ (Z^3 はFまたはCl)である化合物以外は新規化合物である。

[0159] 式(V)の含フッ素イミダゾール化合物塩は、式(A):

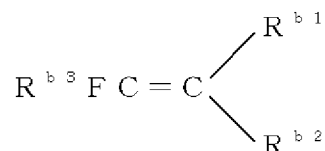
[0160] [化48]



(式中、 R^a は同じかまたは異なりいずれもハロゲン原子、官能基または有機基であつて、かつ存在していても存在していなくてもよく、存在する場合は、ヘテロ芳香環の水

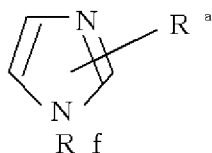
素原子の全部または一部を置換している)で示されるイミダゾール化合物と、式(B):

[0161] [化49]



(式中、 $\text{R}^{\text{b}1}$ 、 $\text{R}^{\text{b}2}$ および $\text{R}^{\text{b}3}$ は同じかまたは異なり、いずれもH、ハロゲン原子、官能基、またはハロゲン原子で置換されていてもよくエーテル結合を含んでいてもよく重合性基を有していてもよい1価の有機基)で示されるフルオロアルケン(B)とを反応させ、式(C):

[0162] [化50]



[0163] (式中、 R^{a} は同じかまたは異なりいずれもハロゲン原子、官能基または有機基であつて、かつ存在していても存在していなくてもよく、存在する場合は、ヘテロ芳香環の水素原子の全部または一部を置換している; Rf は Rf^1 (Rf^1 は式(c)と同じかまたは式(C)から Rf 基を除いた残基を1個以上有していてもよい1価の有機基))で示される含フッ素イミダゾール化合物を合成し、ついで、塩形成化合物を作用させ、要すればさらにアニオン交換することにより製造することができる。

[0164] イミダゾール化合物カチオンの好ましい具体例としては、たとえば1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムカチオン、1-イソプロピル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-イソブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-secブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-メキシメチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-メキシエチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-プロピルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-イソプロピルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-ブチルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-イソブチルイミダゾリウムカチオン

、1-エチル-3-secブチルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-メキシメチルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-メキシエチルイミダゾリウムカチオン、1-メチルイミダゾリウムカチオン、1-エチルイミダゾリウムカチオン、1-プロピルイミダゾリウムカチオン、1-イソプロピルイミダゾリウムカチオン、1-ブチルイミダゾリウムカチオン、1-イソブチルイミダゾリウムカチオン、1-secブチルイミダゾリウムカチオン、1-メキシメチルイミダゾリウムカチオン、1-メキシエチルイミダゾリウムカチオン、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムカチオン、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムカチオン、1, 2-ジメチル-3-イソプロピルイミダゾリウムカチオン、1, 2-ジメチル-3-ブチルイミダゾリウムカチオン、1, 2-ジメチル-3-イソブチルイミダゾリウムカチオン、1, 2-ジメチル-3-secブチルイミダゾリウムカチオン、1, 2-ジメチル-3-メキシメチルイミダゾリウムカチオン、1, 2-ジメチル-3-メキシエチルイミダゾリウムカチオンなどの非フッ素系イミダゾール化合物カチオン; 1-メチル-3-トリフルオロメチルイミダゾリウムカチオン、1-ジフルオロメチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-ペンタフルオロエチルイミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)イミダゾリウムカチオン、1-(1, 1-ジフルオロエチル)-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)イミダゾリウムカチオン、1-(2-クロロ-1, 1, 2-トリフルオロエチル)-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-ヘプタフルオロプロピル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-ヘプタフルオロイソプロピル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-(1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル)-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-(1, 1, 2, 3, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロブチル)イミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-(2-トリフルオロメキシ-1, 1, 2-トリフルオロエチル)イミダゾリウムカチオン、1-(2-ヘプタフルオロプロポキシ-1, 1, 2-トリフルオロエチル)-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-トリフルオロメチルイミダゾリウムカチオン、1-ジフルオロメチル-3-エチルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-ペンタフルオロエチルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)イミダゾリウムカチオン、1-(1, 1-ジフルオロエチル)-3-エチルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ

エチル)イミダゾリウムカチオン、1-(2-クロロ-1, 1, 2-トリフルオロエチル)-3-
-エチルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-ヘプタフルオロプロピルイミダゾリ
ウムカチオン、1-エチル-3-ヘプタフルオロイソプロピルイミダゾリウムカチオン、1
-エチル-3-(1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル)イミダゾリウムカチオン
、1-エチル-3-(1, 1, 2, 3, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロブチル)イミダゾリウムカ
チオン、1-エチル-3-(2-トリフルオロメキシ-1, 1, 2-トリフルオロエチル)イ
ミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-(2-ヘプタフルオロプロポキシ-1, 1, 2-ト
リフルオロエチル)イミダゾリウムカチオン、1-トリフルオロメチルイミダゾリウムカチオ
ン、1-ジフルオロメチルイミダゾリウムカチオン、1-ペンタフルオロエチルイミダゾリ
ウムカチオン、1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)イミダゾリウムカチオン、1-(1, 1
-ジフルオロエチル)イミダゾリウムカチオン、1-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)
イミダゾリウムカチオン、1-(2-クロロ-1, 1, 2-トリフルオロエチル)イミダゾリウム
カチオン、1-ヘプタフルオロプロピルイミダゾリウムカチオン、1-ヘプタフルオロイソ
プロピルイミダゾリウムカチオン、1-(1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル)イ
ミダゾリウムカチオン、1-(1, 1, 2, 3, 3, 4, 4, 4-オクタフルオロブチル)イミダゾリ
ウムカチオン、1-(2-トリフルオロメキシ-1, 1, 2-トリフルオロエチル)イミダゾリ
ウムカチオン、1-(2-ヘプタフルオロプロポキシ-1, 1, 2-トリフルオロエチル)イ
ミダゾリウムカチオン、2-フルオロ-1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、
2-フルオロ-1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムカチオン、2-フルオロ-1-イ
ソプロピル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、2-フルオロ-1-ブチル-3-メチ
ルイミダゾリウムカチオン、2-フルオロ-1-イソブチル-3-メチルイミダゾリウムカ
チオン、2-フルオロ-1-secブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、2-フル
オロ-1-メキシメチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、2-フルオロ-1-メキ
シエチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、2-フルオロ-1-メチル-3-トリフル
オロメチルイミダゾリウムカチオン、2-フルオロ-1-メチル-3-ペンタフルオロエ
チルイミダゾリウムカチオン、2-フルオロ-1-メチル-3-(2, 2, 2-トリフルオロ
エチル)イミダゾリウムカチオン、2-フルオロ-1-(1, 1-ジフルオロエチル)-3-
メチルイミダゾリウムカチオン、2-フルオロ-1-メチル-3-(1, 1, 2, 2-テトラフ

ルオロエチル)イミダゾリウムカチオン、1-(2-クロロ-1,1,2-トリフルオロエチル)-2-フルオロ-3-メチルイミダゾリウムカチオン、2-フルオロ-1-ヘプタフルオロプロピル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、2-フルオロ-1-ヘプタフルオロイソプロピル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、2-フルオロ-1-(1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル)-3-メチルイミダゾリウムカチオン、2-フルオロ-1-メチル-3-(1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロブチル)イミダゾリウムカチオン、2-フルオロ-1-メチル-3-(2-トリフルオロメキシ-1,1,2-トリフルオロエチル)イミダゾリウムカチオン、2-フルオロ-1-(2-ヘプタフルオロプロポキシ-1,1,2-トリフルオロエチル)-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1,2-ジメチル-3-トリフルオロメチルイミダゾリウムカチオン、1,2-ジメチル-3-ペンタフルオロエチルイミダゾリウムカチオン、1,2-ジメチル-3-(2,2,2-トリフルオロエチル)イミダゾリウムカチオン、1,2-ジメチル-3-(1,1-ジフルオロエチル)イミダゾリウムカチオン、1,2-ジメチル-3-(1,1,2,2-テトラフルオロエチル)イミダゾリウムカチオン、1,2-ジメチル-3-(2-クロロ-1,1,2-トリフルオロエチル)イミダゾリウムカチオン、1,2-ジメチル-3-ヘプタフルオロプロピルイミダゾリウムカチオン、1,2-ジメチル-3-ヘプタフルオロイソプロピルイミダゾリウムカチオン、1,2-ジメチル-3-(1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル)イミダゾリウムカチオン、1,2-ジメチル-3-(1,1,2,3,3,4,4,4-オクタフルオロブチル)イミダゾリウムカチオン、1,2-ジメチル-3-(2-トリフルオロメキシ-1,1,2-トリフルオロエチル)イミダゾリウムカチオン、1,2-ジメチル-3-(2-ヘプタフルオロプロポキシ-1,1,2-トリフルオロエチル)イミダゾリウムカチオンなどのフッ素系イミダゾール化合物カチオンが例示できるが、これらに限定されるものではない。

[0165] アニオン(X⁻)としては、テトラフルオロホウ酸アニオン、ヘキサフルオロリン酸アニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸アニオン、過塩素酸アニオン、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)炭素酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ジシアンアミドアニオン、トリフルオロ酢酸アニオン、有機カルボン酸アニオンおよびハロゲンイオンより選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0166] 本発明のイオン伝導層は、これらの官能基含有含フッ素ポリマー(I)とイオン性液体

とを含む。イオン性液体(II)と官能基含有含フッ素ポリマー(I)の配合比(質量比)は、電解質イオンの大きさ、電極材料、ポリマーにより変化するが、イオン性液体(II):ポリマー(I)が1:8~4:1であるのが好ましく、(II):(I)が1:4~2:1であるのが、電圧保持特性、放電容量が最適な値となるため特に好ましい。

[0167] 本発明のイオン伝導層には、さらに他のポリマーや電解質などを添加してもよい。

[0168] 添加可能な他のポリマーとしては、たとえばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブテン、ポリメチルビニルケトン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリピロール、ポリインドール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリイソチアナフテン、ポリフラン、ポリセレンフェン、ポリテルロフェン、ポリチオフェンビニレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリカルボン酸ビニル、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、セルロース樹脂、ポリシロキサン、ポリビニルピリジン、デンプン、ポリペプチド、ポリアルキルメタクリレート、ポリアルキルアクリレート、ポリヒドロキシアルキルメタクリレート、ポリヒドロキシアルキルアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、パーフルオロポリエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-(メタ)アクリル酸共重合体、フッ化ビニリデン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロメチルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロスルホン酸モノマー共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフル

オロメチルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、スチレン-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などの1種または2種以上が例示できる。その添加量は特に限定されないが、官能基含有含フッ素ポリマー(I)とイオン性液体の合計100質量%に対して80質量%以下、特に50質量%以下が好ましい。

- [0169] 電解質としては、臭素、ヨウ素、塩素などのハロゲン類; BX_3 、 PX_5 、 AsX_5 、 SbX_5 、 SO_3 などのルイス酸(Xはハロゲン原子); 硫酸、硝酸、リン酸、過塩素酸、テトラフルオロホウ酸などのプロトン酸; $FeCl_3$ 、 $MoCl_5$ 、 $SnCl_4$ 、 MoF_5 などの遷移金属ハライド; Li、Na、K、Csなどのアルカリ金属塩; テトラエチルアンモニウムやテトラブチルアンモニウムなどのアルキルアンモニウム塩などがあげられ、単体の形態または水系電解液あるいは非水系電解液などの形態で添加することができる。
- [0170] 非水系電解液の溶媒には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドや、スルホラン誘導体などがあげられる。
- [0171] 本発明はまた、官能基含有含フッ素ポリマー(I)とイオン性液体(II)とを含むアクチュエータ用のイオン伝導層形成用組成物にも関する。成分(I)と(II)の割合は上記のとおりである。
- [0172] この組成物を調製する際には、4-メチルペンタン-2-オン、2-ペンタノン、2-ブタン、シクロヘキサノン、アセトン、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、ジエチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメ

チルリン酸トリアミド、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロペンタフルオロプロパン、ジクロロフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロヘキサフルオロブタン、ジクロロオクタフルオロブタン、ペンタクロロペンタフルオロヘキサン、ジブromoテトラフルオロエタン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロ(ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロトリブチルアミンなどの溶媒を用いてもよい。

[0173] 本発明のアクチュエータ素子用電極層は、前記官能基含有含フッ素ポリマー (I) と前記イオン性液体 (II) と導電性ナノファイラー (III) を含む。

[0174] 導電性ナノファイラー (III) としては、導電性ナノカーボン材および導電性金属ナノ粒子があげられ、これらのうちの1種または2種以上を選択して用いることができる。ここにいう「ナノファイラー」とは、少なくとも1つの部分がナノレベル (0.1nmから1000nm) の構造 (粒子状、シート状、層状、針状、棒状、繊維状、筒状) を有するファイラーを意味する。以下、各導電性ナノファイラーについて詳述する。

[0175] (A) 導電性ナノカーボン材

ナノレベルの構造を有する炭素原子から構成される化合物のうち導電性をもつ化合物であり、具体的には以下のものが例示できる。

[0176] (A-1) フラーレン

球状に結合した構造をもつ炭素数が60以上の炭素分子である。

[0177] (A-2) カーボンナノボール (カーボンブラック)

炭化水素化合物の不完全燃焼物が熱分解することにより生成される黒色か帯灰黒色の粉末である。

[0178] (A-3) カーボンナノファイバー

鉄やコバルトなどの金属触媒を用いて気相の炭素源を適切な条件下で熱分解することにより合成される。繊維状炭素の組織としては、炭素網面の繊維軸に対する配向が平行 (リボン型)、垂直 (プレートレット型)、傾斜 (ヘリングボーン型) の3種類が主に知られている。

[0179] (A-4) カーボンナノチューブ (CNT)

カーボンナノファイバーの一種である。炭素によって形成される六員環ネットワーク (

グラフェンシート)が単層あるいは多層の同軸管状になった“フラーレン”フラーレンの一種である。単層のものをシングルウォールナノチューブ(SWNT)、複層のものをマルチウォールナノチューブ(MWNT)という。特に二層のものはダブルウォールナノチューブ(DWNT)とも呼ばれる。

[0180] (A-5)カーボンナノホーン(CNH)

カーボンナノファイバーの一種である。炭素によって形成される六員環ネットワーク(グラフェンシート)が通常多層の角(ホーン)状に繋がった炭素構造物である。

[0181] なお、これらのナノカーボン材としては、化学工業56巻、P50-62(2005)に記載されるものや、Langmuir、11巻、P3682-3866(1995)に記載のものなどもあげられる。そして、これらナノカーボン材の中では、カーボンナノファイバーが好ましく、さらにカーボンナノチューブが特に好ましい。

[0182] (B)導電性金属ナノ粒子

粒径が1nm~100nmの金属粒子である。金属ナノ粒子の構成金属は、金、銀、銅、白金、パラジウム、ニッケル、ロジウム、アルミニウム、スズ、亜鉛、鉛、チタンおよび、タンタルの金属からなるナノ粒子または、金、銀、銅、白金、パラジウム、ニッケル、ロジウム、アルミニウム、スズ、亜鉛、鉛、チタン、タンタル、および炭素のうちから選択される二種以上の金属からなる合金からなるナノ粒子を利用することで、目的・用途に合わせて適宜選定する。

[0183] これらの導電性ナノファイバーは使用する環境により適宜選択すればよいが、表面積が大きいことと、量子効果などにより高い伝導性を有する点で、導電性ナノカーボン材、さらにはカーボンナノチューブが好ましい。実用に供されるカーボンナノチューブの好適な例として、一酸化炭素を原料として比較的量産が可能なHiPco(カーボン・ナノテクノロジー・インコーポレーテッド社製)があげられるが、これに限定されるものではない。

[0184] 本発明のイオン伝導層は、これらの官能基含有含フッ素ポリマー(I)とイオン性液体とを含む。イオン性液体(II)と官能基含有含フッ素ポリマー(I)の配合比(質量比)は、電解質イオンの大きさ、電極材料、ポリマーにより変化するが、イオン性液体(II):ポリマー(I)が1:8~4:1であるのが好ましく、(II):(I)が1:4~2:1であるのが、電圧保

持特性、放電容量が最適な値となるため特に好ましい。

[0185] 本発明の電極層は、これらの官能基含有含フッ素ポリマー (I) とイオン性液体と導電性ナノファイラー (III) を含む。イオン性液体 (II) と官能基含有含フッ素ポリマー (I) の配合比 (質量比) は、電解質イオンの大きさ、電極材料、ポリマーにより変化するが、イオン性液体 (II) : ポリマー (I) が 1:8~4:1 であるのが好ましく、(II) : (I) が 1:4~2:1 であるのが、電圧保持特性、放電容量が最適な値となるため特に好ましい。導電性ナノファイラー (III) の含有量は、蓄電容量の点から、電極層全体の 1~60 質量% であるのが好ましく、5~40 質量% であるのがより好ましい。

[0186] 本発明の電極層には、さらに他のポリマー、電解質などを添加してもよい。

[0187] 添加可能な他のポリマーとしては、たとえばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブテン、ポリメチルビニルケトン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリピロール、ポリインドール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリイソチアナフテン、ポリフラン、ポリセレンフェン、ポリテルロフェン、ポリチオフェンビニレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリカルボン酸ビニル、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、セルロース樹脂、ポリシロキサン、ポリビニルピリジン、デンプン、ポリペプチド、ポリアルキルメタクリレート、ポリアルキルアクリレート、ポリヒドロキシアルキルメタクリレート、ポリヒドロキシアルキルアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、パーフルオロポリエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-(メタ)アクリル酸共重合体、フッ化ビニリデン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロメチルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体、テトラフ

ルオロエチレン-パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロスルホン酸モノマー共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロメチルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、スチレン-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などの1種または2種以上が例示できる。その添加量は官能基含有含フッ素ポリマー(I)と前記イオン性液体(II)と導電性ナノファイバー(III)の合計100質量%に対して80質量%以下、特に50質量%以下が好ましい。

- [0188] 電解質としては、臭素、ヨウ素、塩素などのハロゲン類; BX_3 、 PX_5 、 AsX_5 、 SbX_5 、 SO_3 などのルイス酸(Xはハロゲン原子); 硫酸、硝酸、リン酸、過塩素酸、テトラフルオロホウ酸などのプロトン酸; $FeCl_3$ 、 $MoCl_5$ 、 $SnCl_4$ 、 MoF_5 などの遷移金属ハライド; Li、Na、K、Csなどのアルカリ金属塩; テトラエチルアンモニウムやテトラブチルアンモニウムなどのアルキルアンモニウム塩などがあげられ、単体の形態または水系電解液あるいは非水系電解液などの形態で添加することができる。
- [0189] 非水系電解液の溶媒には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドや、スルホラン誘導体などがあげられる。
- [0190] 本発明はまた、官能基含有含フッ素ポリマー(I)とイオン性液体(II)と導電性ナノファイバー(III)を含むアクチュエータ用の電極層形成用組成物にも関する。成分(I)と(II)と成分(III)の割合は上記のとおりである。
- [0191] この組成物を調製する際には、4-メチルペンタン-2-オン、2-ペンタノン、2-ブタン、シクロヘキサノン、アセトン、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキ

サノール、ジエチルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ジクロロペンタフルオロプロパン、ジクロロフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロヘキサフルオロブタン、ジクロロオクタフルオロブタン、ペンタクロロペンタフルオロヘキサン、ジブromoテトラフルオロエタン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロ(ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロトリブチルアミンなどの溶媒を用いてもよい。

[0192] これらのイオン伝導層および電極層を用いて、本発明のアクチュエータ素子は形成される。

[0193] 本発明のアクチュエータ素子としては、前記本発明のイオン伝導層の表面に、前記本発明の電極層が相互に絶縁状態で少なくとも2個形成され、該電極層に電位差を与えることにより湾曲および変形を生じさせ得る3層構造のアクチュエータ素子と、前記本発明のイオン伝導層の表面に、前記本発明の電極層が相互に絶縁状態で少なくとも2個形成され、該電極層の表面に導電層が形成され、該導電層に電位差を与えることにより湾曲および変形を生じさせ得る5層構造のアクチュエータ素子が代表例としてあげられる。

[0194] 本発明のアクチュエータ素子は、各層の材料以外は、特開2005-176428号公報に記載されているアクチュエータ素子と同様であるので、以下、特開2005-176428号公報の図面および記載に従って説明する。

[0195] 3層構造のアクチュエータ素子の一実施形態の構成(概略断面図)は、図1に示すように、イオン伝導層1を電極層2a、2bで挟んだ3層構造である。電極層2a、2bは、相互に絶縁状態に形成されている。

[0196] イオン伝導層1の表面に、電極層2a、2bを形成して、アクチュエータ素子を得るには、たとえば各層の形成用の組成物を順次、展延法(キャスト法)により製膜し、溶媒を蒸発、乾燥させればよい。

- [0197] イオン伝導層1の厚さ、および電極層2の厚さは、いずれも10～500 μm の範囲、さらには50～200 μm の範囲で選択することが好ましい。また、各層の形成用組成物の製膜にあたっては、スピコート法、印刷法、スプレー法などが採用できる。さらに、押出成形法、射出成形法なども用いることができる。
- [0198] 5層構造のアクチュエータ素子の一実施形態の構成(概略断面図)は、図2に示すように、電極の表面伝導性を増すために、イオン伝導層1、ついで電極層2a、2b、さらに電極層の外側に導電層3a、3bが形成された5層構造である。
- [0199] 導電層3a、3bは、導電性材料から形成されていればよく、導電性材料としては、たとえばフラーレン、カーボンブラック、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、黒鉛、活性炭、導電性複酸化物、導電性金属酸化物、導電性金属リン酸塩、導電性金属カルコゲン化物、導電性金属(金、銀、銅、白金、パラジウム、ニッケル、ロジウム、アルミニウム、スズ、亜鉛、鉛、チタン、タンタルなどからなる群から選ばれた1種または2種以上の金属、またはこれら金属の少なくとも2種からなる合金)などが例示できる。
- [0200] また、モンモリロナイト、ベントナイト、カオリナイト、イモゴライト、マイカ、ヘクトライト、フルオロヘクトライト、サポナイト、ベイデライト、ノトロナイト、ステベンサイト、バーミキュライト、ハロイサイト、ボルコンスコイト、スコナイト、マガダイト、ケニアライトなどの粘土鉱物や複水酸化物に担持させて使用しても良く、また、ポリピロール、ポリインドール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレンなどの導電性樹脂に混合させて使用してもよい。
- [0201] 導電層3a、3bの形成にあたっては、プレス法、展延法(キャスト法)などによるカーボンナノチューブペーパーの接合;スパッタ法、蒸着法などによる貴金属層の接合;スプレー法、印刷法などによるカーボンペーストの塗布などの方法がある。これらのうち、スパッタ法による貴金属層の接合がより好ましい。導電層3の厚さは、10～50nmの範囲で選定することが好ましい。
- [0202] このようにして得られたアクチュエータ素子は、電極間に0.5～3Vの直流電圧を加えると、数秒以内に素子長の0.5～1倍程度の変位を得ることができる。また、このアクチュエータ素子は、空気中あるいは真空中で、柔軟に作動することができる。

- [0203] このようなアクチュエータ素子の作動原理は、図3に示すように、イオン伝導層1の表面に相互に絶縁状態で形成された電極層2a、2bに電位差がかかると、電極層2a、2b内の導電性ナノファイラー相とイオン性液体相の界面に電気二重層が形成され、それによる界面応力によって、電極層2a、2bが伸縮するためである。図3に示すように、プラス極側に曲がるのは、量子化学的効果により、導電性ナノファイラーがマイナス極側でより大きくのびる効果があることと、現在よく用いられるイオン性液体では、カチオン4のイオン半径が大きく、その立体効果によりマイナス極側がより大きくのびるからであると考えられる。図3において、4はイオン性液体のカチオンを示し、5はイオン性液体のアニオンを示す。
- [0204] 上記の方法で得ることのできるアクチュエータ素子によれば、導電性ナノファイラーとイオン性液体との界面有効面積が極めて大きくなることから、界面電気二重層におけるインピーダンスが小さくなり、導電性ナノファイラーの電気伸縮効果が有効に利用される効果に寄与する。また、機械的には、界面の接合の密着性が良好となり、素子の耐久性が大きくなる。その結果、空気中、真空中で、応答性がよく変位量の大きい、且つ耐久性のある素子を得ることができる。しかも、構造が簡単で、小型化が容易であり、小電力で作動することができる。
- [0205] 本発明のアクチュエータ素子は、空気中、真空中で耐久性良く作動し、しかも低電圧で柔軟に作動することから、安全性が必要な人と接するロボットのアクチュエータ（たとえば、ホームロボット、ペットロボット、アミューズメントロボットなどのパーソナルロボットのアクチュエータ）、また、宇宙環境用、真空チェンバー内用、レスキュー用などの特殊環境下で働くロボット、また、手術デバイスやマッスルスーツなどの医療、福祉用ロボット、さらにはマイクロマシーンなどのためのアクチュエータとして最適である。
- [0206] 特に、純度の高い製品を得るために、真空環境下、超クリーンな環境下での材料製造において、試料の運搬や位置決め等のためのアクチュエータの要求が高まっており、全く蒸発しないイオン性液体を用いた本発明のアクチュエータ素子は、汚染の心配のないアクチュエータとして、真空環境下でのプロセス用アクチュエータとして有効に用いることができる。
- [0207] なお、イオン伝導層表面への電極層の形成は少なくとも2層必要であるが、図4に

示すように、平面状のイオン伝導層1の表面に多数の電極層2を配置することにより、複雑な動きをさせることも可能である。このような素子により、蠕動運動による運搬や、マイクロマニピュレータなどを実現可能である。また、本発明のアクチュエータ素子の形状は、平面状とは限らず、任意の形状の素子が容易に製造可能である。例えば、図5に示すものは、径が1mm程度のイオン伝導層1のロッドの周囲に4本の電極層2を形成したものである。この素子により、細管内に挿入できるようなアクチュエータが実現可能である。

実施例

- [0208] 以下、本発明を合成例、実施例および比較例によって、より具体的かつ詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。
- [0209] 実施例に用いたイオン性液体は、ブチルメチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート(以下、「BMIBF₄」ともいう)を用いた。
- [0210] 実施例に用いたカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ(カーボン・ナノテクノロジー・インコーポレーテッド社製「Hi Pco」)(以下、「SWNT」ともいう)である。
- [0211] 実施例に用いた溶媒は、4-メチルペンタン-2-オン(以下、「MIBK」ともいう)である。
- [0212] 実施例に用いたカーボンナノチューブペーパーは、次のようにして得た。すなわち、単層カーボンナノチューブをpH=10のTritonX-100水溶液(0.5容量%)中に、超音波洗浄器中で2時間、超音波をかけて分散させた(0.6mg/ml)。その分散液50mlを、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルターを用いて吸引ろ過し、大量の水、メタノールで洗浄した。得られたものを自然乾燥後、フィルターから剥がすと、自立的なカーボンナノチューブのみが絡み合ってきた紙状のカーボンナノチューブペーパーが得られた(厚さは50μm程度)。表面の抵抗は、テスターで測って距離1cm程度で数オーム以下であった。
- [0213] また応答性の評価は、実施例で得られた3層構造フィルムまたは5層構造フィルムを、幅1mm×長さ15mmの短冊状に切断し、図6に示すように、端3mmの部分を電極付きホルダーに挟み、空気中で電圧を加え、レーザー変位計を用いて、固定端か

ら10mmの位置の変位を測定して行った。同時に、電圧と電流を測定した。

- [0214] 合成例1 (OH基を有する含フッ素アリルエーテル/VDF/HFP共重合体の合成)
300mLのステンレス製オートクレーブに、1H, 1H, 9H, 9H-パーフルオロ-2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネン-1-オール: $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (7.75g, 19.0mmol)と1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン(300g)、およびビス(ノルマルプロピル)パーオキシジカーボネートの50重量%メタノール溶液(2.41g)を入れ、ドライアイス/メタノール溶液で冷却し、系内を窒素ガスで3回置換した。その後、フッ化ビニリデン(VDF)(12.1g;190mmol)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)(12.4g;84.0mmol)を導入し、40°Cに昇温して、12時間攪拌させた。反応の進行とともに、系内のゲージ圧が反応前の0.48MPaから12時間後に0.17MPaまで低下した。
- [0215] この時点で未反応モノマーを放出し、析出した固形物を取り出し、アセトンに溶解させ、ついでヘキサンとトルエンの混合溶剤(50/50)で再沈殿させることにより共重合体を分離した。この共重合体を恒量になるまで真空乾燥し、共重合体(16.9g)を得た。
- [0216] この共重合体の組成比は、 ^1H -MNR分析および ^{19}F -NMR分析により分析したところ、VDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテルが87/5/8(モル%)であった。また、THFを溶媒として用いるGPC分析により測定した数平均分子量は12000、重量平均分子量は18000であった。
- [0217] 合成例2 (OH基を有する含フッ素アリルエーテル/VDF/HFP共重合体の合成)
300mLのステンレス製オートクレーブに、1H, 1H, 9H, 9H-パーフルオロ-2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネン-1-オール: $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (7.75g, 19.0mmol)と1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン(300g)、およびビス(ノルマルプロピル)パーオキシジカーボネートの50重量%メタノール溶液(2.41g)を入れ、ドライアイス/メタノール溶液で冷却し、系内を窒素ガスで3回置換した。その後、VDF(10.6g;165mmol)とHFP(12.6g, 84.2mmol)を導入し、40°Cに昇温して、12時間攪拌させた。反応の進行とともに、系内のゲージ圧が反応前の0.43MPaから12時間後に0.16MPaまで低下した。

[0218] この時点で未反応モノマーを放出し、析出した固形物を取り出し、アセトンに溶解させ、ついでヘキサンとトルエンの混合溶剤(50/50)で再沈殿させることにより共重合体を分離した。この共重合体を恒量になるまで真空乾燥し、共重合体(16.9g)を得た。

[0219] この共重合体の組成比は、 ^1H -MNR分析および ^{19}F -NMR分析により分析したところ、VDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテルが82/11/7(モル%)であった。また、THFを溶媒として用いるGPC分析により測定した数平均分子量は12000、重量平均分子量は18000であった。

[0220] 合成例3(CO_2H 基を有する含フッ素アリルエーテル/VDF/HFP共重合体の合成)

300mLのステンレス製オートクレーブに、9H, 9H-パーフルオロ-2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネン酸: $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{H}$ (8.00g, 19.0mmol)と1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン(300g)、およびビス(ノルマルプロピル)パーオキシジカーボネートの50重量%メタノール溶液(2.41g)を入れ、ドライアイス/メタノール溶液で冷却し、系内を窒素ガスで3回置換した。その後、VDF(12.1g, 190mmol)とHFP(12.4g, 84.0mmol)を導入し、 40°C に昇温して、12時間攪拌させた。反応の進行とともに、系内のゲージ圧が反応前の0.47MPaから12時間後に0.15MPaまで低下した。

[0221] この時点で未反応モノマーを放出し、析出した固形物を取り出し、アセトンに溶解させ、ついでヘキサンとトルエンの混合溶剤(50/50)で再沈殿させることにより共重合体を分離した。この共重合体を恒量になるまで真空乾燥し、共重合体(18.3g)を得た。

[0222] この共重合体の組成比は、 ^1H -MNR分析および ^{19}F -NMR分析により分析したところ、VDF/HFP/ CO_2H 基含有含フッ素アリルエーテルが88/5/7(モル%)であった。また、THFを溶媒として用いるGPC分析により測定した数平均分子量は11000、重量平均分子量は16000であった。

[0223] 合成例4(メタクリロイル基含有含フッ素アリルエーテル/VDF/HFP共重合体の合成)

200mL三つ口フラスコに、MIBK(100ml)、合成例1で得たOH基含有含フッ素アリルエーテル/VDF/HFP共重合体10.0gと、ピリジン(1.44g, 18.2mmol)を入れ、3°Cに冷却した。窒素気流下、メタクリル酸クロリド(0.95g, 9.1mmol)を滴下した。滴下終了後、室温まで温度を上げさらに6時間攪拌した。

[0224] 反応後のMIBK溶液を分液漏斗に入れ、イオン交換水洗、2%塩酸水洗浄、5%NaCl水洗浄し、さらにイオン交換水洗を行った。有機層を分取した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過後、減圧下で溶媒を除去した。このポリマーをアセトンに再度溶解させ、ヘキサンで再沈殿させることにより共重合体を分離した。この共重合体を室温で恒量になるまで真空乾燥し、共重合体(9.3g)を得た。

[0225] このMEK溶液を、¹⁹F-NMR分析により調べたところ、メタクリロイル基含有率は89モル%であった。またIR分析を行なったところ、炭素-炭素二重結合の吸収が1660cm⁻¹に、C=Oの吸収が1770cm⁻¹に観測された。

[0226] 比較例1[イオン性液体(BMIBF₄)とVDF/HFP共重合体とカーボンナノチューブから構成される3層構造フィルム]

[0227] (1)単層カーボンナノチューブ(SWNT)とBMIBF₄のゲル状組成物の調製:

SWNT(63mg)とBMIBF₄(245mg)とを15分間練り合わせ、SWNTを21重量%含むゲル状組成物を調製した。練り合わせることで、イオン性液体がカーボンナノチューブによりゲル化された。

[0228] (2)イオン性液体のVDF/HFP共重合体をSWNTで挟んだ3層構造の膜の作製:

上記(1)で調製したSWNTのゲル状組成物(160mg)、VDF/HFP共重合体(VDF:HFP=85:15, 80mg)およびMIBK(1.5ml)を、70~80°Cで加熱混合して、1層目(電極層)と3層目(電極層)を構成するゲル状組成物を調製した。その間に挟む2層目(イオン伝導層)を構成するゲル状組成物は、BMIBF₄(163mg)、VDF/HFP共重合体(VDF:HFP=85:15, 82mg)およびMIBK(0.6ml)を、70~80°Cで加熱混合して調製した。1層目のゲル状組成物を基板に流し込み、スペーサーをガイドとして平坦にならし、数分間乾燥した後に、もう一枚のスペーサーを重ねて、2層目のゲル状組成物を流し込んでならした。同様にして、3層目を重ね、一昼夜自然乾燥した後に真空乾燥して3層構造のフィルムを作製した。

[0229] (3) 3層構造フィルムの応答性の評価:

応答性の評価は、上述した方法によりレーザー変位計を用いて行った。表1に、加えた0.1Hzの方形波電圧の電圧値とその時の応答変位量を示す。

[0230] [表1]

表 1

電圧 (V)	2	3	4	5
変位 (mm)	0.16	0.33	0.65	1.07

[0231] 実施例1[イオン性液体(BMIBF₄)とVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体とカーボンナノチューブから構成される3層構造フィルム]

[0232] (1) 単層カーボンナノチューブ(SWNT)とBMIBF₄のゲル状組成物の調製:

SWNT(63mg)とBMIBF₄(245mg)とを15分間練り合わせ、SWNTを21重量%含むゲル状組成物を調製した。練り合わせることにより、イオン性液体がカーボンナノチューブによりゲル化された。

[0233] (2) イオン性液体のVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体をSWNTで挟んだ3層構造の膜の作製:

上記(1)で調製したSWNTのゲル状組成物(160mg)、合成例1で得られたVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体(VDF:HFP:OH基含有含フッ素アリルエーテル=87:5:8, 80mg)およびMIBK(1.5ml)を、70~80°Cで加熱混合して、1層目(電極層)と3層目(電極層)を構成するゲル状組成物を調製した。その間に挟む2層目(イオン伝導層)を構成するゲル状組成物は、BMIBF₄(163mg)、合成例1で得られたVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体(VDF:HFP:OH基含有含フッ素アリルエーテル=87:5:8, 82mg)およびMIBK(0.6ml)を、70~80°Cで加熱混合して調製した。1層目のゲル状組成物を基板に流し込み、スぺーサーをガイドとして平坦にならし、数分間乾燥した後に、もう一枚のスぺーサーを重ねて、2層目のゲル状組成物を流し込んでならした。同様にして、3層目を重ね、一昼夜自然乾燥した後に真空乾燥して3層構造のフィルムを作製した。

[0234] (3) 3層構造フィルムの応答性の評価:

応答性の評価は、上述した方法によりレーザー変位計を用いて行った。表2に、加えた0.1Hzの方形波電圧の電圧値とその時の応答変位量を示す。

[0235] [表2]

表 2

電圧 (V)	2	3	4	5
変位 (mm)	0.18	0.38	0.72	1.36

[0236] 実施例2[イオン性液体(BMIBF₄)とVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体とカーボンナノチューブから構成される3層構造フィルム]

[0237] (1) 単層カーボンナノチューブ(SWNT)とBMIBF₄のゲル状組成物の調製:

SWNT(63mg)とBMIBF₄(245mg)とを15分間練り合わせ、SWNTを21重量%含むゲル状組成物を調製した。練り合わせることにより、イオン性液体がカーボンナノチューブによりゲル化された。

[0238] (2) イオン性液体のVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体をSWNTで挟んだ3層構造の膜の作製:

上記(1)で調製したSWNTのゲル状組成物(160mg)、合成例2で得られたVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体(VDF:HFP:OH基含有含フッ素アリルエーテル=82:11:7, 80mg)およびMIBK(1.5ml)を、70~80℃で加熱混合して、1層目(電極層)と3層目(電極層)を構成するゲル状組成物を調製した。その間に挟む2層目(イオン伝導層)を構成するゲル状組成物は、BMIBF₄(163mg)、合成例2で得られたVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体(VDF:HFP:OH基含有含フッ素アリルエーテル=81:12:7, 82mg)およびMIBK(0.6ml)を、70~80℃で加熱混合して調製した。1層目のゲル状組成物を基板に流し込み、スぺーサーをガイドとして平坦にならし、数分間乾燥した後に、もう一枚のスぺーサーを重ねて、2層目のゲル状組成物を流し込んでならした。同様にして、3層目を重ね、一昼夜自然乾燥した後に真空乾燥して3層構造のフィルムを作製した。

。

[0239] (3) 3層構造フィルムの応答性の評価:

応答性の評価は、上述した方法によりレーザー変位計を用いて行った。表3に、加えた0.1Hzの方形波電圧の電圧値とその時の応答変位量を示す。

[0240] [表3]

表 3

電圧 (V)	2	3	4	5
変位 (mm)	0.20	0.39	0.74	1.32

[0241] 実施例3[イオン性液体(1-(1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル)-3-メチルイミダゾリウムビストリフルオロメチルスルホンイミド)とVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体とカーボンナノチューブから構成される3層構造フィルム]

[0242] (1) 単層カーボンナノチューブ(SWNT)と1-(1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル)-3-メチルイミダゾリウムビストリフルオロメチルスルホンイミドのゲル状組成物の調製:

SWNT(63mg)と1-(1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル)-3-メチルイミダゾリウムビストリフルオロメチルスルホンイミド(245mg)とを15分間練り合わせ、SWNTを21重量%含むゲル状組成物を調製した。練り合わせることにより、イオン性液体がカーボンナノチューブによりゲル化された。

[0243] (2) イオン性液体のVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体をSWNTで挟んだ3層構造の膜の作製:

上記(1)で調製したSWNTのゲル状組成物(160mg)、合成例1で得られたVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体(VDF:HFP:OH基含有含フッ素アリルエーテル=87:5:8, 80mg)およびMIBK(1.5ml)を、70~80°Cで加熱混合して、1層目(電極層)と3層目(電極層)を構成するゲル状組成物を調製した。その間に挟む2層目(イオン伝導層)を構成するゲル状組成物は、1-(1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル)-3-メチルイミダゾリウムビストリフルオロメチルスルホンイミド(163mg)、合成例1で得られたVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリ

ルエーテル共重合体(VDF:HFP:OH基含有含フッ素アリルエーテル=87:5:8, 82mg)およびMIBK(0.6ml)を、70~80°Cで加熱混合して調製した。1層目のゲル状組成物を基板に流し込み、スペーサーをガイドとして平坦にならし、数分間乾燥した後に、もう一枚のスペーサーを重ねて、2層目のゲル状組成物を流し込んでならした。同様にして、3層目を重ね、一昼夜自然乾燥した後に真空乾燥して3層構造のフィルムを作製した。

[0244] (3) 3層構造フィルムの応答性の評価:

応答性の評価は、上述した方法によりレーザー変位計を用いて行った。表4に、加えた0.1Hzの方形波電圧の電圧値とその時の応答変位量を示す。

[0245] [表4]

表 4

電圧 (V)	2	3	4	5
変位 (mm)	0.20	0.39	0.78	1.51

[0246] 実施例4[イオン性液体(BMIBF₄)とVDF/HFP/CO₂H基含有含フッ素アリルエーテル共重合体とカーボンナノチューブから構成される3層構造フィルム]

[0247] (1) 単層カーボンナノチューブ(SWNT)とBMIBF₄の組成物の調製:

SWNT(63mg)とBMIBF₄(245mg)とを15分間練り合わせ、SWNTを21重量%含むゲル状組成物を調製した。練り合わせることで、イオン性液体がカーボンナノチューブによりゲル化された。

[0248] (2) イオン性液体のVDF/HFP/CO₂H基含有フッ素アリルエーテル共重合体をSWNTで挟んだ3層構造の膜の作製:

上記(1)で調製したSWNTのゲル状組成物(160mg)、合成例3で得られたVDF/HFP/CO₂H基含有フッ素アリルエーテル共重合体(VDF:HFP:CO₂H基含有含フッ素アリルエーテル=87:5:8, 80mg)およびMIBK(1.5ml)を、70~80°Cで加熱混合して、1層目(電極層)と3層目(電極層)を構成するゲル状組成物を調製した。その間に挟む2層目(イオン伝導層)を構成するゲル状組成物は、BMIBF₄(163mg)、合成例3で得られたVDF/HFP/CO₂H基含有フッ素アリルエーテル共重合

体(VDF:HFP:CO₂H基含有含フッ素アリルエーテル=88:5:7, 82mg)およびMIBK(0.6ml)を、70~80°Cで加熱混合して調製した。1層目のゲル状組成物を基板に流し込み、スペーサーをガイドとして平坦にならし、数分間乾燥した後に、もう一枚のスペーサーを重ねて、2層目のゲル状組成物を流し込んでならした。同様にして、3層目を重ね、一昼夜自然乾燥した後に真空乾燥して3層構造のフィルムを作製した。

[0249] (3) 3層構造フィルムの応答性の評価:

応答性の評価は、上述した方法によりレーザー変位計を用いて行った。表5に、加えた0.1Hzの方形波電圧の電圧値とその時の応答変位量を示す。

[0250] [表5]

表 5

電圧 (V)	2	3	4	5
変位 (mm)	0.15	0.35	0.71	1.19

[0251] 実施例5[イオン性液体(BMIBF₄)とVDF/HFP/メタクリロイル基含有含フッ素アリルエーテル共重合体とカーボンナノチューブから構成される3層構造フィルム]

[0252] (1) 単層カーボンナノチューブ(SWNT)とBMIBF₄のゲル状組成物の調製:

SWNT(63mg)とBMIBF₄(245mg)とを15分間練り合わせ、SWNTを21重量%含むゲル状組成物を調製した。練り合わせることで、イオン性液体がカーボンナノチューブによりゲル化された。

[0253] (2) イオン性液体の合成例4で得られたVDF/HFP/メタクリロイル基含有含フッ素アリルエーテル共重合体をSWNTのゲル状組成物で挟んだ3層構造の膜の作製:

上記(1)で調製したSWNTのゲル状組成物(160mg)、合成例4で得られたVDF/HFP/メタクリロイル基含有含フッ素アリルエーテル共重合体(VDF:HFP:メタクリロイル基含有含フッ素アリルエーテル=87:5:8, 80mg)と活性エネルギー線硬化開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン(2.0mg)、およびMIBK(1.5ml)を、70~80°Cで加熱混合することで、1層目(電極層)と3層目(電極層)を構成するゲル状組成物を調製した。その間に挟む2層目(イオン伝導層)を構成するゲ

ル状組成物は、BMIBF₄ (163mg)、合成例4で得られたVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体のメタクリル変性共重合体ゲル(VDF:HFP:メタクリロイル基含有含フッ素アリルエーテル:OH基含有含フッ素アリルエーテル=87:5:7:1, 82mg)と活性エネルギー線硬化開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン(2.0mg)、およびMIBK(0.6ml)を、70~80°Cで加熱混合して調製した。1層目のゲル状組成物を基板に流し込み、スペーサーをガイドとして平坦にならし、数分間乾燥した後、室温下、1500mJ/cm²の強度で光照射し、もう一枚のスペーサーを重ねて、2層目のゲル状組成物を流し込んでならし、室温下、1500mJ/cm²の強度で光照射した。同様にして、3層目を重ね、一昼夜自然乾燥した後に真空乾燥して3層構造のフィルムを作製した。

[0254] (3) 3層構造フィルムの応答性の評価:

応答性の評価は、上述した方法によりレーザー変位計を用いて行った。表6に、加えた0.1Hzの方形波電圧の電圧値とその時の応答変位量を示す。

[0255] [表6]

表 6

電圧 (V)	2	3	4	5
変位 (mm)	0.23	0.43	0.84	1.59

[0256] 比較例2[イオン性液体(BMIBF₄)とVDF/HFP共重合体とカーボンナノチューブから構成される3層構造フィルムを、さらにカーボンナノチューブペーパーをプレスで接合した5層構造フィルム]

[0257] (1) 単層カーボンナノチューブ(SWNT)とBMIBF₄のゲル状組成物の調製:

SWNT(63mg)とBMIBF₄(245mg)とを15分間練り合わせ、SWNTを21重量%含むゲル状組成物を調製した。

[0258] (2) イオン性液体のVDF/HFP共重合体をSWNTで挟んだ3層構造の膜の作製:

比較例1と同様の方法で3層構造のフィルムを作製した。配合割合は、1層目(電極層)と3層目(電極層)として、上記(1)で調製したSWNTゲル(160mg)、VDF/HFP共重合体(VDF:HFP=88:12, 80mg)およびMIBK(1.5ml)を配合した。そ

の間に挟む2層目(イオン伝導層)として、BMIBF₄(163mg)、VDF/HFP共重合体(VDF:HFP=88:12, 82mg)およびMIBK(0.6ml)を配合した。

[0259] (3)5層構造フィルムの作製:

上記(2)で作製した3層構造のフィルムに、カーボンナノチューブペーパー(導電層)をプレスで両面から接合した。

[0260] (4)5層構造フィルムの応答性の評価:

応答性の評価は実施例1と同様にして行った。表7に、加えた0.1Hzの方形波電圧の電圧値とその時の応答変位量を示す。

[0261] [表7]

表 7

電圧 (V)	2	3	4	5
変位 (mm)	0.28	0.76	1.16	1.80

[0262] 実施例6[イオン性液体(BMIBF₄)とVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体とカーボンナノチューブから構成される3層構造フィルムを、さらにカーボンナノチューブペーパーをプレスで接合した5層構造フィルム]

[0263] (1)単層カーボンナノチューブ(SWNT)とBMIBF₄のゲル状組成物の調製:

SWNT(63mg)とBMIBF₄(245mg)とを15分間練り合わせ、SWNTを21重量%含むゲル状組成物を調製した。

[0264] (2)イオン性液体の合成例2で得られたVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体をSWNTで挟んだ3層構造の膜の作製:

実施例1と同様の方法で3層構造のフィルムを作製した。配合割合は、1層目(電極層)と3層目(電極層)として、上記(1)で調製したSWNTゲル(160mg)、合成例2で得られたVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体(VDF:HFP:OH基含有含フッ素アリルエーテル=82:11:7, 80mg)およびMIBK(1.5ml)を配合した。その間に挟む2層目(イオン伝導層)として、BMIBF₄(163mg)、合成例2で得られたVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体(VDF:HFP:OH基含有含フッ素アリルエーテル=82:11:7, 82mg)およびMIBK(0.6ml)

を配合した。

[0265] (3)5層構造フィルムの作製:

上記(2)で作製した3層構造のフィルムに、カーボンナノチューブペーパー(導電層)をプレスで両面から接合した。

[0266] (4)5層構造フィルムの応答性の評価:

応答性の評価は実施例1と同様にして行った。表8に、加えた0.1Hzの方形波電圧の電圧値(ピーク・ツー・ピーク)とその時の応答変位量(ピーク・ツー・ピーク)を示す。

[0267] [表8]

表 8

電圧 (V)	2	3	4	5
変位 (mm)	0.35	0.93	1.40	2.29

[0268] 実施例7[イオン性液体(BMIBF₄)とVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体とカーボンナノチューブから構成される3層構造フィルムを、さらにカーボンナノチューブペーパーをプレスで接合した5層構造フィルム]

[0269] (1)単層カーボンナノチューブ(SWNT)とBMIBF₄のゲル状組成物の調製:

SWNT(63mg)とBMIBF₄(245mg)とを15分間練り合わせ、SWNTを21重量%含むゲル状組成物を調製した。

[0270] (2)イオン性液体の合成例2で得られたVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体をSWNTで挟んだ3層構造の膜の作製:

実施例1と同様の方法で3層構造のフィルムを作製した。配合割合は、1層目(電極層)と3層目(電極層)として、上記(1)で調製したSWNTのゲル状組成物(160mg)、合成例2で得られたVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体(VDF:HFP:OH基含有含フッ素アリルエーテル=88:5:7, 80mg)およびMIBK(1.5ml)を配合した。その間に挟む2層目(イオン伝導層)として、BMIBF₄(163mg)、合成例2で得られたVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体(VDF:HFP:OH基含有含フッ素アリルエーテル=88:5:7, 82mg)およびMIBK(

0.6ml)を配合した。

[0271] (3)5層構造フィルムの作製:

上記(2)で作製した3層構造のフィルムに、カーボンナノチューブペーパー(導電層)をプレスで両面から接合した。

[0272] (4)5層構造フィルムの応答性の評価:

応答性の評価は実施例1と同様にして行った。表9に、加えた0.1Hzの方形波電圧の電圧値(ピーク・ツー・ピーク)とその時の応答変位量(ピーク・ツー・ピーク)を示す。

[0273] [表9]

表 9

電圧 (V)	2	3	4	5
変位 (mm)	0.33	0.90	1.37	2.00

[0274] 比較例3[イオン性液体(BMIBF₄)のVDF/HFP共重合体ゲルとカーボンナノチューブから構成される3層構造フィルムを、金スパッタ法で導電層を形成した5層構造フィルム]

[0275] (1)単層カーボンナノチューブ(SWNT)とBMIBF₄のゲル状組成物の調製:

SWNT(63mg)とBMIBF₄(245mg)とを15分間練り合わせ、SWNTを21重量%含むゲル状組成物を調製した。

[0276] (2)イオン性液体のVDF/HFP共重合体をSWNTで挟んだ3層構造の膜の作製:

比較例1と同様の方法で3層構造のフィルムを作製した。配合割合は、1層目(電極層)と3層目(電極層)として、上記(1)で調製したSWNTのゲル状組成物(160mg)、VDF/HFP共重合体(VDF:HFP=88:12, 80mg)およびMIBK(1.5ml)を配合した。その間に挟む2層目(イオン伝導層)として、BMIBF₄(163mg)、VDF/HFP共重合体(VDF:HFP=88:12, 82mg)およびMIBK(0.6ml)を配合した。

[0277] (3)5層構造フィルムの作製:

上記(2)で作製した3層構造のフィルムの両面に、導電層としてスパッタ法により金をつけた(走査電子顕微鏡試料作製用スパッタマシンを使用、20mAで片面計20分

）。

[0278] (4)5層構造フィルムの応答性の評価:

応答性の評価は比較例1と同様にして行った。表10に、加えた0.1Hzの方形波電圧の電圧値とその時の応答変位量を示す。

[0279] [表10]

表 10

電圧 (V)	2	3	4	5
変位 (mm)	0.47	0.77	1.18	1.79

[0280] 実施例8[イオン性液体(BMIBF₄)のVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体とカーボンナノチューブから構成される3層構造フィルムを、金スパッタ法で導電層を形成した5層構造フィルム]

[0281] (1)単層カーボンナノチューブ(SWNT)とBMIBF₄のゲル状組成物の調製:

SWNT(63mg)とBMIBF₄(245mg)とを15分間練り合わせ、SWNTを21重量%含むゲル状組成物を調製した。

[0282] (2)イオン性液体の合成例2で得られたVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体をSWNTで挟んだ3層構造の膜の作製:

実施例1と同様の方法で3層構造のフィルムを作製した。配合割合は、1層目(電極層)と3層目(電極層)として、上記(1)で調製したSWNTゲル(160mg)、合成例2で得られたVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体(VDF:HFP:OH基含有含フッ素アリルエーテル=88:5:7, 80mg)およびMIBK(1.5ml)を配合した。その間に挟む2層目(イオン伝導層)として、BMIBF₄(163mg)、合成例2で得られたVDF/HFP/OH基含有含フッ素アリルエーテル共重合体(VDF:HFP:OH基含有含フッ素アリルエーテル=82:11:7, 82mg)およびMIBK(0.6ml)を配合した。

[0283] (3)5層構造フィルムの作製:

上記(2)で作製した3層構造のフィルムの両面に、導電層としてスパッタ法により金をつけた(走査電子顕微鏡試料作製用スパッタマシンを使用、20mAで片面計20分

)。

[0284] (4)5層構造フィルムの応答性の評価:

応答性の評価は実施例1と同様にして行った。表11に、加えた0.1Hzの方形波電圧の電圧値とその時の応答変位量を示す。

[0285] [表11]

表 1 1

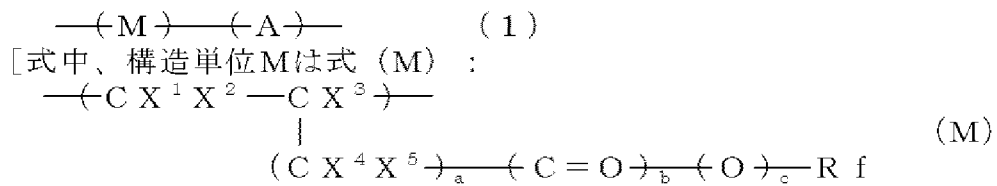
電圧 (V)	2	3	4	5
変位 (mm)	0.55	0.83	1.24	1.98

産業上の利用可能性

[0286] 本発明によれば、低電圧で駆動でき、空気中および真空中で安定にかつ速い応答性で作動し、さらに変位量、変位力が大きく、柔軟性も含めて機械的強度が高いため繰り返し耐久性が長く、しかも製造法が極めて簡単であり、かつ簡単な構造のため小型化が容易であり、幅広い用途への実用化を進め得るアクチュエータ素子を提供することができる。

[4] 前記官能基含有含フッ素ポリマー (I) が、式 (1) :

[化2]



(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、HまたはF; X^3 はH、F、 CH_3 または CF_3 ; X^4 および X^5 は同じかまたは異なり、H、Fまたは CF_3 ; Rfは官能基Y (Yは同じかまたは異なりいずれも $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CN}$ 、ヨウ素原子、エポキシ基または(メタ)アクリロイル基)を1~5個有し、官能基に含まれる炭素数を除く炭素数が1~50の含フッ素アルキル基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基; a は0~10の整数; b および c は同じかまたは異なり、0または1)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、構造単位Aは該式 (M) で示される構造単位を与える含フッ素エチレン性単量体と共重合可能な単量体由来の構造単位である]で示され、構造単位Mを0.1~100モル%および構造単位Aを0~99.9モル%含む官能基含有含フッ素ポリマー (Ia) である請求の範囲第3項記載のアクチュエータ素子用電極層。

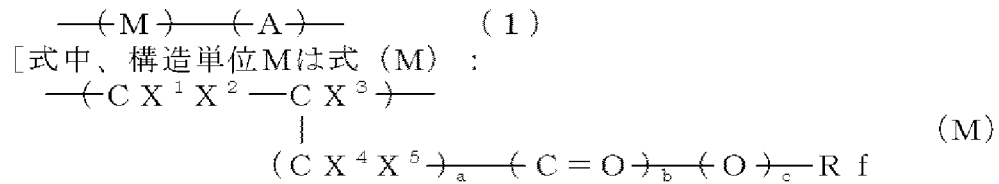
[5] 請求の範囲第1項または第2項記載のイオン伝導層の表面に、請求の範囲第3項または第4項記載の電極層が相互に絶縁状態で少なくとも2個形成され、該電極層に電位差を与えることにより湾曲および変形を生じさせ得るアクチュエータ素子。

[6] 請求の範囲第1項または第2項記載のイオン伝導層の表面に、請求の範囲第3項または第4項記載の電極層が相互に絶縁状態で少なくとも2個形成され、該電極層の表面に導電層が形成され、該導電層に電位差を与えることにより湾曲および変形を生じさせ得るアクチュエータ素子。

[7] ポリマー側鎖および/またはポリマー主鎖末端に $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CN}$ 、ヨウ素原子、エポキシ基または(メタ)アクリロイル基よりなる群から選ばれる官能基を有する官能基含有含フッ素ポリマー (I) とイオン性液体とを含むアクチュエータ素子用イオン伝導層の形成用組成物。

[8] 前記官能基含有含フッ素ポリマー(I)が、式(1)：

[化3]

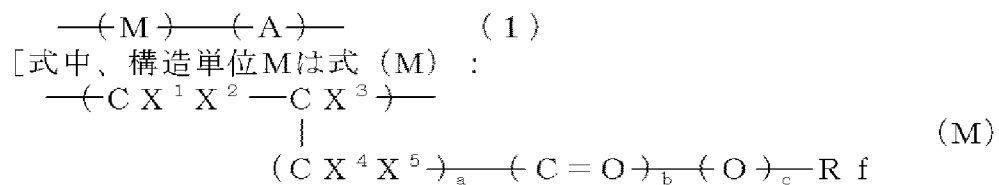


(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、HまたはF； X^3 はH、F、 CH_3 または CF_3 ； X^4 および X^5 は同じかまたは異なり、H、Fまたは CF_3 ；Rfは官能基Y(Yは同じかまたは異なりいずれも-OH、-COOH、-COOR、-CN、ヨウ素原子、エポキシ基または(メタ)アクリロイル基)を1~5個有し、官能基に含まれる炭素数を除く炭素数が1~50の含フッ素アルキル基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；aは0~10の整数；bおよびcは同じかまたは異なり、0または1)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、構造単位Aは該式(M)で示される構造単位を与える含フッ素エチレン性単量体と共重合可能な単量体に由来する構造単位である]で示され、構造単位Mを0.1~100モル%および構造単位Aを0~99.9モル%含む官能基含有含フッ素ポリマー(Ia)である請求の範囲第7項記載のアクチュエータ素子用イオン伝導層の形成用組成物。

[9] ポリマー側鎖および/またはポリマー主鎖末端に-OH、-COOH、-COOR、-CN、ヨウ素原子、エポキシ基または(メタ)アクリロイル基よりなる群から選ばれる官能基を有する官能基含有含フッ素ポリマー(I)とイオン性液体(II)と導電性ナノファイバー(III)とを含むアクチュエータ素子用電極層の形成用組成物。

[10] 前記官能基含有含フッ素ポリマー(I)が、式(1)：

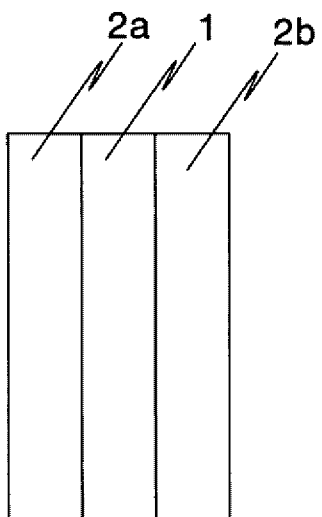
[化4]



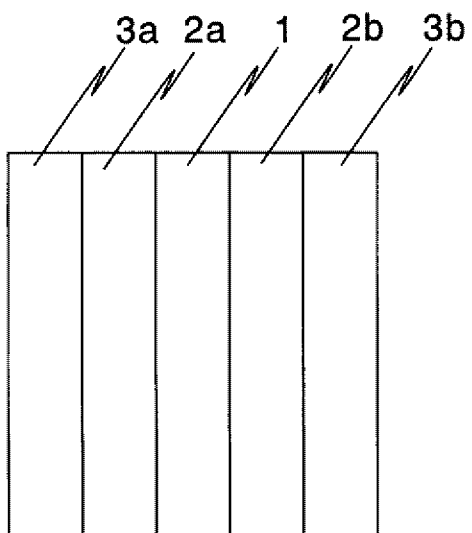
(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、HまたはF； X^3 はH、F、 CH_3 または CF_3 ； X^4 および X^5 は同じかまたは異なり、H、Fまたは CF_3 ；Rfは官能基Y(Yは同じかまたは

異なりいずれも-OH、-COOH、-COOR、-CN、ヨウ素原子、エポキシ基または(メタ)アクリロイル基)を1~5個有し、官能基に含まれる炭素数を除く炭素数が1~50の含フッ素アルキル基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基; aは0~10の整数; bおよびcは同じかまたは異なり、0または1)で示される含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、構造単位Aは該式(M)で示される構造単位を与える含フッ素エチレン性単量体と共重合可能な単量体に由来する構造単位である]で示され、構造単位Mを0.1~100モル%および構造単位Aを0~99.9モル%含む官能基含有含フッ素ポリマー(Ia)である請求の範囲第9項記載のアクチュエータ素子用電極層の形成用組成物。

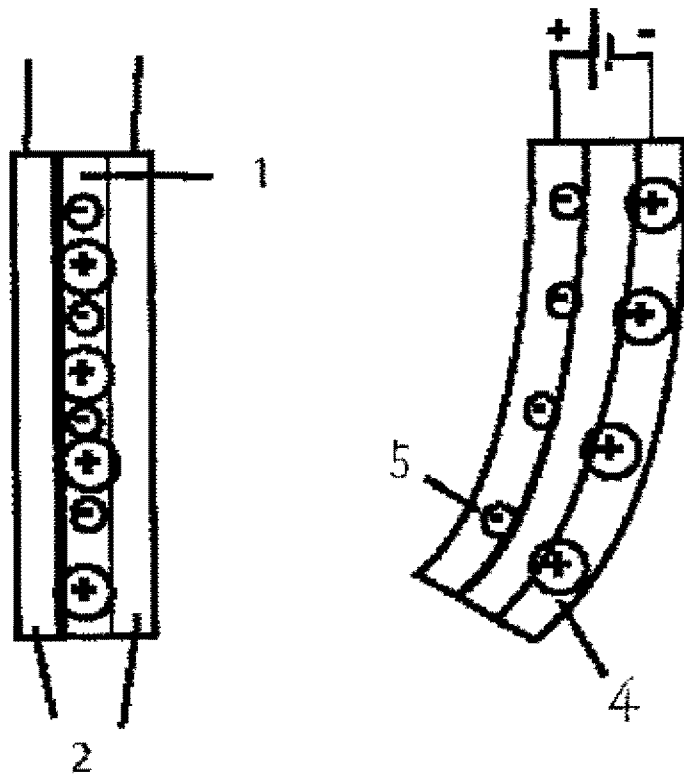
[図1]



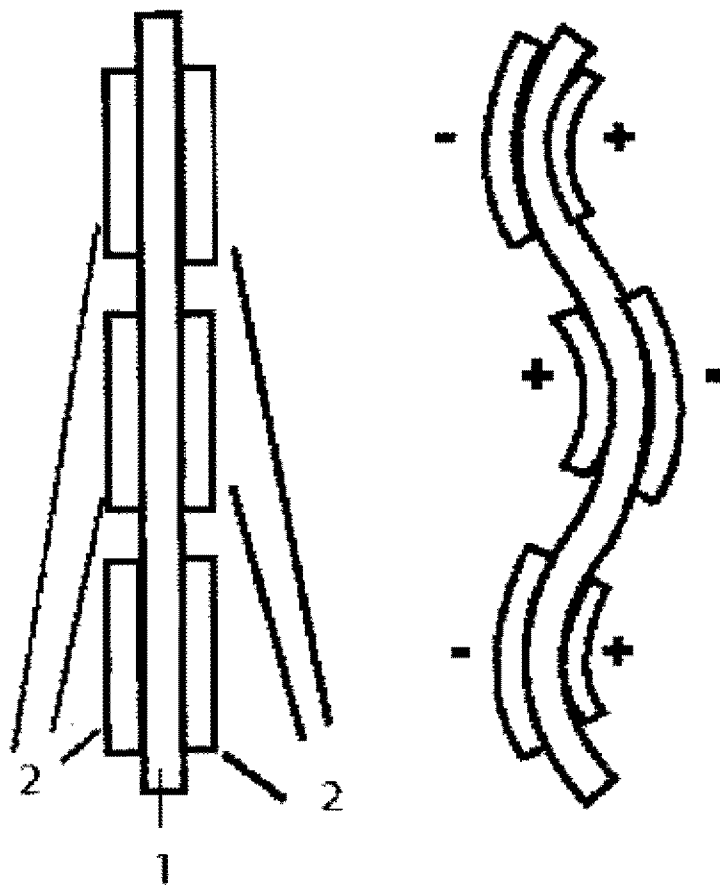
[図2]



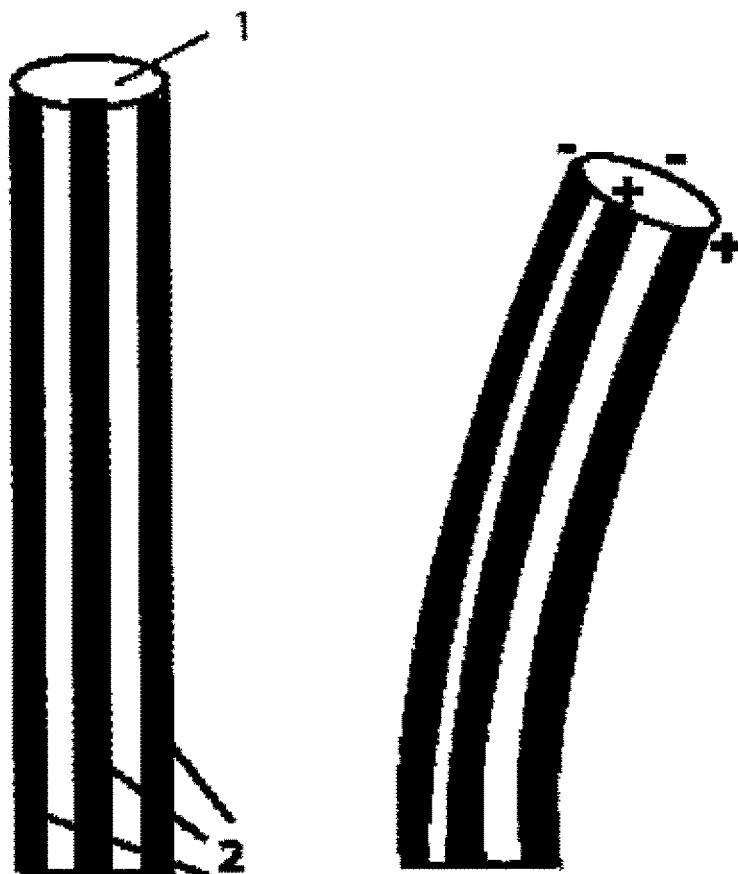
[図3]



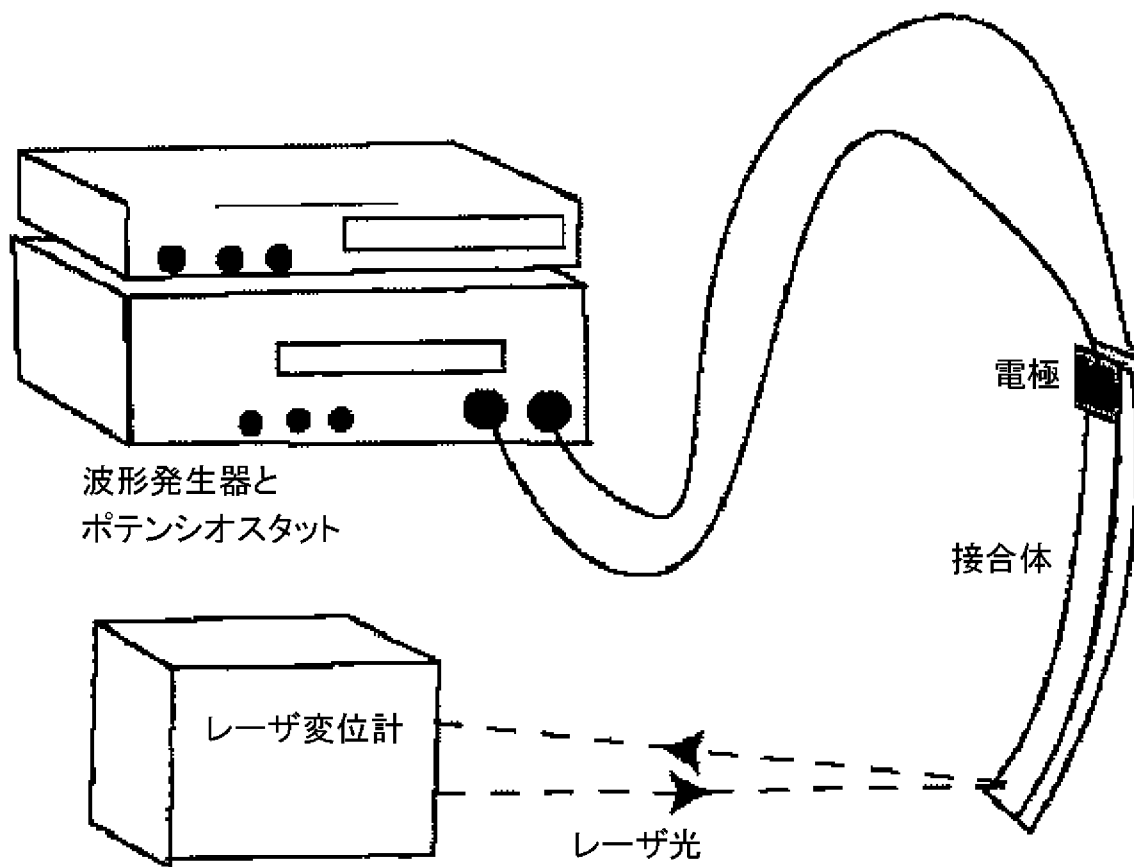
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/050911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/06(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L27/12(2006.01)i, H02N11/00(2006.01)i, B81B3/00(2006.01)n

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)

H01B1/06, C08K3/00, C08K5/00, C08L27/12, H02N11/00, B81B3/00

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/057772 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 23 June, 2005 (23.06.05), Full text; Figs. 1 to 12 & JP 2005-176428 A & EP 1693950 A1	1-10
Y	JP 2004-349240 A (Daikin Industries, Ltd.), 09 December, 2004 (09.12.04), Claims; Par. Nos. [0003] to [0025] & WO 2004-059664 A1 & CA 2503028 A1 & EP 1577900 A1 & US 2005/0233221 A1	1-10
Y	WO 2004/036599 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 29 April, 2004 (29.04.04), Claims; description, pages 1 to 5 & CA 2500172 A1 & EP 1551036 A1 & US 2005/0170255 A1	1-10

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

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

Date of the actual completion of the international search
16 April, 2007 (16.04.07)

Date of mailing of the international search report
24 April, 2007 (24.04.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/050911

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 4-275078 A (Director General, Agency of Industrial Scien), 30 September, 1992 (30.09.92), & US 5268082 A	1-10
A	JP 8-335726 A (Nitta Corp., Toshihiro HIRAI), 17 December, 1996 (17.12.96), & US 5977685 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01B1/06(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L27/12(2006.01)i,
 H02N11/00(2006.01)i, B81B3/00(2006.01)n

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. H01B1/06, C08K3/00, C08K5/00, C08L27/12, H02N11/00, B81B3/00

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 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007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)

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 請求の範囲の番号
Y	WO 2005/057772 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2005.06.23, 全文, [図1]~[図12] & JP 2005-176428 A & EP 1693950 A1	1-10
Y	JP 2004-349240 A (ダイキン工業株式会社) 2004.12.09, 特許請求の範囲, 【0003】 ~ 【0025】 & WO 2004-059664 A1 & CA 2503028 A1 & EP 1577900 A1 & US 2005/0233221 A1	1-10

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	の日の後に公表された文献
「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 16.04.2007	国際調査報告の発送日 24.04.2007
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) 小川 進 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 請求の範囲の番号
Y	WO 2004/036599 A1 (ダイキン工業株式会社) 2004.04.29, 請求の 範囲, 明細書第1頁~第5頁 & CA 2500172 A1 & EP 1551036 A1 & US 2005/0170255 A1	1-10
A	JP 4-275078 A (工業技術院長) 1992.09.30 & US 5268082 A	1-10
A	JP 8-335726 A (ニッタ株式会社 ; 平井利博) 1996.12.17 & US 5977685 A	1-10