

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-285352

(P2004-285352A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int.Cl.⁷

C08J 5/18

A63H 9/00

C08G 61/12

// C08L 65:00

F I

C08J 5/18

A63H 9/00

C08G 61/12

C08L 65:00

C E Z

Q

テーマコード (参考)

2 C 1 5 0

4 F 0 7 1

4 J 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-60969 (P2004-60969)

(22) 出願日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(31) 優先権主張番号 特願2003-56526 (P2003-56526)

(32) 優先日 平成15年3月4日(2003.3.4)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 302014860

イーメックス株式会社

大阪府吹田市垂水町三丁目9番30号

(74) 代理人 100104581

弁理士 宮崎 伊章

(72) 発明者 座間 哲司

大阪府池田市宇保町5番16-608号

イーメックス株式会社内

(72) 発明者 原 進

大阪府池田市宇保町5番16-608号

イーメックス株式会社内

(72) 発明者 岸畑 明美

大阪府池田市宇保町5番16-608号

イーメックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変形性高強度ポリピロールフィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 厚みを可及的に薄くしても、保形性を有しながら、そのフィルム表面に水等の液体を与えるだけで高変形を起こす変形性高強度ポリピロールフィルムを提供する。

【解決手段】 空気中で、フィルム表面に水等の極性溶媒の吸脱着により変形するポリピロールフィルムであって、その厚みが25 μm以下、引張強度が60 MPa以上である変形性高強度ポリピロールフィルムを用いる。その製造方法は、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシ基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合若しくは官能基を含む有機化合物及び/又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液がトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び/または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含んでいる溶媒中で、原料となるピロールやピロール誘導体のモノマーを電解重合して製造する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

空気中で、フィルム表面に水および／または揮発性の極性溶媒の吸脱着により変形するポリピロールフィルムであって、その厚みが 25 μm 以下、引張強度が 60 MPa 以上である変形性高強度ポリピロールフィルム。

【請求項 2】

空気中で、フィルム表面に水および／または揮発性の極性溶媒の吸脱着により変形するポリピロールフィルムであって、サブミクロンオーダーの厚みを有し、引張強度が 60 MPa 以上である変形性高強度ポリピロールフィルム。

【請求項 3】

変形制御手段を持つ請求項 1 記載の変形性高強度ポリピロールフィルム。

10

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 記載のポリピロールフィルムを備えた高強度膜構造体。

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 記載のポリピロールフィルムで構成された湿度センサー素子。

【請求項 6】

請求項 1 又は 2 記載のフィルムと、該フィルムをその端部で支持する支持体と、前記フィルム表面に水又は水蒸気を与える貯水部とを備えた構造体であって、空気中で、前記フィルム表面に水又は水蒸気の吸脱着により変形し、或いは前記フィルムが前記支持体を支点として転動する構造体。

20

【請求項 7】

請求項 6 の構造体で構成された装飾物乃至玩具。

【請求項 8】

空気中で、フィルム表面に水および／または揮発性の極性溶媒の吸脱着により変形するポリピロールフィルムの製造方法であって、
ピロール及び／又はピロール誘導体をモノマーとする電解重合法によりポリピロール層を作用電極上に形成し、前記ポリピロール層を剥離することによりポリピロールフィルムを得るポリピロールフィルムの製造方法であり、
前記電解重合法がエーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも 1 つ以上の結合若しくは官能基を含む有機化合物及び／又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液がトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／又は中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含み、前記作用電極が金属電極であることを特徴とする高強度ポリピロールフィルムの製造方法。

30

【請求項 9】

前記有機化合物が有する結合若しくは官能基がエステル結合及び／またはヒドロキシシル基である請求項 8 記載の変形性高強度ポリピロールフィルムの製造方法。

【請求項 10】

前記有機化合物が有する結合若しくは官能基がヒドロキシシル基のみであり、前記有機化合物は炭素数 6 以上である請求項 8 記載の変形性高強度ポリピロールフィルムの製造方法。

40

【請求項 11】

請求項 8 の製造方法により得られた高分子を樹脂成分として含むポリピロールフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変形性高強度ポリピロールフィルム及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

従来、少なくとも50モル%のピロール単位を有するピロール系高分子フィルムを用い、そのフィルム表面への水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着を駆動力として、気体中で、上記フィルムに変形を生ぜしめることを特徴とするピロール系高分子フィルムの高感度変形方法が提案されている(特許文献1)。

【0003】

【特許文献1】特許第3039994号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、ポリピロールフィルムは、汎用エンジニアリングプラスチックフィルムと比べて一般には機械的強度が十分ではなく、高い機械的強度が要求される用途には適していない。特に、ポリピロールフィルムにそのフィルム表面への水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着によって変形させる用途に用いる場合は厚みを薄くすることが重要であるが、その一方、厚みを薄くすればするほど強度低下が起こる。従って、従来、フィルム表面に水および/または揮発性の極性溶媒を与えるだけで、フィルム自身の保形性を持ちながら、容易に大きく変形する変形性ポリピロールフィルムは提供されていない。

10

【0005】

本発明の目的は、厚みを可及的に薄くしても、保形性を有しながら、そのフィルム表面に水および/または揮発性の極性溶媒を与えるだけで高変形を起こす変形性高強度ポリピロールフィルム及びその製造方法を提供するところにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、鋭意検討の結果、ピロール及び/またはピロール誘導体をモノマーとする電解重合法によりポリピロール層を作用電極上に形成し、前記ポリピロール層を剥離することによりポリピロールフィルムを得るポリピロールフィルムの製造方法であって、前記電解重合法がエーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合若しくは官能基を含む有機化合物及び/又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液がトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び/または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含み、前記作用電極が金属電極であることを特徴とするポリピロールフィルムの製造方法により、空気中で、フィルム表面に水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着により変形するポリピロールフィルムであって、その厚みが25 μ m以下、更にはサブミクロンオーダーの厚みを有し、引張強度が60MPa以上である変形性高強度ポリピロールフィルムが提供できることを見出した。

30

【0007】

従って、本発明のフィルムは、ポリピロールフィルムを備えた高強度膜構造体や、本発明のポリピロールフィルムで構成された湿度センサー素子に好適に用いることができる。また、本発明のポリピロールフィルムと、該フィルムをその端部で支持する支持体と、前記フィルム表面に水又は水蒸気を与える貯水部とを備えた構造体であって、空気中で、前記フィルム表面に水又は水蒸気の吸脱着により変形し、或いは前記フィルムが前記支持体を支点として転動する構造体、例えば同構造体で構成された装飾物乃至玩具などに適用することができる。

40

【0008】

なお、厚みが25 μ m以下、特にサブミクロンオーダーの厚みであり、引張強度が60MPa以上である変形性高強度ポリピロールフィルムを得るにあたっては、前記製造方法において、前記有機化合物が有する結合若しくは官能基がエステル結合及び/またはヒドロキシシル基であることが好ましく、特に前記有機化合物が有する結合若しくは官能基がヒドロキシシル基のみである場合、前記有機化合物は炭素数6以上であることが最適である。

【0009】

本請求項1の発明は、空気中で、フィルム表面に水および/または揮発性の極性溶媒の

50

吸脱着により変形するポリピロールフィルムであって、その厚みが $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下、引張強度が 60MPa 以上である変形性高強度ポリピロールフィルムである。

【0010】

本請求項2の発明は、空気中で、フィルム表面に水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着により変形するポリピロールフィルムであって、サブミクロンオーダーの厚みを有し、引張強度が 60MPa 以上である変形性高強度ポリピロールフィルムである。

【0011】

本請求項3の発明は、変形制御手段を持つ請求項1記載の変形性高強度ポリピロールフィルムである。

【0012】

本請求項4の発明は、請求項1又は2記載のポリピロールフィルムを備えた高強度膜構造体である。

【0013】

本請求項5の発明は請求項1又は2記載のポリピロールフィルムで構成された湿度センサー素子である。

【0014】

本請求項6の発明は、請求項1又は2記載のフィルムと、該フィルムをその端部で支持する支持体と、前記フィルム表面に水又は水蒸気を与える貯水部とを備えた構造体であって、空気中で、前記フィルム表面に水又は水蒸気の吸脱着により変形し、或いは前記フィルムが前記支持体を支点として転動する構造体である。

【0015】

本請求項7の発明は、請求項6の構造体で構成された装飾物乃至玩具である。

本請求項8の発明は、空気中で、フィルム表面に水および/または揮発性の極性溶媒の吸脱着により変形するポリピロールフィルムの製造方法であって、

ピロール及び/又はピロール誘導体をモノマーとする電解重合法によりポリピロール層を作用電極上に形成し、前記ポリピロール層を剥離することによりポリピロールフィルムを得るポリピロールフィルムの製造方法であり、

前記電解重合法がエーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシ基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合若しくは官能基を含む有機化合物及び/又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液がトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び/又は中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含み、前記作用電極が金属電極であることを特徴とする高強度ポリピロールフィルムの製造方法である。

【0016】

また本請求項9の発明は、前記有機化合物が有する結合若しくは官能基がエステル結合及び/またはヒドロキシ基である請求項8記載の変形性高強度ポリピロールフィルムの製造方法である。

【0017】

本請求項10の発明は、前記有機化合物が有する結合若しくは官能基がヒドロキシ基のみであり、前記有機化合物は炭素数6以上である請求項8記載の変形性高強度ポリピロールフィルムの製造方法である。

【0018】

本請求項11の発明は、請求項8の製造方法により得られた高分子を樹脂成分として含むポリピロールフィルムである。

【0019】

なお、本発明でいうフィルムとは、平状のみならず、リング状、ベルト状およびチューブラー状フィルムからなる群から選ばれる少なくとも一種の形状として把握することができる。

【発明の効果】

【0020】

10

20

30

40

50

本発明は、厚みが25 μm 以下、特にサブミクロンオーダーであり、かつ引張強度が60 MPa以上である変形性高強度ポリピロールフィルムであるので、かかる薄い膜厚のフィルムであっても、その保形性を有しながら、そのフィルム表面に水および/または揮発性の極性溶媒を与えるだけで高変形を起こすことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の前記物性値のフィルムを得るには、ピロール及び/またはピロール誘導体をモノマーとする電解重合法によりポリピロール層を作用電極上に形成し、前記ポリピロール層を剥離することによりポリピロールフィルムを得るポリピロールフィルムの製造方法であって、

10

前記電解重合法がエーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合若しくは官能基を含む有機化合物及び/又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液がトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び/または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含み、前記作用電極が金属電極であることを特徴とするポリピロールフィルムの製造方法によってはじめて達成される。上記製造方法により得られたポリピロールフィルムは、定かではないが、重合度の大きなポリピロール分子鎖がからみ合い、緻密な膜を形成しているために優れた引張強度を有するものと考えられる。

【0022】

(ドーパント)

20

本発明のポリピロールフィルムの製造方法において、電解重合法に用いられる電解液には、電解重合される有機化合物(ピロール及び/またはピロール誘導体)およびトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び/または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む。この電解液を用いて電解重合を行うことにより、たとえサブミクロンオーダーの薄い厚みのフィルムであっても、保形性を有しながら大きく変形し、機械的強度を有するポリピロールフィルムを得ることができる。上記電解重合により、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び/または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンがドーパントとしてポリピロールフィルムに取り込まれることになる。

【0023】

前記トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び/または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンは、電解液中の含有量が特に限定されるものではないが、電解液中に0.1~30重量%含まれるのが好ましく、1~15重量%含まれるのがより好ましい。

30

【0024】

トリフルオロメタンスルホン酸イオンは、化学式 CF_3SO_3^- で表される化合物である。また、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンは、ホウ素、リン、アンチモン及びヒ素等の中心原子に複数のフッ素原子が結合をした構造を有している。中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンとしては、特に限定されるものではないが、テトラフルオロホウ酸イオン(BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸イオン(PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン(SbF_6^-)、及びヘキサフルオロヒ酸イオン(AsF_6^-)を例示することができる。なかでも、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 及び PF_6^- が人体等に対する安全性を考慮すると好ましく、 CF_3SO_3^- 及び BF_4^- がより好ましい。また、 CF_3SO_3^- に代表されるように、ドーパントが中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンであって、フルオロ基よりも大きい官能基が1以上中心原子と結合しているアニオンであることが好ましい。ドーパントが中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンであって、フルオロ基よりも大きい官能基が1以上中心原子と結合しているアニオンを用いることにより、本発明の製造方法により得られるポリピロールフィルムは、引張強度が優れ、しかも引張破断伸び率が良好であるので、膜面と水平に伸張させる方向に働く力に対して強く、ワレにくくなる。前記の中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンは、1種類のアニオンを用いても良く、複数種のアニオンを同時に用いても良く、さらには、トリフルオロメタンスルホン酸イオンと複数種の中心原子に対しフッ素原子

40

50

を複数含むアニオンとを同時に用いても良い。

【0025】

(電解液の溶媒)

本発明のポリピロールフィルムの製造方法において、電解重合法の電解液に含まれる溶媒は、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物及び/またはハロゲン化炭化水素を電解液の溶媒として含む。これらの溶媒を2種以上併用することもできる。電解重合時の電解液を用いて電解重合を行うことにより、上記ドーパントとの相乗効果により、良好な導電性と優れた機械的強度を有するポリピロールフィルムを得ることができる。また、前記有機化合物が有する結合若しくは官能基はエステル結合及び/またはヒドロキシル基官能基であることが、膜質が良好で、特に機械的強度の大きな膜を得ることができるために好ましい。

10

【0026】

前記有機化合物としては、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン(以上、エーテル結合を含む有機化合物)、 γ -ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸-t-ブチル、1,2-ジアセトキシエタン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル(以上、エステル結合を含む有機化合物)、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート(以上、カーボネート結合を含む有機化合物)、エチレングリコール、1-ブタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-オクタデカノール(以上、ヒドロキシル基を含む有機化合物)、ニトロメタン、ニトロベンゼン(以上、ニトロ基を含む有機化合物)、スルホラン、ジメチルスルホン(以上、スルホン基を含む有機化合物)、及びアセトニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリル(以上、ニトリル基を含む有機化合物)を例示することができる。なお、ヒドロキシル基を含む有機化合物は、特に限定されるものではないが、多価アルコール及び炭素数4以上の1価アルコールであることが、特に機械的強度が大きな膜を得ることができるために好ましい。なお、前記有機化合物は、前記の例示以外にも、分子中にエーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち

20

30

【0027】

また、本発明のポリピロールフィルムの製造方法において電解液に溶媒として含まれるハロゲン化炭化水素は、炭化水素中の水素が少なくとも1つ以上ハロゲン原子に置換されたもので、電解重合条件で液体として安定に存在することができるものであれば、特に限定されるものではない。前記ハロゲン化炭化水素としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタンを挙げることができる。前記ハロゲン化炭化水素は、1種類のみを前記電解液中の溶媒として用いることもできるが、2種以上併用することもできる。また、前記ハロゲン化炭化水素は、上記の有機化合物との混合溶媒を前記電解液中の溶媒として用いることもできる。

40

【0028】

(金属電極)

本発明のポリピロールフィルムの製造方法は、電解重合時に導電性高分子の重合が行われる作用電極として金属電極を用いる。電解重合において金属電極を用いることにより、ITOガラス電極やネサガラス電極等の非金属製の材料を主とする電極を用いた場合に比べて、得られた導電性高分子の機械的強度が向上する。前記金属電極は、金属を主とする電極であれば特に限定されるものではなく、Pt、Ti、Ni、Ta、W、Au等の元素について、これらの金属単体の電極や合金の電極を用いることができる。生成したポリピ

50

ロールフィルムの機械的強度が良好であり、且つ電極を容易に入手できることから、前記金属電極の金属がNi、Tiであることが特に好ましい。また、前記金属電極は、得られたポリピロールフィルムの引張破断伸び率が高いので、衝撃に強いフィルムを得ることができるので好ましい。

【0029】

(電解重合条件)

本発明の導電性高分子の製造方法において用いられる電解重合法は、導電性高分子単量体の電解重合として、公知の電解重合方法を用いることが可能であり、定電位法、定電流法及び電気掃引法のいずれをも用いることができる。例えば、前記電解重合は、電流密度 $0.01 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$ 、反応温度 $-70 \sim 80$ 、好ましくは電流密度 $0.1 \sim 2$ 10
 mA/cm^2 、反応温度 $-30 \sim 40$ の条件下で行うことができる。

【0030】

(導電性高分子モノマー)

本発明のポリピロールフィルムの製造方法において、電解重合法に用いられる電解液に含まれるポリピロールのモノマーとしては、ピロール及び/またはピロール誘導体であって、電解重合による酸化により高分子化して導電性を示す化合物であれば特に限定されるものではない。前記ピロール誘導体としては、1-メチルピロール、3-メチルピロール、または1-フェニルピロールを用いることができる。また、前記モノマーは、電解重合が容易で、良好な膜質の高分子が得られることから、ピロールであることが好ましい。また、前記モノマーは2種以上併用することができる。 20

【0031】

(その他の添加剤)

本発明のポリピロールフィルムの製造方法において、電解重合法に用いられる電解液に上記の所定の溶媒を含み、前記トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び/または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む電解液中に導電性高分子のモノマーを含むものであり、さらにポリエチレングリコールやポリアクリルアミドなどの公知のその他の添加剤を含むこともできる。

【0032】

(ポリピロールフィルム)

本発明のポリピロールフィルムの製造方法において、ピロール及び/またはピロール誘導体をモノマーとして電解重合法によりポリピロール層を重合することで、作用電極上にポリピロールが形成される。この作用電極上に形成された膜状のポリピロールを作用電極から剥離することにより、ポリピロールフィルムを得ることができる。得られたポリピロールフィルムは、機械的強度が優れ、水分等による自動変形性を備えた樹脂フィルムとして用いることができる。また、前記フィルムは、機械的強度が優れているので、 $25 \mu\text{m}$ 以下の膜厚でもアセトンやプロピレンカーボネート等の良溶媒を用いて作用電極より容易に剥がすことができる。 30

【0033】

電解重合法により作用電極上に形成された膜状のポリピロールを作用電極から剥離する方法としては、公知の方法により剥離することができ、例えば有機溶媒または水に浸漬し、必要に応じてピンセットなどを用いることにより剥離することができる。前記ポリピロールフィルムは、薄膜状であれば、その形状が特に限定されるものではない。前記ポリピロールフィルムを公知の方法を用いて、管状、筒状、角柱及び繊維状等の形状に形成してもよい。前記ポリピロールフィルムは、基材表面上に積層させて基材の変形性被覆層とすることもできる。 40

【0034】

前記ポリピロールフィルムは、膜厚が特に限定されるものではないが、空気中下で、その表面における水等の吸脱着による好適な変形性を得るためにその厚みが $25 \mu\text{m}$ 以下、サブミクロンオーダーの厚みとして用いることが重要である。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 5 】

本発明は、厚みが25 μm 以下、特にサブミクロンサイズであり、かつ引張強度が60 MPa以上である変形性高強度ポリピロールフィルムであるので、かかる薄い膜厚のフィルムであっても、その保形性を有しながら、そのフィルム表面に水および/または揮発性の極性溶媒を与えるだけで高変形を起こすことができる。つまり、前記フィルムは、水および/または揮発性の極性溶媒によって、元のフィルム形状を維持したままで、フィルムが捲回された形状やフィルムの両端がそれぞれ別方向に捲回されて略S字状形状のような変形をすることができる。そのため、前記フィルムは、湿度センサー素子、高強度膜構造体、装飾物及び玩具に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 瀬和 信吾

大阪府池田市宇保町5番16-608号 イーメックス株式会社内

Fターム(参考) 2C150 DE05 FB04 FB18 FB43

4F071 AA69 AF10 AF15Y AF60 AH03 AH17 AH19 BA09 BB12 BC01

BC12

4J032 BA13 BA14 BB01 BB03 BC21 BC25