

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4936405号
(P4936405)

(45) 発行日 平成24年5月23日(2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日(2012.3.2)

(51) Int. Cl.	F 1	
HO2N 11/00 (2006.01)	HO2N 11/00	Z
CO8K 5/34 (2006.01)	CO8K 5/34	
CO8L 75/04 (2006.01)	CO8L 75/04	
CO8K 5/19 (2006.01)	CO8K 5/19	
HO1L 41/193 (2006.01)	HO1L 41/18	102
請求項の数 5 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-81336(P2009-81336)
 (22) 出願日 平成21年3月30日(2009.3.30)
 (65) 公開番号 特開2010-233429(P2010-233429A)
 (43) 公開日 平成22年10月14日(2010.10.14)
 審査請求日 平成21年3月30日(2009.3.30)

(73) 特許権者 504237050
 独立行政法人国立高等専門学校機構
 東京都八王子市東浅川町701番2
 (74) 代理人 100092956
 弁理士 古谷 栄男
 (74) 代理人 100101018
 弁理士 松下 正
 (74) 代理人 100120824
 弁理士 鶴本 祥文
 (72) 発明者 京兼 純
 兵庫県明石市魚住町西岡679-3 独立
 行政法人国立高等専門学校機構 明石工業
 高等専門学校内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンエラストマー・アクチュエータ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクチュエータを構成するポリウレタンエラストマーとして、カチオン成分に窒素元素を含むイオン性液体を含有するポリウレタンエラストマーを用いたことを特徴とするポリウレタンエラストマー・アクチュエータ。

【請求項2】

前記イオン性液体の窒素元素を含むカチオン成分が、脂肪族系カチオンである請求項1記載のポリウレタンエラストマー・アクチュエータ。

【請求項3】

前記イオン性液体の窒素元素を含むカチオン成分が、直鎖型アルキル置換第4級アンモニウムカチオンである請求項2記載のポリウレタンエラストマー・アクチュエータ。

【請求項4】

前記ポリウレタンエラストマーに対する前記イオン性液体の添加量が、1~5重量%である請求項1~3いずれかの項に記載のポリウレタンエラストマー・アクチュエータ。

【請求項5】

前記ポリウレタンエラストマーとして、さらに導電性ナノカーボンを含有するポリウレタンエラストマーを用いた請求項1~4いずれかの項に記載のポリウレタンエラストマー・アクチュエータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【 0 0 0 1 】

本発明は、ポリウレタンエラストマーを用いたポリウレタンエラストマー・アクチュエータに関するものである。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

現在、外部からの刺激、例えば、溶媒置換、温度変化、光照射、電場等により、非線形に体積相転移を起こす高分子ゲルの性質を利用して駆動するアクチュエータや駆動力を検出するセンサが提案されている。高分子ゲルを利用したアクチュエータは比較的大きな変形を伴うが、その一方、基本的には電解溶媒中でのゲルの膨潤と収縮挙動のため、応答速度や耐久性が低く、劣化などの問題がある。また、かかる高分子ゲルアクチュエータを駆動するには水等の溶剤が必要不可欠であり、大気中での駆動が困難であった。

10

【 0 0 0 3 】

そこで、かかる高分子ゲルや導電性高分子を利用したアクチュエータに代わる、無溶媒型の大気中で駆動が可能となる新たな高分子材料として、ポリウレタンエラストマー（以下「PUE」と記載する。）を用いた大気中駆動型のポリウレタンエラストマー・アクチュエータ（以下「PUEアクチュエータ」と記載する。）が提案されている。

【 0 0 0 4 】

ただし、PUEアクチュエータは、屈曲のための駆動電圧が数KV程度と高いため、実用化には更なる駆動電圧の低下が求められている。そこで駆動電圧を低下させるために、様々なアプローチがなされている。例えば特許文献1では、硬化剤としてフラレノールを導入したPUEを用いることで、1KV以下の低電圧であっても効果的に駆動できるPUEアクチュエータが得られることが報告されている。しかしながら、実用化の水準としてはまだ満足できるものではなく、更なる低電圧駆動のPUEアクチュエータが求められている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 5 】

【特許文献1】特開2003-282982号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【 0 0 0 6 】

従って、本発明が解決しようとする課題は、PUEアクチュエータに関し、更なる低電圧駆動が可能であるものを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

上記課題を解決するため、本発明のPUEアクチュエータは、これを構成するPUEに、カチオン成分として窒素元素を含むイオン性液体（「イオン液体」ともいう。）を添加したことを最も主要な特徴とする。さらには、前記窒素元素を含むカチオン成分が脂肪族系であるカチオン、なかでも直鎖型アルキル置換第4級アンモニウムであることを更に好ましい特徴とし、前記イオン性液体とともにカーボンナノチューブ（CNT）などの導電性ナノカーบอนを添加することも本発明の好ましい特徴である。

40

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明のPUEアクチュエータによれば、大気中においても安定的に駆動できるというPUEアクチュエータの性質を損なうことなく、駆動電圧が数V程度という低電圧駆動を実現できる。

【 0 0 0 9 】

さらに、イオン性液体とともに導電性ナノカーบอนを加えた好ましい様態によれば、絶縁破壊特性が改善され、高い電圧を印加して、大きく屈曲変位させることのできるPUEアクチュエータとすることができる。

50

【0010】

本発明のPUEセンサによれば、大気中においても安定的に駆動できるというPUEセンサの性質を損なうことなく、変位に対するセンサ出力が数V程度という低電圧出力を実現できる。

【0011】

さらに、イオン性液体とともに導電性ナノカーボンを加えた好ましい様態によれば、絶縁破壊特性が改善される。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明のPUEアクチュエータの一樣態における印加電圧と屈曲変位との関係を表したグラフである。(実施例1~4)。

10

【図2】本発明のPUEアクチュエータの他の様態における印加電圧と屈曲変位との関係を表したグラフである。(実施例4、6)。

【図3】本発明のPUEアクチュエータの他の様態における印加電圧と屈曲変位との関係を表したグラフである。(実施例5、7)。

【発明を実施するための形態】

【0013】

〔ウレタンプレポリマーの調製〕

本発明のPUEアクチュエータは、電場配向により変形し得るPUEを具備している。PUEの基本骨格となるウレタンプレポリマーは、従来公知の方法により調製することができ、例えばポリイソシアネートとポリオールとを反応させる方法などにより調製することができる。以下の実施形態では、大気中駆動型のPUEアクチュエータを例として説明する。

20

【0014】

ここで本発明のPUEアクチュエータに用いるウレタンプレポリマーでは、前記ポリオールに、カチオン成分に窒素元素を含むイオン性液体、または前記イオン性液体と導電性ナノカーボンを添加するなどの方法で、前記イオン性液体または前記イオン性液体と導電性ナノカーボンとが添加されたウレタンプレポリマーを調製することができる。

【0015】

ウレタンプレポリマーにおいて、ポリイソシアネートとポリオールとの割合(NCO/OH)は、1.5~9(モル比)の範囲であることが好ましい。

30

【0016】

(ポリイソシアネート)

ポリイソシアネートとしては、分子内に2個以上のイソシアネート基を有するものであればよく、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシリイソシアネート)、1-メチル-2,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1-メチル-2,6-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トルイジンジイソシアネート、ジアジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,3-ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、及びこれらのポリイソシアネート類のイソシアヌレート化変性品、カルボジイミド化変性品、ピュレット化変性品等が挙げられる。ポリイソシアネートは1種のみを用いて

40

50

もよく或いは2種以上を併用してもよい。

【0017】

(ポリオール)

ポリオールとしてはポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリブタジエン系ポリオールなどの高分子ポリオールを好適に用いることができる。ポリオールは単独で又は2種以上組み合わせで使用することができる。なお、高分子ポリオールとしては、これら例示の高分子ポリオールに、ポリオレフィン系ポリオールを適宜ブレンドしたもの等を使用してもよい。ポリオールは1種のみを用いてもよく或いは2種以上を併用してもよい。

【0018】

ポリエステル系ポリオールとしては、例えば、ポリカルボン酸と低分子ポリオールとの縮合物で、重量平均分子量500~10000のものがある。具体的には、ポリ(エチレンアジペート)(「PEA」)、ポリ(ジエチレンアジペート)(「PDA」)、ポリ(プロピレンアジペート)(「PPA」)、ポリ(テトラメチレンアジペート)(「PBA」)、ポリ(ヘキサメチレンアジペート)(「PHA」)、ポリ(ネオペンチレンアジペート)(「PNA」)、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとアジピン酸からなるポリオール、PEAとPDAのランダム共重合体、PEAとPPAのランダム共重合体、PEAとPBAのランダム共重合体、PHAとPNAのランダム共重合体、又はε-カプロラク톤を開環重合して得たカプロラク톤ポリオール、ε-メチル-ε-バレロラク톤をエチレングリコールで開環することにより得られたポリオールなど(これらはいずれも、重量平均分子量が500~10000であることが好ましい)が挙げられる。ポリエステル系ポリオールを調製するための各成分(ポリカルボン酸、低分子ポリオールなど)は、それぞれ単独で使用したり又は複数併用したりすることができる。更に、ポリエステル系ポリオールとしては、例えば、下記に例示の酸成分のうち少なくとも1種の酸成分とグリコール成分のうち少なくとも1種のグリコール成分とによる共重合体が挙げられる。

【0019】

酸成分：テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン2酸、ダイマー酸(混合物)、パラオキシ安息香酸、無水トリメリット酸、ε-カプロラク톤、ε-メチル-ε-バレロラク톤。

【0020】

グリコール成分：エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,9-ノナンジオール、メチルオクタジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ペンタエリスリトール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール。

【0021】

ポリエーテル系ポリオールとしては、例えば、アルキレンオキシド(例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなど)を、活性水素化合物である多価アルコール(例えばジエチレングリコール)を開始剤として開環付加重合により得ることができる。具体的には、ポリエーテル系ポリオールには、例えば、ポリテトラメチレングリコール(「PTMG」)、ポリプロピレングリコール(「PPG」)、ポリエチレングリコール(「PEG」)、ポリオキシメチレン、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとの共重合体等が含まれる。また、ポリエーテル系ポリオールとしては、テトラヒドロフランのカチオン重合により調製され、重量平均分子量が500~5000のものであってもよい。具体的には、テトラヒドロフランの単独重合体であるポリテトラメチレンエーテルグリコール(「PTMG」)や、テトラヒドロフランはアルキレンオキシドとの共重合体(例えば、テトラヒドロフランとプロピレンオキシドとの共重合体、テトラヒドロフランとエチレンオキシドとの共重合体など)が挙げられる。これらのポリエーテル系ポリオールは、いずれも、重量平均分子量が500~10000であることが好ましい。ポリエーテル

10

20

30

40

50

系ポリオールを調製するための各成分（アルキレンオキシドなど）は、それぞれ単独で使用したり又は複数併用したりすることができる。

【 0 0 2 2 】

ポリカーボネート系ポリオールとしては、従来公知のポリオール（多価アルコール）とホスゲン、クロル蟻酸エステル、ジアルキルカーボネート又はジアリルカーボネートとの縮合によって得られ、種々の分子量のものが知られている。このようなポリカーボネート系ポリオールとして特に好ましいものはポリオールとして、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、又は1, 5 - ペタンジオールを使用したものであり、その重量平均分子量が約500 ~ 1000の範囲のものである。ポリカーボネート系ポリオールとしては、例えば、ポリ（ヘキサ 10
ンジオールカーボネート）、ポリ（ノナンジオールカーボネート）などが挙げられる。ポリカーボネート系ポリオールを調製するための各成分は、それぞれ単独で使用したり又は複数併用したりすることができる。

【 0 0 2 3 】

ポリブタジエン系ポリオールとしては、水酸基含有液状ジエン系重合体を用いることができる。前記水酸基含有液状ジエン系重合体としては、重量平均分子量：600 ~ 3000、平均水酸基数（官能基数）：1.7 ~ 3.0のものが好ましく、例えば、炭素数4 ~ 12のジエン成分による重合体又は共重合体、更にはこれらジエン成分（モノマー）と共 20
重合性モノマーとの共重合体などのブタジエン系ポリマーの末端を、ヒドロキシル基に変性したものが挙げられる。具体的には、ポリブタジエン系ポリオールとしては、ブタジエンホモポリマー、イソプレンホモポリマー、ブタジエン - スチレンコポリマー、ブタジエン - イソプレンコポリマー、ブタジエン - アクリロニトリルコポリマー、ブタジエン - 2 - エチルヘキシルアクリレートコポリマー、ブタジエン - n - オクタデシルアクリレートコポリマーなどのブタジエン系ポリマーの末端を、ヒドロキシル基に変性したものを例示することが出来る。これらの水酸基含有液状ジエン系重合体において、液状ジエン系重合体は、例えば、液状反応媒体中で共役ジエンモノマーを過酸化水素の存在下で加熱反応させることにより製造することが出来る。

【 0 0 2 4 】

なお、ポリウレタンエラストマーの原料としてのポリオールとしては、前記の水酸基含有液状ジエン系重合体が水添された（二重結合が飽和された）ポリオレフィン系ポリオール 30
を用いることもできる。

【 0 0 2 5 】

〔イオン性液体〕

一般にイオン性液体とは、カチオン成分とアニオン成分の最適な組み合わせにより、常温付近で液体状態である化合物をいい、イオンのみからなる新しい溶媒として注目されている。本発明では、特にカチオン成分に窒素元素を含むイオン性液体をPUEに含有させることにより、低電圧駆動のPUEアクチュエータを得ることができる。

【 0 0 2 6 】

（アニオン成分）

本発明で用いるイオン性液体のアニオン成分としては、特段制限されるものではないが、例えばテトラフルオロホウ酸アニオン（BF₄⁻）、ヘキサフルオロリン酸アニオン（PF₆⁻）、ヘキサフルオロメチルスルホン酸アニオン、ピストリフルオロメチルスルホニルアミドアニオン（TFSI）、ビスペンタフルオロエチルスルホニルアミドアニオン（BETI）、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド酸アニオン、トリフルオロメチル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、トリス（トリフルオロメチルスルホニル）硝酸アニオン、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、ジシアナミドアニオン（DCA）、トリフルオロ酢酸アニオン、テトラクロロ鉄酸アニオン、有機カルボン酸アニオン、ハロゲンイオンなどを挙げることができる。本発明のイオン性液体は、1種のアニオン成分からなるものであってもよく、2種以上のアニオン成分を使用することもできる。 40
50

【 0 0 2 7 】

(カチオン成分)

本発明のイオン性液体のカチオン成分としては、窒素元素を含むカチオン成分を用いる。かかるカチオン成分としては、芳香族系の四級化イミダゾリウム系カチオン、四級化ピリジニウム系カチオン、脂肪族環状の四級化ピロリジニウム系カチオンや四級化ペリジニウム系カチオン、脂肪族直鎖状の四級化アンモニウム系カチオンなどを挙げることができる。

【 0 0 2 8 】

四級化イミダゾリウム系カチオンとしては、1, 3 - ジメチルイミダゾリウムカチオン、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 - メチル - 3 - イソプロピ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 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムカチオン、1 - エチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムカチオン、1 - エチル - 3, 4 - ジメチルイミダゾリウムカチオン、1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオンなどを挙げることができる。

【 0 0 2 9 】

四級化ピリジニウム系カチオンとしては、1 - ブチルピリジニウムカチオン、1 - ブチル - 3 - メチルピリジニウムカチオン、1 - ブチル - 4 - メチルピリジニウムカチオン、1 - エチル - 3 - (ヒドロキシメチル)ピリジニウムカチオン、1 - メチル - 3 - (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチル)イミダゾリウムカチオン、1 - ブチル - 3 - (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチル)イミダゾリウムカチオンなどを挙げることができる。

【 0 0 3 0 】

四級化ピロリジニウム系カチオンとしては、1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウムカチオン、1 - メチル - 1 - プロピルピロリジニウムイオン、1 - メチル - 1 - ベンチルピロリジニウムカチオン、1 - プロポキシエチル - 1 - メチルピロリジニウムカチオンなどを挙げることができる。

【 0 0 3 1 】

四級化ペリジニウム系カチオンとしては、1 - メチル - 1 - プロピルペリジニウムカチオン、1 - メチル - 1 - イソプロピルペリジニウムカチオン、1 - ブチル - 1 - メチルペリジニウムカチオン、1 - イソブチル - 1 - メチルペリジニウムカチオン、1 - sec - ブチル - 1 - メチルペリジニウム、1 - メトキシエチル - 1 - メチルペリジニウムカチオン、1 - エトキシエチル - 1 - メチルペリジニウムカチオンなどを挙げることができる。

【 0 0 3 2 】

四級化アンモニウム系カチオンとしては、テトラブチルアンモニウムカチオン、ブチルトリメチルアンモニウム、エチルジメチルプロピルアンモニウム、ブチルエチルジメチルアンモニウム、ブチルジメチルプロピルアンモニウム、トリメチル - n - オクチルアンモニウムカチオン、メチルトリ - n - オクチルアンモニウムカチオンなどを挙げることができる。

【 0 0 3 3 】

なかでも、本発明のポリウレタンエラストマー・アクチュエータでは、イオン性液体として、カチオン成分が脂肪族系であるカチオン、具体的には四級化ピロリジニウム系カチオンや四級化ペリジニウム系カチオン或いは四級化アンモニウム系カチオンが好ましい。その理由の詳細は必ずしも明らかでないが、脂肪族系であるカチオン成分のイオン性液体の場合、カチオン側に芳香族共役系を持たないことから、PUE中で電氣的な抵抗を受けずにスムーズに動きうるためと推察される。さらには脂肪族直鎖状分子構造を持つ四級化アンモニウム系カチオンであるイオン性液体を用いると、更なる低電圧駆動が可能になることから好ましい。その理由の詳細は必ずしも明らかでないが、ハードセグメントと

10

20

30

40

50

ソフトセグメントの2相構造を持つPUEにおいて、環状のイオン性液体より鎖状のイオン性液体の方がPUE中のハードセグメントの結晶構造による抵抗を受けずにスムーズに動きうるためと推察される。

【0034】

(添加量)

前記イオン性液体の添加量は、特に制限されるものではないが、PUEに対する重量割合で1～5重量%であることが好ましく、1.5～3重量%であることが更に好ましい。イオン性液体の添加量が1重量%未満では、イオン性液体の添加の効果である、低電圧駆動効果あまり発揮されず、一方イオン性液体の添加量が5重量%を超えると一定電圧(数百V程度)を過ぎるとアクチュエータとしての変位量が飽和し始め、1KV付近では絶縁破壊に至る。

10

【0035】

[導電性ナノカーボン]

本発明では、前記イオン性液体に加え、更に導電性ナノカーボンをPUEに含有させることにより、より低電圧駆動可能で、かつ絶縁破壊特性が改善されたPUEアクチュエータを得ることができる。本発明で用いられる導電性ナノカーボンとは、少なくとも1つの部分がナノレベル(0.1nmから1000nm)の構造を有する炭素原子を構成元素とする導電性化合物である。具体的には、フラーレン、カーボンナノボール、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ(CNT)、カーボンナノホーン(CNH)など一般に呼ばれるものを挙げるができる。

20

【0036】

なかでもカーボンナノチューブ(CNT)が好ましい。CNTは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物質であり、単層のものはシングルウォールナノチューブ(SWNT)、複層のものはマルチウォールナノチューブ(MWNT)と呼ばれるが、本発明ではいずれのCNTも好ましい。その詳細は必ずしも明らかでないが、PEA法によって空間電荷を測定したところ、カーボンナノチューブ(CNT)がイオン性液体に起因する空間電荷を貯蔵していることがわかり、キャパシタの役割を果たしているのではないかと推察される。

【0037】

かかる導電性ナノカーボンは、単独でポリオールのような液体には非常に混ざりにくいという性質を持ち、通常は溶媒などを用いる必要があった。しかしながら本発明のPUEアクチュエータでは、導電性ナノカーボンを均一に混合できるイオン性液体と共に用いることにより、他の溶媒を用いることなくポリオールのような液体中に均一に分散させることができる。CNTは、0.01重量%～0.1重量%添加することが好ましい。

30

【0038】

[PUEの調製]

前記方法で調製されたウレタンプレポリマーを、好ましくは更に鎖伸長剤を加えて、架橋反応させることでPUEを得ることができる。PUEの架橋反応は公知の反応により行うことができるが、具体的には次のような手段を例示することができる。

【0039】

鎖伸長剤を約100に加熱し、その後80に冷却したものを、 $\text{NCO-INDEX} \left[\left(\text{プレポリマーのイソシアネート基のmol数} \right) / \left(\text{鎖伸長剤の水酸基のmol数} \right) \right]$ の値が0.3～0.6になるように調製する。その後、80一定に保ったまま真空度約1.3Paの減圧下で数時間加熱脱法したウレタンプレポリマーに、調製された鎖伸長剤を室温に加え、10分程度攪拌混合すると、ウレタンプレポリマーが架橋し、ポリウレタンが合成される。

40

【0040】

(鎖伸長剤)

鎖伸長剤としては、ウレタンプレポリマーを鎖延長させる際に一般的に用いられているものであればいずれであってもよい。鎖伸長剤としては、例えば、低分子量のポリオール化合物、ポリアミン化合物等などが挙げられる。鎖伸長剤は1種のみを用いてもよく又は

50

複数種を併用してもよい。鎖伸長剤としての低分子量のポリオール化合物としては、1級ポリオール、2級ポリオール、3級ポリオールのいずれを用いてもよいが、ジオールが好ましい。具体的には、低分子量のポリオール化合物としては、トリメチロールプロパン(「TMP」)、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、2,4-ヘキサジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール等が挙げられる。また、ポリアミン化合物としては、ジアミン、トリアミン、テトラアミン等、1級アミン、2級アミン、3級アミンのいずれであっても用いることができる。具体的には、ポリアミン化合物としては、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族アミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン等の脂環族アミン、4,4'-メチレンビス-2-クロロアニリン、2,2',3,3'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニル等の芳香族アミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等が挙げられる。鎖伸長剤としては、低分子量のポリオール化合物(特に、ジオール)が好適である。

10

【0041】

なお、本発明では、ウレタンプレポリマーと、鎖伸長剤とを混合し、前記ウレタンプレポリマーを鎖延長させるための方法としては、ウレタンプレポリマーに対する鎖伸長剤の混合割合、反応温度、反応時間等を含めて公知の方法で行うことができる。部位は、特に制限されない。

20

【0042】

なお、鎖伸長剤は必要に応じて用いるようにすればよい。

【0043】

(その他の添加剤)

本発明で用いるPUEはその他各種添加剤等を含有していてもよい。このような添加剤としては、例えば、可塑剤、難燃剤、充填剤、安定剤、着色剤等が挙げられる。可塑剤としては、非イオン性の可塑剤が好ましい。具体的には、可塑剤としては、例えば、フタル酸ジオクチル(「DOP」)、フタル酸ジブチル(「DBP」)、アジピン酸ジオクチル(「DOA」)、トリエチレングリコールジベンゾエート、トリクレジルホスフェート、フタル酸ジオクチル、ペンタエリストールの脂肪酸エステル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジイソオクチル、アジピン酸ジブトキシエトキシエチルなどを用いることができる。

30

【0044】

[アクチュエータの作製方法]

本発明のPUEアクチュエータは、公知の作製方法を採用することができる。具体的に例示すると、前記PUEをフィルム状或いはシート状(厚み:0.01~1mm程度)又は薄膜状に成形する。この成形方法において、離型剤が用いられている場合は、成形後、離型剤を除去することができる。なお、成形したPUEの離型剤の除去は、通常の湿式洗浄による除去で十分であるが、例えば、電極付与のための表面改質として、グロー放電によるプラズマ処理やコロナ放電処理などのイオン・オゾン・電子・紫外線を利用して、離型剤などの不純物を除去することが好ましい。

40

【0045】

前記フィルム状或いはシート状又は薄膜状のPUEの両面に、電極を形成することにより、PUEアクチュエータを作製することができる。PUEを電場配向により収縮させるための電極の材質としては、例えば、金、白金、アルミニウム、金属インジウム、酸化インジウム、酸化第二錫、ITO、銀などの金属及び合金などの金属化合物の他、ポリアニリンやエラストマーゴム等の導電性樹脂、カーボンなどを用いることができる。また、金や白金などの金属化合物を樹脂に分散した導電性樹脂や導電性エラストマーも用いること

50

ができる。電極を形成する方法としては、例えば、イオンプレーティング法、プラズマCVD法、イオンスパッタ被覆法、真空蒸着法、スクリーン印刷、イオンビームアシスト法、イオン化蒸着法などを採用することができる。

【0046】

電極自体の剛性と伸縮特性としては、PUEの物性に対して影響のない低いレベルのものとすることが好ましい。PUEに付与する電極の厚みは電極素材、ウレタンエラストマーの種類或いはPUEの膜厚(フィルム厚又はシート厚など)によって異なるが、0.05~1 μ m程度が好ましく、特に1000オングストローム~5000オングストローム程度が好ましい。

【0047】

なお、本発明では、PUEアクチュエータは、電極を弾性復元させるためのものとして機能させることもできる。両電極の厚みを異ならせることにより、そのピッチラインをずらすのである。すなわち、屈曲変位や湾曲変位はPUEの厚さ方向の剛性ピッチラインが厚さ中心より僅かにずれることにより発現する。したがって、このようなずれが生じるように、電極の厚みを相互間で制御する。簡単には、片面の電極に何らかのエラストマー材料をコーティング若しくはシーティングすることにより、ピッチラインをずらしてもよい。このエラストマー材料は、絶縁性がよく誘電率が低い材料が好ましい。

【0048】

本発明のPUEアクチュエータを積層すると伸張時の駆動力が積層した数だけ拡大するのであるが、積層時に接着剤や接着層として機能する前記エラストマー材料として、熱可塑性材料が好ましい。

【0049】

弾性復元層の材質としては、例えば、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、アクリロニトリル、ブチルゴム、クマロインデン樹脂、エポキシ樹脂、環化ゴム、クロロブレンゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、シリコーン、スチレンゴム、塩化ビニル共重合樹脂、ポリビニルアセタールなどを採用できる。溶剤や水分散系などの溶液タイプでも固形物でもよい。膜厚を薄くする場合には溶剤やエマルジョンが好ましい。

【0050】

PUEに形成する弾性復元層の厚みは、その素材やウレタンエラストマーの種類、或いはPUEの膜厚によって異なるが、0.1~2 μ m程度が好ましい。また、本体の厚みの0.1~100%程度が好ましい。

【0051】

本発明のPUEアクチュエータでは、湾曲変位や収縮変位は電場によって連続的且つ線形的に起き、発生する力や変形量は電場によって線形に制御できた。特に、駆動電圧が1KV以下の低電圧であっても、変形量が大きく、かつ1kV以下、好ましい様態では数10V程度の低電圧で駆動させることが可能となり、かつアクチュエータの絶縁破壊特性が改善される。

【0052】

上記実施形態では、大気中駆動型のアクチュエータとして説明したが、大気以外において駆動するアクチュエータとすることもできる。

【0053】

上記実施形態では、駆動電圧に応じて変形するアクチュエータとしての例を示した。しかし、同じ材料を、変形量に応じた電圧を発生するセンサとして用いることもできる。

【実施例】

【0054】

〔PUEの作製〕

ポリオールとしては、ポリ-3-メチル-1,5-ペンタンアジペートポリオール(PMPA)(平均分子量約2945)を使用し、ジイソシアナートとしては、パラフェニレンジイソシアナート(PPDI)を使用した。前記ポリオールを脱水処理した後、前記ジイ

10

20

30

40

50

ソシアナートと配合比 R [(ジイソシアネート中のイソシアネート基の mol 数) / (ポリオール中の水酸基の mol 数)] が 2 になるように混合し、窒素雰囲気下、85 で攪拌しながら約 12 時間反応させ、両末端にイソシアナート基を有するウレタンプレポリマーを合成した。

【0055】

前記ウレタンプレポリマーは 80 一定に保ったまま真空度約 1.3 Pa の減圧下で 2 時間加熱脱法した。このウレタンプレポリマーにプロピレングリコールと 2 - エチル - 2 - (ヒドロキシメチル) - 1,3 - プロパンジオールを NCO-INDEX 値で 0.5 になるように室温に加え、90 度往復運動型攪拌装置により約 10 分間攪拌混合させると前記ウレタンプレポリマーが架橋反応をおこして PUE が得られた。

10

【0056】

〔PUE アクチュエータの作製〕

前記 PUE をフィルム状の試料とするため、あらかじめ 110 に加熱しておいたステンレス製金型に注型した。なお PUE フィルムの膜厚は、ステンレス製金型に 100 μm の OHP シートを任意の枚数はさむことで制御した。この金型を 110 で 16 時間おいた後、さらに室温において 24 時間 PUE を硬化させた。

【0057】

前記で得られたフィルム状の PUE の両面に、小型スパッタ装置を用いて金電極を形成した。イオン電流の値は 5 mA で一定とし、スパッタ時間は 3 分とした。電極の膜厚は約 10 nm であり、両面とも同じ厚さとした。以上により比較例 (ブランク) となる無添加型の PUE アクチュエータを得た。

20

【0058】

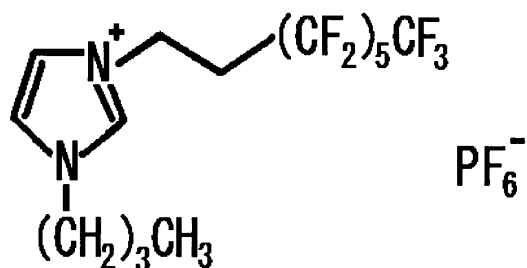
〔実施例 1 ~ 4〕

前記ブランクの PUE の作製において、前記ポリオールにイオン性液体として 1 - ブチル - 3 - (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチル) イミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート〔化 1〕を PUE に対する重量割合でそれぞれ 1 重量%〔実施例 1〕、1.4 重量%〔実施例 2〕、2 重量%〔実施例 3〕、5 重量%〔実施例 4〕となるように添加した以外は、上記の方法で PUE アクチュエータを作製し、それぞれ実施例 1 ~ 4 の PUE アクチュエータとした。

【0059】

30

【化 1】



40

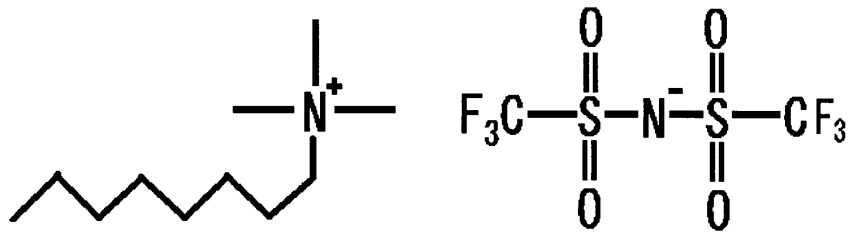
【0060】

〔実施例 5〕

前記ブランクの PUE の作製において、前記ポリオールにイオン性液体として 1 - トリメチル - n - オクチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド〔化 2〕を PUE に対する重量割合で 1 重量%となるように添加した以外は、上記の方法で PUE アクチュエータを作製し、実施例 5 の PUE アクチュエータとした。

【0061】

【化2】



10

【0062】

〔実施例6〕

前記ブランクのPUEの作製において、前記ポリオールにイオン性液体として1-ブチル-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチル)イミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート〔化1〕をPUEに対する重量割合で5重量%、及びカーボンナノチューブ(CNT)を0.03重量%となるように添加した以外は、上記の方法でPUEアクチュエータを作製し、実施例6のPUEアクチュエータとした。イオン性液体とカーボンナノチューブの添加は、イオン性液体とカーボンナノチューブの混合物を乳鉢ですりつぶした後、ポリオールに添加し、真空下で1時間30分

20

【0063】

〔実施例7〕

イオン性液体として1-トリメチル-n-オクチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド〔化2〕を用いた以外は、前記実施例6と条件で実施例7のPUEアクチュエータとした。

【0064】

〔評価方法〕

(屈曲変位の測定)

上記で得られた実施例1~5及びブランクのPUEアクチュエータの屈曲変位の大きさは、レーザ変位計(KEYENCE(商標) LB-048)を用いてPUE試料に無風状態でレーザを当て変位量を測定し、デジタルカウンタ(KEYENCE(商標) RV3-55R)の出力を読み取ることで、それぞれのPUEアクチュエータの屈曲変位を測定した。

30

【0065】

〔評価結果〕

各実施例に関し、実施例1~7及び比較例についての、印加電圧(駆動電圧)とそれにより生じた屈曲の変異量との関係を表1に示した。なお、表1では100Vごとの測定値を示したが、実施例4~7の実験では、更に細かい電圧ごと(例えば、25Vごと)に測定を行っている。

【0066】

【表 1】

駆動電圧 (V)	屈曲変位量 (mm)							
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例
0	0	0	0	0	0	0	0	0
100	0.03	0.045	1.03	0.094	1.413	1.03	1.743	0.008
200	0.06	0.091	0.83	1.341	1.483	2.43	1.948	0.030
300	0.08	0.189	1.92	2.413	1.437		1.955	0.041
400	0.07	0.259	3.50	3.401	1.139		1.934	0.084
500	0.00	2.254	5.50	4.137	0.239		1.925	0.139
600	0.14						1.901	0.292
700	0.35						1.893	0.423
800	1.06						1.871	0.605
900	1.44						1.892	0.730
1000	1.85							0.900

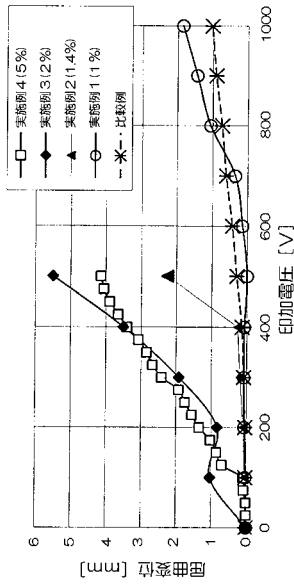
10

【0067】

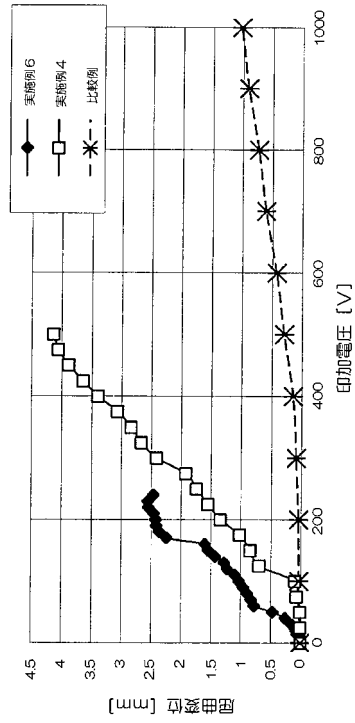
図 1 には、前記の印加電圧と屈曲変位量との関係に関し、イオン性液体として 1 - ブチル - 3 - (3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 8 - トリデカフルオロオクチル) イミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート〔化 1〕を用いた実施例について、イオン性液体の濃度を变化させた実施例 1 ~ 4 及び比較例についてグラフ化したものを示した。また図 2 には、イオン性液体として 1 - ブチル - 3 - (3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 8 - トリデカフルオロオクチル) イミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート〔化 1〕を用いた実施例について、CNT を添加した系 (実施例 6)、添加しない系 (実施例 4) 及び比較例についてグラフ化したものを示した。また図 3 には、1 - トリメチル - n - オクチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド〔化 2〕を用いた実施例について、CNT を添加した系 (実施例 7)、添加しない系 (実施例 5) 及び比較例についてグラフ化したものを示した。

20

【 図 1 】



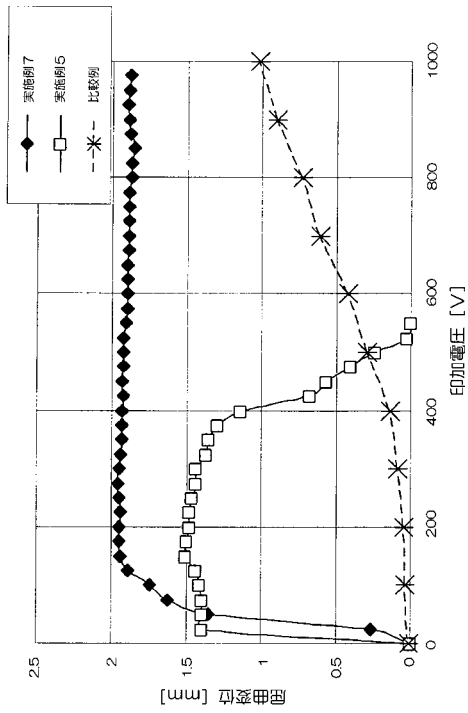
【 図 2 】



NAR00101

NAR00102

【 図 3 】



NAR00103

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 41/26 (2006.01) H 0 1 L 41/22 C
H 0 1 L 41/22 (2006.01) H 0 1 L 41/22 Z

(72)発明者 加藤 哲司
奈良県大和郡山市矢田町 2 2 番地 独立行政法人国立高等専門学校機構 奈良工業高等専門学校内

審査官 下原 浩嗣

(56)参考文献 特開平 0 7 - 2 4 0 5 4 4 (J P , A)
特開平 0 6 - 0 8 5 3 3 9 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 9 4 6 4 2 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 2 7 3 2 0 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
H 0 2 N 1 1 / 0 0
C 0 8 K 5 / 1 9
C 0 8 K 5 / 3 4
C 0 8 L 7 5 / 0 4
H 0 1 L 4 1 / 1 9 3
H 0 1 L 4 1 / 2 2
H 0 1 L 4 1 / 2 6