

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/181834

発行日 平成30年3月15日 (2018. 3. 15)

(43) 国際公開日 平成28年11月17日 (2016. 11. 17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 293/00</b> (2006.01)	CO8F 293/00	4J002
<b>CO8L 53/00</b> (2006.01)	CO8L 53/00	4J026
<b>CO8K 3/16</b> (2006.01)	CO8K 3/16	
<b>CO8K 3/28</b> (2006.01)	CO8K 3/28	
<b>CO8K 3/30</b> (2006.01)	CO8K 3/30	

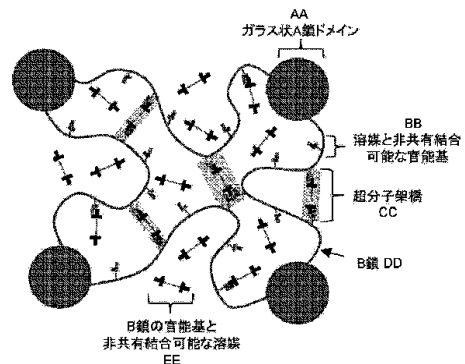
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2017-517876 (P2017-517876)	(71) 出願人 504139662 国立大学法人名古屋大学 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番
(21) 国際出願番号 PCT/JP2016/063152	
(22) 国際出願日 平成28年4月27日 (2016. 4. 27)	
(31) 優先権主張番号 特願2015-96442 (P2015-96442)	(74) 代理人 110000017 特許業務法人アイテック国際特許事務所
(32) 優先日 平成27年5月11日 (2015. 5. 11)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 野呂 篤史 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大学法人名古屋大学内
	(72) 発明者 大野 真穂 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大学法人名古屋大学内
	Fターム(参考) 4J002 BP001 BP031 DD076 DE216 DE226 DE236 DE246 DF036 DG046 DG056 4J026 HA02 HA03 HA04 HA06 HA11 HB11 HB17 HE01 HE02 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非共有結合性ソフトエラストマー及びその製法

(57) 【要約】

本発明の非共有結合性ソフトエラストマーは、A鎖及びB鎖からなる2成分ブロック共重合体と溶媒とを含むエラストマーであって、前記B鎖は、非共有結合可能な官能基を有し、前記溶媒は、前記A鎖を溶解せず、前記B鎖を溶解する性質を持ち、前記B鎖の前記官能基と非共有結合する不揮発性液体である。



- AA Vitreous chain-A domain
- BB Functional group capable of non-covalent bonding with solvent
- CC Supermolecular crosslinking
- DD Chain B
- EE Solvent capable of non-covalent bonding with functional group of chain B

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

A 鎖及び B 鎖を含むブロック共重合体と溶媒とを含むエラストマーであって、  
前記 B 鎖は、非共有結合可能な官能基を有し、  
前記溶媒は、前記 A 鎖を溶解せず、前記 B 鎖を溶解する性質を持ち、前記 B 鎖の前記官能基と非共有結合する不揮発性液体である、  
非共有結合性ソフトエラストマー。

**【請求項 2】**

前記溶媒は、不揮発性プロトン性溶媒である、  
請求項 1 に記載の非共有結合性ソフトエラストマー。

10

**【請求項 3】**

前記溶媒は、アルコール系溶媒又はイオン液体である、  
請求項 1 又は 2 に記載の非共有結合性ソフトエラストマー。

**【請求項 4】**

前記ブロック共重合体は、A 鎖及び B 鎖からなる 2 成分ブロック共重合体である、  
請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の非共有結合性ソフトエラストマー。

**【請求項 5】**

前記ブロック共重合体は、A B 及び / 又は A B A ブロック共重合体である、  
請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の非共有結合性ソフトエラストマー。

**【請求項 6】**

前記非共有結合は、水素結合、イオン結合又は配位結合である、  
請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の非共有結合性ソフトエラストマー。

20

**【請求項 7】**

前記官能基は、含窒素複素環基、カルボン酸基、アミド基及びヒドロキシ基からなる群より選ばれた 1 種以上である、  
請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の非共有結合性ソフトエラストマー。

**【請求項 8】**

前記 A 鎖は、ポリスチレン類、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類及びポリオレフィン類からなる群より選ばれた 1 種以上であり、  
前記 B 鎖は、ポリビニルピリジン類、ポリ(メタ)アクリル酸類及びポリアクリルアミド類からなる群より選ばれた 1 種以上であり、  
前記溶媒は、エチレングリコール系溶媒であって、オキシエチレン基を 2 ~ 30 個含むものである、  
請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の非共有結合性ソフトエラストマー。

30

**【請求項 9】**

更に、金属塩を含む、  
請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の非共有結合性ソフトエラストマー。

**【請求項 10】**

( a ) A 鎖及び B 鎖を含み、前記 B 鎖が非共有結合可能な官能基を有するブロック共重合体を合成するステップと、  
( b ) 溶媒として、前記 A 鎖を溶解せず、前記 B 鎖を溶解する性質を持ち、前記 B 鎖の前記官能基と非共有結合する不揮発性液体を用意し、該溶媒と前記ブロック共重合体とを混合することにより、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の非共有結合性ソフトエラストマーを得るステップと、  
を含む非共有結合性ソフトエラストマーの製法。

40

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、非共有結合性ソフトエラストマー及びその製法に関する。

**【背景技術】**

50

## 【0002】

高分子材料は我々の日常生活と深く関わっており、多様な分野において必要不可欠な材料となっている。高分子材料のうち、常温で柔軟性をもつ材料として高分子ゲル（ポリマーゲル）やエラストマーなどがある。ここでポリマーゲルとは、網目形成した高分子鎖が溶媒を含んだソフト材料である。溶媒を大量に含むため、通常伸縮能は示さず、材料としては脆い。一方、エラストマーとは、ポリマーゲルと同様に高分子鎖網目を有するが溶媒を含まず、網目鎖が室温で溶融状態でありゴム弾性を示すソフト材料である。エラストマーの中でも加熱すると流動性を示し、冷却するとエラストマー挙動を示すものは熱可塑性エラストマーと呼ばれる。A鎖が室温でガラス状態、B鎖が室温で溶融状態のA B Aトリブロック共重合体は典型的な熱可塑性エラストマーである。

10

## 【0003】

A B Aトリブロック共重合体からなる熱可塑性エラストマーの力学特性を向上させるために、最近では非共有結合性（水素結合、イオン結合等）擬似架橋を導入する研究が進められている。非共有結合による擬似架橋は超分子架橋、もしくは弱く一時的な架橋ということでソフト架橋とも呼ぶことができ、そのような超分子架橋を組み込んだエラストマーは超分子エラストマー（もしくは単に非共有結合性エラストマー）と呼ぶことができる。

## 【0004】

本発明者らは、A B Aトリブロック共重合体のB中央鎖に着目し、A B Aトリブロック共重合体の自己組織化を基盤として、溶融B中央鎖に自己相補的な水素結合性官能基を導入した超分子エラストマーを作製し、その力学特性を報告した（例えば非特許文献1、2参照）。この超分子エラストマーの引張測定により、官能基導入前よりも導入後の方が靱性、破断伸びが大きくなることを確認した。

20

## 【0005】

A B Aトリブロック共重合体のB中央鎖に着目した研究報告例として、水系ポリマーゲル（ハイドロゲル）調製も挙げられる（例えば非特許文献3参照）。非特許文献3では、水溶性のB中央鎖を有したA B Aトリブロック共重合体からなるハイドロゲルを金属塩の水溶液に浸漬することで、伸張能を示すハイドロゲルを調製している。調製したハイドロゲルは水中のB中央鎖と2価金属イオン間のイオン性相互作用により超分子架橋を生じるため、低弾性率でありながら伸張能を有していた。エラストマーでは実現できなかった低弾性率を本ハイドロゲルでは実現できており、エラストマーとは異なる新たな力学材料として利用できると思われる。

30

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0006】

【非特許文献1】第63回高分子学会年次大会 高分子学会予稿集第63巻第1号 3 P a 0 5 7 「A B Aトリブロック共重合体と多官能性架橋剤からなる超分子ソフト材料の調製」（公益社団法人高分子学会）平成26年5月9日発行

【非特許文献2】マクロモレキュールズ（Macromolecules），2015年，48巻，421頁 - 431頁

【非特許文献3】マクロモレキュールズ（Macromolecules），2010年，43巻，6193頁 - 6201頁

40

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

しかしながら、非特許文献3のハイドロゲルを調製するためには金属塩を用いることが前提とされており、また溶媒は水のみと限定されており、水溶性のポリマーを用いる必要があった。さらに、試料調製においては蒸気相溶媒交換によるハイドロゲルの調製、金属塩水溶液への浸漬を行う必要があり、面倒な手順を踏む必要があった。

## 【0008】

本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、溶媒蒸発による変性が

50

なく、低弾性率、高伸縮能を有する非共有結合性ソフトエラストマーを提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上述した目的を達成するために、本発明者らは、ポリスチレン - b - ポリ(4 - ビニルピリジン) - b - ポリスチレンからなる2成分ブロック共重合体(A B Aトリブロック共重合体)とテトラエチレングリコールとを両者を可溶性揮発性の希釈剤に溶解したあと、キャストし、真空乾燥したところ、低弾性率、高伸縮能を有する非共有結合性ソフトエラストマーが得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明の非共有結合性ソフトエラストマーは、  
A鎖及びB鎖を含むブロック共重合体と溶媒とを含み、  
前記B鎖は、非共有結合可能な官能基を有し、  
前記溶媒は、前記A鎖を溶解せず、前記B鎖を溶解する性質を持ち、前記B鎖の前記官能基と非共有結合する不揮発性液体である、  
ものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明の非共有結合性ソフトエラストマーは、A鎖及びB鎖を含むブロック共重合体のうちB鎖の官能基と不揮発性液体とが非共有結合により超分子架橋を形成しつつ溶媒として機能している。そのため、低弾性率を示しながら高伸縮能を有する。また、本発明の非共有結合性ソフトエラストマーは、アルコール系溶媒やイオン液体などの不揮発性液体を含んでいるが、これらは蒸気圧の低い溶媒であり揮発しにくいいため、溶媒蒸発による変性はほとんどみられない。なお、図1は本発明の非共有結合性ソフトエラストマーの一例の模式図である。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の非共有結合性ソフトエラストマーの一例の模式図。

【図2】実施例1の伸び率と応力との関係を示すグラフ。

【図3】実施例2の伸び率と応力との関係を示すグラフ。

【図4】実施例3の伸び率と応力との関係を示すグラフ。

【図5】実施例4の伸び率と応力との関係を示すグラフ。

【図6】実施例5の伸び率と応力との関係を示すグラフ。

【図7】実施例6の伸び率と応力との関係を示すグラフ。

【図8】実施例7の伸び率と応力との関係を示すグラフ。

【図9】実施例8の伸び率と応力との関係を示すグラフ。

【図10】実施例9の伸び率と応力との関係を示すグラフ。

【図11】実施例10の伸び率と応力との関係を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本実施形態の非共有結合性ソフトエラストマーは、  
A鎖及びB鎖を含むブロック共重合体と溶媒とを含み、  
前記B鎖は、非共有結合可能な官能基を有し、  
前記溶媒は、前記A鎖を溶解せず、前記B鎖を溶解する性質を持ち、前記B鎖の前記官能基と非共有結合するアルコール系溶媒やイオン液体などの不揮発性液体である、  
ものである。

【0014】

本明細書において、「ソフトエラストマー」とは、通常のエラストマーよりも弾性率が低く、すなわち究極的にはポリマーゲルのような柔らかさを有し、かつエラストマーのような伸縮能の両方を有する材料と定義する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 5 】

A鎖は、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が35以上のポリマーであることが好ましい。A鎖としては、特に限定するものではないが、例えば、ポリスチレン類、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリオレフィン類などが好ましい。このうち、ポリスチレン類としては、ポリスチレン、ポリアセチルスチレン、ポリアニソイルスチレン、ポリベンゾイルスチレン、ポリピフェニルスチレン、ポリプロモエトキシスチレン、ポリプロモメトキシスチレン、ポリプロモスチレン、ポリプトキシメチルスチレン、ポリ-tert-ブチルスチレン、ポリブチルスチレン、ポリクロロフルオロスチレン、ポリクロロメチルスチレン、ポリクロロスチレン、ポリシアノスチレン、ポリジクロロスチレン、ポリジフルオロスチレン、ポリジメチルスチレン、ポリエトキシメチルスチレン、ポリエトキシスチレン、ポリフルオロメチルスチレン、ポリフルオロスチレン、ポリヨードスチレン、ポリメトキシカルボニルスチレン、ポリメトキシメチルスチレン、ポリメチルスチレン、ポリメトキシスチレン、ポリパーフルオロスチレン、ポリフェノキシスチレン、ポリフェニルアセチルスチレン、ポリフェニルスチレン、ポリプロポキシスチレン、ポリトルオイルスチレン、ポリトリメチルスチレンなどが挙げられる。ポリアクリル酸エステル類としては、例えばポリアクリル酸アダマンチル、ポリアクリル酸-tert-ブチル、ポリアクリル酸-tert-ブチルフェニル、ポリアクリル酸シアノヘプチル、ポリアクリル酸シアノヘキシル、ポリアクリル酸シアノメチル、ポリアクリル酸シアノフェニル、ポリアクリル酸フルオロメチル、ポリアクリル酸メトキシカルボニルフェニル、ポリアクリル酸メトキシフェニル、ポリアクリル酸ナフチル、ポリアクリル酸ペンタクロロフェニル、ポリアクリル酸フェニルなどが挙げられる。ポリメタクリル酸エステル類としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリロニトリル、ポリメタクリル酸アダマンチル、ポリメタクリル酸ベンジル、ポリメタクリル酸-tert-ブチル、ポリメタクリル酸-tert-ブチルフェニル、ポリメタクリル酸シクロエチル、ポリメタクリル酸シアノエチル、ポリメタクリル酸シアノメチルフェニル、ポリメタクリル酸シアノフェニル、ポリメタクリル酸シクロブチル、ポリメタクリル酸シクロデシル、ポリメタクリル酸シクロドデシル、ポリメタクリル酸シクロブチル、ポリメタクリル酸シクロヘキシル、ポリメタクリル酸シクロオクチル、ポリメタクリル酸フルオロアルキル、ポリメタクリル酸グリシジル、ポリメタクリル酸イソボルニル、ポリメタクリル酸イソブチル、ポリメタクリル酸フェニル、ポリメタクリル酸トリメチルシリル、ポリメタクリル酸キシレニルなどが挙げられる。ポリオレフィン類としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-オレフィンなどが挙げられる。

## 【 0 0 1 6 】

B鎖は、非共有結合可能な官能基を有する。非共有結合には、水素結合や配位結合、イオン結合などが含まれる。B鎖としては、非共有結合可能な官能基を有するモノマーが重合した部分を含むものが好ましい。B鎖は、特に限定するものではないが、ポリビニルピリジン類（官能基はピリジル基）、ポリ（メタ）アクリル酸類（官能基はCOOH基）、ポリアクリルアミド類（官能基はCONHR基、Rは水素原子又は置換基（例えばアルキル基など））、ポリ（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル類（官能基はOH基）などが好ましい。ポリビニルピリジン類としては、例えば、ポリ（2-ビニルピリジン）、ポリ（3-ビニルピリジン）、ポリ（4-ビニルピリジン）などが挙げられる。ポリ（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル類としては、ポリ（メタクリル酸2-ヒドロキシエチル）、ポリ（メタクリル酸ヒドロキシメチル）、ポリ（アクリル酸2-ヒドロキシエチル）、ポリ（アクリル酸ヒドロキシメチル）、ポリ（メタクリル酸ヒドロキシプロピル）、ポリ（アクリル酸ヒドロキシプロピル）などが挙げられる。また、B鎖は、ポリスチレン類、ポリジエン類、ポリオレフィン類などに非共有結合可能な官能基を導入することにより不揮発性非共有結合性溶媒に可溶としたもの、すなわち、不揮発性非共有結合性溶媒に溶解するポリスチレン類誘導体、ポリジエン類誘導体、ポリオレフィン類誘導体などであってもよい。また、B鎖は、非共有結合可能な官能基を有するモノマーとそのような官能基を有さないモノマーとのランダム共重合体であってもよい。

10

20

30

40

50

## 【0017】

溶媒は、A鎖を溶解せず、B鎖を溶解する性質を持ち、B鎖の官能基と非共有結合するアルコール系溶媒やイオン液体などの不揮発性溶媒である。アルコール系溶媒もイオン液体も、蒸気圧が十分に低く(1 mmHg以下)、常温(10~50のいずれかの温度)、常圧(950~1100 hPaのいずれかの圧力)で液体のものを用いる。溶媒がA鎖を溶解するか否かは、例えば、次のようにして判断することができる。すなわち、A鎖と同様のポリマーを用意し、そのポリマーと溶媒とを溶解可能な揮発性の希釈剤中に、ポリマーと溶媒との質量比が所定割合(例えば1:9)となるように秤り入れて溶かし、希釈剤を蒸発させたあとの状態を目視する。そして、その状態が白濁していれば不溶、透明であれば可溶と判断する。B鎖についても同様である。なお、揮発性の希釈剤としては、例えばTHFやTHFとアルコールとの混合液などが挙げられる。

10

## 【0018】

不揮発性液体としては、不揮発なプロトン性溶媒が好ましい。特にアルコール系溶媒やイオン液体が好ましい。

## 【0019】

アルコール系溶媒としては、グリコール系溶媒やモノアルコール系溶媒、ジオール系溶媒、ポリオール系溶媒などが挙げられる。例えばグリコール系溶媒としては、アルキレングリコールの2~30量体が好ましく、2~10量体がより好ましい。アルキレングリコールとしては、エチレングリコールやプロピレングリコールなどが好ましい。具体的には、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ペンタプロピレングリコール、ヘキサプロピレングリコールなどが挙げられる。モノアルコール系溶媒としては、例えば、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、4-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、1-ノナノール、2-ノナノール、3-ノナノール、4-ノナノール、5-ノナノール、1-デカノール、2-デカノール、3-デカノール、4-デカノール、5-デカノール、1-ウンデカノール、2-ウンデカノール、3-ウンデカノール、4-ウンデカノール、5-ウンデカノール、6-ウンデカノール、1-ドデカノール、2-ドデカノール、3-ドデカノール、4-ドデカノール、5-ドデカノール、6-ドデカノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。ジオール系溶媒としては、例えば、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-ヘキサジオール、1,3-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、2,3-ヘキサジオール、2,4-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,2-ヘプタンジオール、1,3-ヘプタンジオール、1,4-ヘプタンジオール、1,5-ヘプタンジオール、1,6-ヘプタンジオール、2,3-ヘプタンジオール、2,4-ヘプタンジオール、2,5-ヘプタンジオール、2,6-ヘプタンジオール、3,4-ヘプタンジオール、3,5-ヘプタンジオールなどが挙げられる。ポリオール系溶媒としては、例えば、1,2,3-プロパントリオール(グリセリン)、1,2,3-ブタントリオール、1,2,4-ブタントリオールなどが挙げられる。

20

30

40

## 【0020】

イオン液体としては、プロトン性イオン液体が好ましい。プロトン性イオン液体としては、含窒素ヘテロ環の窒素上にプロトンを持つ含窒素ヘテロ環の塩からなるイオン液体や有機アミンの窒素上にプロトンを持つアンモニウム塩のイオン液体などが挙げられる。また、前者のイオン液体としては、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩、ピリジニウム塩

50

、ピロリジニウム塩などが挙げられるが、このうちイミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩、ピリジニウム塩が好ましい。後者のイオン液体としては、アルキルアンモニウム塩などが挙げられる。イミダゾリウム塩としては、イミダゾリウムのビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(TFSI)塩又はビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド(BETI)塩、1-メチルイミダゾリウムの酢酸塩、ヘキサフルオロリン酸(PF<sub>6</sub>)塩、TFSI塩又はBETI塩、1-エチルイミダゾリウムのトリフルオロメタンスルホン酸(TfO)塩、TFSI塩、BETI塩又は過塩素酸塩、1-ブチルイミダゾリウムのTfO塩、TFSI塩、BETI塩又は過塩素酸塩、1-エチル-2-メチルイミダゾリウムのTfO塩、TFSI塩、BETI塩又は過塩素酸塩、1,2-ジメチルイミダゾリウムのTFSI塩又はBETI塩などが挙げられる。トリアゾリウム塩としては、1,2,4-トリアゾリウムのTFSI塩などが挙げられる。ピリジニウム塩としては、2-メチルピリジニウムのトリフルオロ酢酸(TFA)塩などが挙げられる。ピロリジニウム塩としては、2-ピロリドニウムの硝酸塩又はフェノールカルボン酸塩などが挙げられる。アルキルアンモニウム塩としては、例えば、エチルアンモニウムの硝酸塩、プロピルアンモニウムのTFA塩又は硝酸塩、ブチルアンモニウムのチオシアン酸塩又はTFSI塩、tert-ブチルアンモニウムのTfO塩、エタノールアンモニウムのテトラフルオロボロン酸(BF<sub>4</sub>)塩、アラニンメチルエステルのTFSI塩又はBF<sub>4</sub>塩、アラニンエチルエステルの硝酸塩、イソロイシンメチルエステルの硝酸塩、スレオニンメチルエステルの硝酸塩、ポロリンメチルエステルの硝酸塩、ビス(プロリンエチルエステル)の硝酸塩、1,1,3,3-テトラメチルグアニジニウムの酪酸塩、ジプロピルアンモニウムのチオシアン酸塩、ジプロピルアンモニウムの硝酸塩、1-メチルプロピルアンモニウムのチオシアン酸塩、トリエチルアンモニウムのTFSI塩、トリエチルアンモニウムのメタンスルホン酸塩、トリブチルアンモニウムの硝酸塩、ジメチルエチルアンモニウムの硫酸塩などが挙げられる。

#### 【0021】

本実施形態の非共有結合性ソフトエラストマーにおいて、ブロック共重合体は、AB及び/又はABAブロック共重合体であることが好ましい。ブロック共重合体の全体の平均重合度は、100~100000であることが好ましい。全体の平均重合度が下限値未満の場合には十分な材料強度が得られないため好ましくなく、上限値を超える場合には合成が難しくなる、もしくは分子鎖切断が生じやすくなるため好ましくない。全体の平均重合度は、1000~100000であることがより好ましく、5000~100000であることが特に好ましい。A鎖の平均重合度は、ABAトリブロック共重合体の場合は20~20000、ABジブロック共重合体の場合は40~40000であることが好ましい。A鎖の平均重合度が下限値未満の場合にはガラス状ドメインを形成しにくいため好ましくなく、上限値を超える場合にはソフトエラストマーの特性が得られにくくなるため好ましくない。A鎖の平均重合度は、ABAトリブロック共重合体の場合は200~20000であることがより好ましく、1000~20000であることが特に好ましい。また、ABジブロック共重合体の場合は400~40000であることがより好ましく、2000~40000であることが特に好ましい。B鎖の平均重合度は、60~60000であることが好ましい。B鎖の平均重合度が下限値未満の場合には十分な材料強度が得られないため好ましくなく、上限値を超える場合には合成が難しくなるため好ましくない。B鎖の平均重合度は、600~60000であることがより好ましく、3000~60000であることが特に好ましい。ABAトリブロック共重合体の場合、一端のA鎖の平均重合度と中央のB鎖の平均重合度と他端のA鎖の平均重合度との比は、5~30:90~40:5~30であることが好ましい。この範囲を外れると、全体がガラス化したりソフトエラストマーとはならず流動したりするおそれがあるため、好ましくない。ABジブロック共重合体の場合、A鎖の平均重合度とB鎖の平均重合度との比は、10~60:90~40であることが好ましい。この範囲を外れると、全体がガラス化したりソフトエラストマーとはならず流動したりするおそれがあるため、好ましくない。なお、本実施形態の非共有結合性ソフトエラストマーは、A鎖及びB鎖を含むブロック共重合体をブレンドし

たものであってもよいし、こうしたブロック共重合体の他にA鎖ホモポリマーやB鎖ホモポリマーを含んでいてもよい。

【0022】

本実施形態の非共有結合性ソフトエラストマーは、金属塩を含み、該金属塩中の金属イオンに対して複数のB鎖中の官能基が配位結合してブロック共重合体を超分子架橋していてもよい。金属塩としては、特に限定するものではないが、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩、リン酸塩、次亜塩素酸塩、塩素酸塩、酪酸塩、チオシアン酸塩、TFSI塩、BETI塩、TfO塩、PF<sub>6</sub>塩、TFA塩、BF<sub>4</sub>塩、メタンスルホン酸塩などがあり、例えば、塩化亜鉛、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、塩化鉄、塩化コバルト、塩化ニッケル、硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸ニッケル、硝酸マンガン、硫酸亜鉛、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸銅、硫酸鉄、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、炭酸亜鉛、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸銅、炭酸鉄、炭酸コバルト、炭酸ニッケル、酢酸亜鉛、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸銅、酢酸鉄、酢酸コバルト、酢酸ニッケル、リン酸亜鉛、リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸銅、リン酸鉄、リン酸コバルト、リン酸ニッケル、酪酸亜鉛、酪酸リチウム、酪酸ナトリウム、酪酸カリウム、酪酸カルシウム、酪酸マグネシウム、酪酸銅、酪酸鉄、酪酸コバルト、酪酸ニッケル、リチウムTFSI、ナトリウムTFSI、カリウムTFSI、リチウムBETI、ナトリウムBETI、カリウムBETI、リチウムTfO、ナトリウムTfO、カリウムTfO、リチウムPF<sub>6</sub>、ナトリウムPF<sub>6</sub>、カリウムPF<sub>6</sub>、リチウムTFA、ナトリウムTFA、カリウムTFA、リチウムBF<sub>4</sub>、ナトリウムBF<sub>4</sub>、カリウムBF<sub>4</sub>、リチウムTFA、ナトリウムTFA、カリウムTFA、メタンスルホン酸リチウム、メタンスルホン酸ナトリウム、メタンスルホン酸カリウムなどが挙げられる。

10

20

【0023】

本実施形態の非共有結合性ソフトエラストマーは、(a)A鎖及びB鎖を含み、前記B鎖が非共有結合可能な官能基を有するブロック共重合体を合成するステップと、(b)溶媒として、前記A鎖を溶解せず、前記B鎖を溶解する性質を持ち、前記B鎖の前記官能基と非共有結合する不揮発性液体を用意し、該溶媒と前記ブロック共重合体とを混合するステップと、を含む製法により得ることができる。例えば、リビングラジカル重合やリビングアニオン重合などによりブロック共重合体を合成し、そのブロック共重合体と不揮発性液体を揮発性の希釈剤に加えて溶解させ、その後希釈剤を除去することにより得ることができる。リビングラジカル重合としては、例えばRAFT(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer、可逆的付加開裂連鎖移動)重合を利用することができる。その場合、まず、A鎖の原料となるモノマーをRAFT重合により重合させる。RAFT重合に用いるRAFT剤としては、公知のものを使用可能である。RAFT重合は、高圧(例えば30~500MPa、好ましくは100~400MPa)で行ってもよいし、常圧(例えば950~1100hPa)で行ってもよい。加圧する際には、静水圧で加圧することが好ましい。反応時間や反応温度は適宜設定すればよいが、例えば1~24時間、60~100の範囲で設定してもよい。必要に応じてAIBN、AAPH、ACVAなどのラジカル開始剤を添加してもよい。また、必要に応じてハロゲン化アルカンや芳香族系炭化水素、脂肪族系炭化水素、DMF、DMSO、THFなどの溶媒を用いてもよい。こうして得られたA鎖は、RAFT剤が導入されているため、これもRAFT剤として働く。次に、RAFT剤が導入されたA鎖と、B鎖を構成するモノマー(例えば非共有結合可能な官能基を有するモノマー)とを混合してRAFT重合させることにより、本実施形態の非共有結合性ソフトエラストマーの前駆体であるブロック共重合体を得ることができる。このときのRAFT重合の条件(圧力、反応時間、反応温度等)は、A鎖を合成するときと同様に設定すればよい。また、必要に応じてラジカル開始剤を添加したり溶媒を使用したりしてもよい。リビングアニ

30

40

50



オン重合を利用した場合は、RAFT重合と比べてRAFT剤を使用しない分、安価なため、コスト的に有利である。

【0024】

なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【実施例】

【0025】

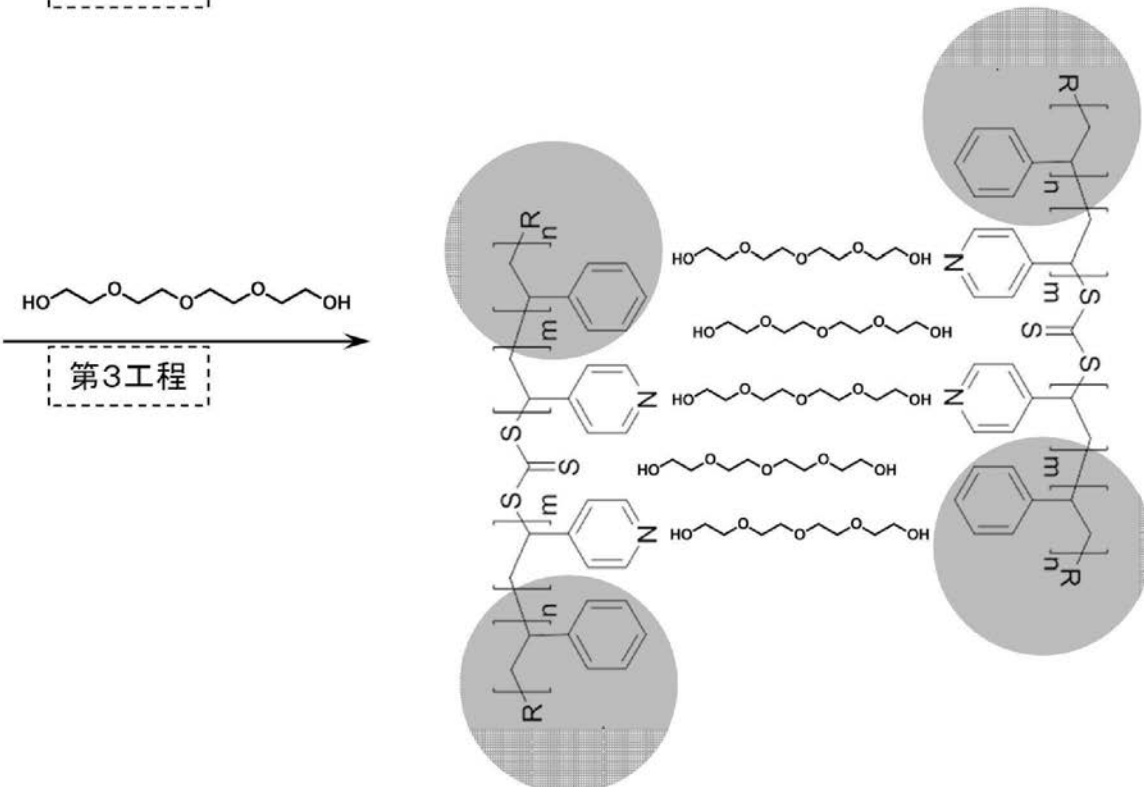
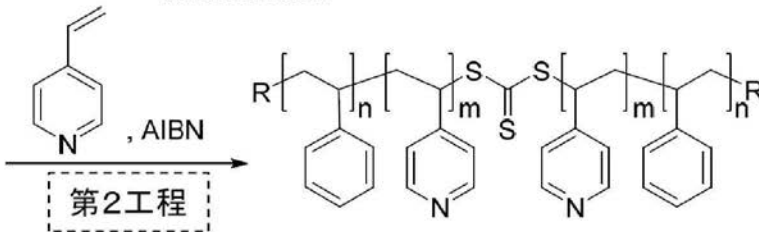
[実施例1]

[1] 合成

実施例1では、下記式にしたがって、ABAトリブロック共重合体として、ポリスチレン-b-ポリ(4-ビニルピリジン)-b-ポリスチレン(SPSトリブロック共重合体と称することとする)を合成し(第1及び第2工程)、このブロック共重合体をTEGで溶解しかつ超分子架橋させたソフトエラストマーを調製した(第3工程)。なお、SPSの両端のS(A鎖)はポリスチレンの略号であり、中央のP(B鎖)はポリ(4-ビニルピリジン)の略号である。

【0026】

【化1】



10

20

30

40

50

## 【0027】

## [1-1] 第1工程 (A鎖の合成)

塩基性アルミナを充填したカラムに未精製スチレンモノマーを通すことにより、スチレンモノマーを精製した。この精製スチレンモノマー、RAFT剤、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を、それぞれ15g(0.144mol)、69mg(0.241mmol)、4.5mg(0.0268mmol)ずつ秤り取り、コック付き丸底フラスコ内で混合することで溶液を作製した。RAFT剤としては、S,S'-ビス(ジメチル-酢酸)トリチオカーボネートを使用した。なお、スチレンモノマーとRAFT剤とのモル比はおよそ600:1とした。窒素ガスで10分間バブリングを行い、常圧でオイルバスを用いて130において、500rpmで攪拌させながら重合した。6時間後にフラスコを液体窒素中に漬けることで重合を完全に停止した。

10

## 【0028】

上記溶液にテトラヒドロフラン(THF)を添加し約8wt%のポリマー溶液を調製した。この溶液を大容量のメタノール中に滴下して、固体状のポリスチレンを析出させた。得られたポリマーを吸引濾過して分離し、真空乾燥によって十分に乾燥させたのちに、再びTHF中に溶解させ、メタノール中に滴下してポリマーを析出させた。ポリマーを析出させる作業を計3回行い、未反応のモノマーや低分子オリゴマーを除去した。

## 【0029】

精製したポリスチレンを重クロロホルムに溶解し、約2wt%の溶液を調製し、核磁気共鳴分光(NMR)法により平均重合度を決定した。平均重合度は315であった。また、ポリマーをTHFに溶解して0.5wt%の溶液を調製し、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により分子量分布(Mw/Mn)を決定した。分子量校正用に標準ポリスチレンを用いた。その結果、Mw/Mn=1.12であった。なお、溶出液はTHF、流速は1mL/minとし、東ソー(株)製のTSK-GELカラム4000HHRを3本連結させた状態で測定を行った。

20

## 【0030】

## [1-2] 第2工程 (ABAトリブロック共重合体の合成)

精製したポリスチレンは、中央部にRAFT剤が導入されているため、これをRAFT剤(分子量の大きなRAFT剤であるのでマクロRAFT剤と呼ぶ)として4-ビニルピリジンモノマーの重合を行った。4-ビニルピリジンモノマーは、塩基性アルミナを通すことで精製した。精製した4-ビニルピリジンモノマー、マクロRAFT剤、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を、それぞれ11.8g(12mL)、250mg、3.34mg、0.2mgずつ秤り取り、コック付き丸底フラスコ内で混合することで溶液を調製した。4-ビニルピリジンモノマーとマクロRAFT剤とのモル比はおおよそ15000:1とした。その後窒素ガスで10分間バブリングを行い、常圧でオイルバスを用いて75、500rpmにおいて攪拌させながら重合した。190分後にフラスコを液体窒素中に漬けることで重合を完全に停止した。これにより、SPSトリブロック共重合体を得た。

30

## 【0031】

上記溶液にクロロホルムを添加し約5wt%のポリマー溶液を調製した。この溶液を大容量のヘキサン中に滴下して、固体状のSPSトリブロック共重合体を析出させた。得られたポリマーを吸引濾過して分離し、真空乾燥によって十分に乾燥させたのちに、再びクロロホルム中に溶解させ、ヘキサン中に滴下してポリマーを析出させた。ポリマーを析出させる作業を計3回行い、未反応のモノマーや低分子オリゴマーを除去し、精製したSPSトリブロック共重合体を得た。

40

## 【0032】

精製したSPSトリブロック共重合体を重クロロホルムに溶解し、2wt%溶液を調製し、核磁気共鳴分光(NMR)法により平均重合度を決定した。S鎖の合計の平均重合度は315、P鎖の平均重合度は1830であった。また、SPSトリブロック共重合体をDMFに溶解して0.5wt%の溶液を調製し、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)

50

により分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) を決定した。分子量較正用に標準ポリスチレンを用いた。その結果、 $M_w / M_n = 1.80$ であった。なお、溶出液はDMF、流速は  $1 \text{ mL} / \text{min}$  とし、東ソー(株)製のTSK-GELカラム4000HHRを3本連結させた状態で測定を行った。

#### 【0033】

##### [1-3] 第3工程(ソフトエラストマーの調製)

得られたSPSトリブロック共重合体  $179.8 \text{ mg}$  をTHF/メタノール混合溶媒(混合重量比3:2)  $1.64 \text{ g}$  に溶解させた。これに不揮発性の非共有結合性溶媒であるテトラエチレングリコール(TEG)を  $62 \text{ mg}$  添加し、この溶液をテフロン製容器( $25 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 、テフロンは登録商標)に注ぎ、室温で18時間静置させることで揮発性溶媒(THF、メタノール)を蒸発させた。その後、真空乾燥機を用いて室温で12時間乾燥させることで揮発性溶媒を完全に除去し、SPSとTEGのみからなる試料を得た(SPSの重量濃度  $74 \text{ wt} \%$ )。得られた試料の厚さは  $0.6 \text{ mm}$  であった。この試料を打抜き刃型を用いて打ち抜き、 $0.6 \text{ mm}$  厚で  $4 \text{ mm}$  幅の短冊型試験片を調製した。以下でも特に断らない限り、同様の短冊型試験片を調製した。

10

#### 【0034】

##### [2] 引っ張り試験

引っ張り測定用特殊治具で短冊型試験片を長さ  $2.2 \text{ mm}$  の間隔(伸張に関わる試験片の間隔)を空けて両側から掴み、引っ張り試験を行った。測定装置はTAインスツルメンツ製ARES-G2を使用した。引っ張り速度は  $0.44 \text{ mm} / \text{s}$  とした。引っ張り試験の結果、得られたグラフを図2に示した。このグラフから、 $300 \%$  伸びでの応力(MPa)、最大応力(MPa)、破断伸び(%)を算出し、それらの値を表1に示した。表1及び図2から明らかのように、実施例1は、商用の標準的なエラストマーであるクレイトンD1101A(クレイトンポリマー・ジャパン(株)、 $300 \%$  伸びの応力  $2.9 \text{ MPa}$ 、最大応力  $33 \text{ MPa}$ 、破断伸び  $880 \%$ )と同程度の伸び( $1040 \%$ )を示しつつも、 $300 \%$  伸びでの低い応力( $0.155 \text{ MPa}$ )、低い最大応力( $0.46 \text{ MPa}$ )を示しており、弾性率の低いエラストマー、すなわちソフトエラストマーとしての特性を示すことがわかった。このような特性を示すのは、SPSトリブロック共重合体中のP鎖のピリジル基とTEGの末端水酸基とが水素結合により超分子架橋を形成し、かつTEGがP鎖の溶媒として機能しているからである。なお、TEGとP鎖、TEGとTEG間には水素結合が作用するため、試験片からTEGが浸みだしてくることはなかった。B鎖-溶媒間、溶媒-溶媒間に十分な相互作用がない場合は溶媒浸みだしが見られるものと考えられる。

20

30

#### 【0035】

【表 1】

	300%伸びでの応力 (Mpa)	最大応力 (Mpa)	破断伸び (%)
実施例1	0.155	0.46	1040
実施例2	0.083	0.23	1320
実施例3	0.061	0.192	1300
実施例4	0.044	0.163	1310
実施例5	0.215	0.683	750
実施例6	0.29	0.334	740
実施例7	1.42	1.42	380
実施例8	0.699	0.807	360
実施例9	0.35	0.47	480
実施例10	0.46	0.52	380

10

## 【0036】

20

## [実施例2]

実施例2では、実施例1の第3工程において、SPSトリブロック共重合体を168.5mg、THF/メタノール混合溶媒(混合重量比3:2)を1.68g、TEGを76.9mg用いた以外は、実施例1と同様にして短冊型試験片を得た(SPSの重量濃度69wt%)。実施例1の引っ張り試験において、伸張に関わる試験片の間隔を3.2mm、引っ張り速度を0.64mm/sとした以外は実施例1と同様にして引っ張り試験を実施した。その結果を表1及び図3に示す。表1及び図3から明らかなように、実施例2は、実施例1と同様の破断伸び(1320%)を示しつつも、300%伸びでより低い応力(0.083MPa)、より低い最大応力(0.23MPa)を示しており、実施例1より優れたソフトエラストマー特性を示すことがわかった。

30

## 【0037】

## [実施例3]

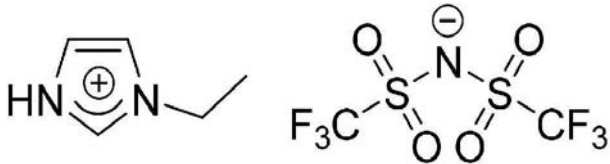
実施例3では、実施例1の第3工程において、SPSトリブロック共重合体を118mg、THF/メタノール混合溶媒(混合重量比3:2)を1.52g、TEGの代わりに不揮発性の非共有結合性溶媒として1-エチルイミダゾリウムピストリフルオロメタンスルフォニルイミダイド(EIMTFSI, 1-エチルイミダゾリウムピストリフルオロメタンスルフォニルアミドとも呼ぶ、下記式参照)を122.4mg用いた以外は、実施例1と同様にして短冊型試験片を得た(SPSの重量濃度49wt%)。実施例1の引っ張り試験において、伸張に関わる試験片の間隔を2.7mm、引っ張り速度を0.54mm/s、短冊型試験片の幅を2.5mmとした以外は実施例1と同様にして引っ張り試験を実施した。その結果を表1及び図4に示す。表1及び図4から明らかなように、実施例3は、1300%の破断伸びを示しつつ、300%伸びで低い応力(0.061MPa)、低い最大応力(0.192MPa)を示しており、ソフトエラストマー特性を示すことがわかった。溶媒であるEIMTFSIが水素結合性プロトンをも有しており、これとSPSのピリジル基間で水素結合、すなわち静電的な双極子-双極子相互作用が働き、さらにEIMTFSIがP鎖の溶媒として機能することにより、実施例1や実施例2と同様にソフトエラストマーの特性を示したと考えられる。溶媒分子中の水素結合性プロトンが1つだとしてもソフトエラストマーとなることがわかった。

40

## 【0038】

50

## 【化 2】



## 【0039】

## [実施例 4]

実施例 4 では、実施例 3 の第 3 工程において、SPS トリブロック共重合体を 99.0 mg、THF / メタノール混合溶媒（混合重量比 3 : 2）を 1.0 g、EIMTF SI を 155.3 mg 用いた以外は、実施例 3 と同様にして短冊型試験片を得た（SPS の重量濃度 39 wt %）。実施例 3 の引っ張り試験において、伸張に関わる試験片の間隔を 3.9 mm、引っ張り速度を 0.78 mm / s、短冊型試験片の幅を 4 mm とした以外は実施例 3 と同様にして引っ張り試験を実施した。その結果を表 1 及び図 5 に示す。表 1 及び図 5 から明らかなように、実施例 4 は 1310 % の破断伸びを示し、実施例 3 と比べて 300 % 伸びでより低い応力（0.044 MPa）、より低い最大応力（0.163 MPa）を示しており、実施例 3 より優れたソフトエラストマー特性を示すことがわかった。

10

## 【0040】

## [実施例 5]

実施例 5 では、実施例 1 の第 3 工程において、SPS トリブロック共重合体を 170.3 mg、THF / メタノール混合溶媒（混合重量比 3 : 2）を 1.29 g、TEG の代わりに不揮発性の非共有結合性溶媒として分子量が 400 のポリエチレングリコール（PEG、第一工業製薬）を 72 mg 用いた以外は、実施例 1 と同様にして短冊型試験片を得た（SPS の重量濃度 70 wt %）。実施例 1 の引っ張り試験において、伸張に関わる試験片の間隔を 4.8 mm、引っ張り速度を 0.96 mm / s、短冊型試験片の幅を 4 mm とした以外は実施例 1 と同様にして引っ張り試験を実施した。その結果を表 1 及び図 6 に示す。表 1 及び図 6 から明らかなように、実施例 5 においても、実施例 1 ~ 4 と同様にソフトエラストマー特性を示し、溶媒には非共有結合性官能基を有する不揮発性の液状ポリマー、オリゴマーを用いることができることが分かった。

20

## 【0041】

## [実施例 6]

実施例 6 では、実施例 1 の第 1 工程、第 2 工程を経て SPS トリブロック共重合体を合成する代わりに、リビングアニオン重合により合成されたポリスチレン - b - ポリ（2 - ビニルピリジン）（SPジブロック共重合体と称することとする）ブロック共重合体試料を調達し、SPS トリブロック共重合体の代わりにこれを用いることとした。GPC、NMR を用いた解析により、ポリスチレンの平均重合度が 270、ポリ（2 - ビニルピリジン）の平均重合度が 860、Mw / Mn は 1.1 であった。なお、SPジブロック共重合体はマクロモレキュルズ（Macromolecules）、2005 年、38 巻、4371 頁 - 4376 頁で報告されているスキームと類似の方法で合成されたものである。実施例 1 の第 3 工程において、SPジブロック共重合体を 193.4 mg、THF / メタノール混合溶媒（混合重量比 3 : 2）を 1.84 g、TEG を 50.8 mg 用いた以外は、実施例 1 と同様にして短冊型試験片を得た（SP の重量濃度 79 wt %）。実施例 1 の引っ張り試験において、伸張に関わる試験片の間隔を 4.4 mm、引っ張り速度を 0.88 mm / s、短冊型試験片の幅を 4 mm、厚みを 0.3 mm とした以外は実施例 1 と同様にして引っ張り試験を実施した。その結果を表 1 及び図 7 に示す。表 1 及び図 7 から明らかなように 600 % 以上の破断伸びを示し、実施例 6 においても、実施例 1 ~ 5 と同様にソフトエラストマー特性を示しており、ジブロック共重合体からでもソフトエラストマーが得られることが分かった。P 鎖を超分子架橋する役割を TEG が担うため、SPS トリブロック共重合体のような橋架け型のブロック共重合体を用いなくても、ソフトエラストマーとすることができたと考えられる。

30

40

50

## 【 0 0 4 2 】

## [ 実施例 7 ]

実施例 7 では、実施例 1 の第 1 工程、第 2 工程を経て S P S トリブロック共重合体を合成する代わりに、リビングアニオン重合により合成されたポリスチレン - b - (ポリメタクリル酸 - c o - ポリ(メタクリル酸 t e r t - ブチル)) - b - ポリスチレン ( S M S トリブロック共重合体と称することとする ) ブロック共重合体試料を調達し、S P S トリブロック共重合体の代わりにこれを用いることとした。S M S トリブロック共重合体の前駆体であるポリスチレン - b - ポリ(メタクリル酸 t e r t - ブチル) - b - ポリスチレントリブロック共重合体は P o l y m e r S o u r c e I n c より購入し、これを塩酸で処理することで S M S トリブロック共重合体とした。N M R を用いた解析により、ポリスチレンの平均重合度が 1 5 4 0、ポリ(メタクリル酸 t e r t - ブチル)の平均重合度が 5 0、ポリメタクリル酸の平均重合度は 2 0 5 0 であった。実施例 1 の第 3 工程において、S M S トリブロック共重合体を 1 6 7 m g、ピリジンを 1 . 3 5 g、T E G を 7 2 . 3 m g 用いた以外は、実施例 1 と同様にして短冊型試験片を得た ( S P の重量濃度 7 0 w t % )。実施例 1 の引っ張り試験において、伸張に関わる試験片の間隔を 5 . 6 m m、引っ張り速度を 1 . 2 m m / s、短冊型試験片の幅を 4 m m、厚みを 1 . 2 m m とした以外は実施例 1 と同様にして引っ張り試験を実施した。その結果を表 1 及び図 8 に示す。表 1 及び図 8 から明らかなように 3 0 0 % 以上の破断伸びを示し、実施例 7 においても、実施例 1 ~ 6 と同様にソフトエラストマー特性を示しており、P 鎖を含有しないブロック共重合体からもソフトエラストマーが得られることが分かった。T E G の水酸基と M 鎖ポリメタクリル酸部のカルボキシル基間で水素結合を生じて T E G が超分子架橋としての役割を担いつつ、溶媒としての役割も担うため、ポリマーと溶媒間で相互作用を生じて超分子架橋を生成すれば、ソフトエラストマーとすることができると考えられる。

10

20

## 【 0 0 4 3 】

## [ 比較例 1 , 2 ]

比較例 1 では、実施例 1 の第 3 工程において、S P S トリブロック共重合体を 1 2 0 . 4 m g、T H F / メタノール混合溶媒 ( 混合重量比 3 : 2 ) を 1 . 5 2 g、T E G を 1 3 2 m g 用いた以外は、実施例 1 と同様にして S P S と T E G のみからなる試料を得た ( S P S の重量濃度 4 8 w t % )。また比較例 2 では実施例 1 の第 3 工程において、S P S トリブロック共重合体を 4 0 . 8 m g、T H F / メタノール混合溶媒 ( 混合重量比 3 : 2 ) を 1 . 2 7 g、T E G を 1 9 8 . 6 m g 用いた以外は、実施例 1 と同様にして S P S と T E G のみからなる試料を得た ( S P S の重量濃度 1 7 w t % )。どちらの試料においても柔らかく粘着性のある材料となり、伸縮性はほとんど見られなかった。S P S の濃度が高いときは S P S のピリジル基と T E G の水酸基とが非共有結合して T E G が擬似架橋剤のような役割を果たすため伸縮性を示す材料となると考えられるが、S P S の濃度が低い場合では、相対的に T E G の濃度が高くなり、過剰な T E G は単なる媒体として振る舞うために試料の丈夫さには寄与せず、ゆえに伸縮性を発現しない試料となったと考えられる。

30

## 【 0 0 4 4 】

## [ 実施例 8 ]

実施例 8 では、実施例 1 の第 3 工程において、S P S トリブロック共重合体を 1 7 1 . 5 m g、ピリジンを 1 . 6 8 g、T E G を 7 2 . 5 m g、塩化亜鉛 ( I I ) を 5 . 6 m g 用いた以外は、実施例 3 と同様にして短冊型試験片を得た ( S P S の重量濃度 7 0 w t % )。実施例 1 の引っ張り試験において、伸張に関わる試験片の間隔を 7 . 3 m m、引っ張り速度を 1 . 4 6 m m / s、短冊型試験片の幅を 4 m m、厚みを 0 . 7 m m とした以外は実施例 1 と同様にして引っ張り試験を実施した。その結果を表 1 及び図 9 に示す。表 1 及び図 9 から明らかなように、実施例 8 は、実施例 2 と比べて塩化亜鉛 ( I I ) を 5 . 6 m g 含んでいる以外はほぼ同じ調製条件であるにもかかわらず、3 0 0 % 伸びでより高い応力 ( 0 . 6 9 9 M P a )、より高い最大応力 ( 0 . 8 0 7 M P a ) を示すソフトエラストマーとなった。金属塩の金属イオンと P 鎖のピリジル基間での配位結合により超分子架橋を生じ、超分子架橋の密度が上昇したためである。T E G、金属塩の量を調節することに

40

50

より、300%伸びでの応力、最大応力、破断伸びを調節できることが分かった。

【0045】

[実施例9]

実施例9では、実施例6の第3工程において、SPジブロック共重合体を192mg、THF/メタノール混合溶媒(混合重量比3:2)を1.50g、TEGの代わりにモノアルコール型の不揮発性非共有結合性溶媒としてテトラエチレングリコールモノメチルエーテル(TEGME)を48.8mg用いた以外は、実施例6と同様にして短冊型試験片を得た(SPの重量濃度80wt%)。実施例1の引っ張り試験において、伸張に関わる試験片の間隔を5.0mm、引っ張り速度を2.0mm/s、短冊型試験片の幅を4.0mmとした以外は実施例1と同様にして引っ張り試験を実施した。その結果を表1及び図10に示す。図10から明らかなように、実施例9では橋架け型のブロック共重合体を用いていないにもかかわらず、480%もの破断伸びを示しつつ、300%伸びでは0.35MPaの応力を示し、最大応力は0.47MPaであり、ソフトエラストマーとしての特性を示すことがわかった。溶媒であるTEGMEは水素結合性プロトンをもつ分子中に1つ有しており、これとSPのピリジル基間で水素結合、すなわち静電的な双極子-双極子相互作用が働くことで擬似的な架橋を生じ、さらにTEGMEがP鎖の溶媒としても機能することにより、実施例6と同様にソフトエラストマーの特性を示したと考えられる。水素結合性プロトンが1つの非イオン性溶媒からソフトエラストマーを作製できることがわかった。

10

【0046】

20

[実施例10]

実施例10では、実施例6のSPジブロック共重合体の代わりに、ポリスチレンの平均重合度が385、ポリ(2-ピニルピリジン)の平均重合度が419のSPジブロック共重合体をPolymer Source Incより購入し、これを用いることとした。実施例6の第3工程において、SPジブロック共重合体を109.4mg、THF/メタノール混合溶媒(混合重量比3:2)を1.68g、TEGの代わりにリチウム(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(リチウムTF SI)0.3Mを含有したTEG溶液を39.4mg、さらにピリジンを0.3g加え、60のホットプレート上で24時間静置させてTHF、メタノール、ピリジンを蒸発除去した以外は、実施例6と同様にして短冊型試験片を得た(SPの重量濃度73.5wt%)。実施例1の引っ張り試験において、伸張に関わる試験片の間隔を4.2mm、引っ張り速度を0.84mm/s、短冊型試験片の幅を4.0mm、短冊型試験片の厚みを0.75mmとした以外は実施例1と同様にして引っ張り試験を実施した。その結果を表1及び図11に示す。図11から明らかなように、実施例10では橋掛型トリブロック共重合体でなく、また全体分子量が小さいにもかかわらず、380%もの破断伸びを示しつつ、300%伸びでは0.46MPaの応力を示し、最大応力は0.52MPaであり、ソフトエラストマーであると考えられる。溶媒であるリチウムTF SIのTEG溶液は、SPのピリジル基とTEGの水酸基とで水素結合、リチウムTF SIのリチウムイオンとで配位結合を生じることで擬似的な架橋を生じ、さらに過剰なTEGはP鎖の溶媒としても機能することにより、実施例6や実施例9と同様にソフトエラストマーの特性を示したと考えられる。P鎖ピリジル基と配位結合する金属塩を含有したプロトン性溶媒の溶液からソフトエラストマーを作製できることがわかった。

30

40

【0047】

以上、本発明の実施例について説明したが、本発明は上述した実施例に何ら限定されるものではない。

【0048】

本出願は、2015年5月11日に出願された日本国特許出願第2015-96442号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容の全てが本明細書に含まれる。

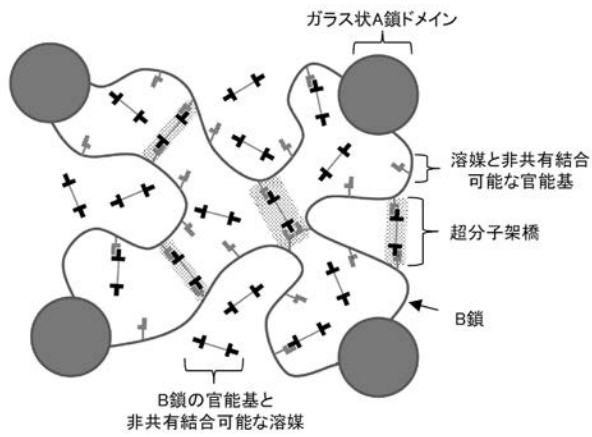
【産業上の利用可能性】

【0049】

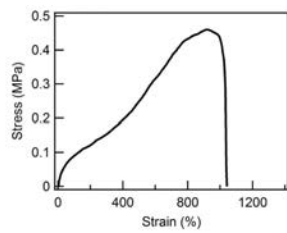
50

本発明の非共有結合性ソフトエラストマーは、医療機器や電気製品、自動車、スポーツ用品、家具、文房具などの種々の産業の素材として利用可能である。

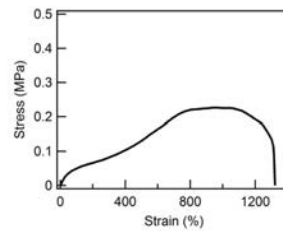
【 図 1 】



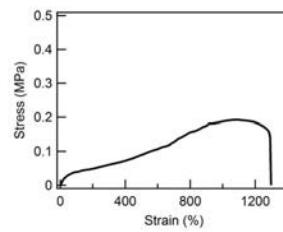
【 図 2 】



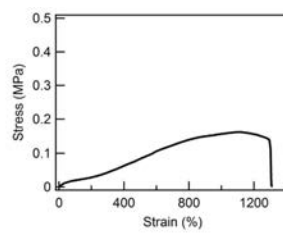
【 図 3 】



【 図 4 】

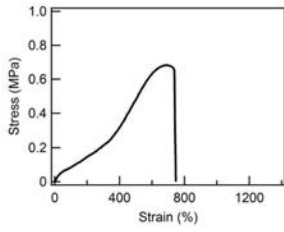


【 図 5 】

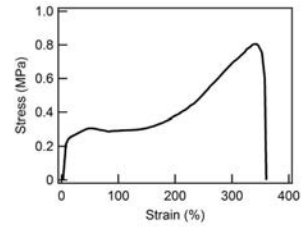




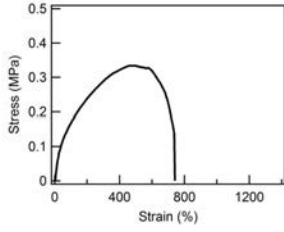
【 図 6 】



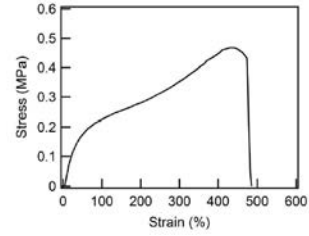
【 図 9 】



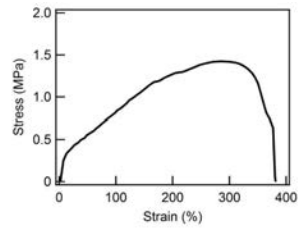
【 図 7 】



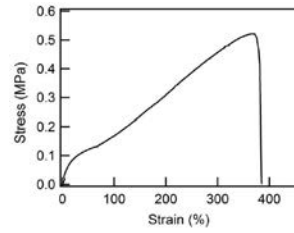
【 図 10 】



【 図 8 】



【 図 11 】



## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/JP2016/063152
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C08L53/00(2006.01)i, C08F293/00(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L53/00, C08F293/00  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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-514791 A (G.D. Searle & Co.), 07 November 2000 (07.11.2000), entire text; all drawings & US 6383500 B1 entire text; all drawings & WO 1997/049736 A2 & EP 907666 A1 & AU 3649697 A & CA 2258744 A	1-10
A	JP 2008-239854 A (Nitto Denko Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), entire text; all drawings & US 2010/0120985 A1 entire text; all drawings & WO 2008/123203 A1 & EP 2133391 A1 & CN 101688047 A	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 June 2016 (24.06.16)		Date of mailing of the international search report 05 July 2016 (05.07.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063152

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/185426 A1 (Nagoya University), 20 November 2014 (20.11.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2015-7233 A (Rohm and Haas Electronic Materials L.L.C.), 15 January 2015 (15.01.2015), entire text; all drawings & US 2014/0378592 A1 entire text; all drawings & CN 104231514 A & KR 10-2015-0000429 A & TW 201518382 A	1-10
E,A	JP 2016-89099 A (Nagoya University), 23 May 2016 (23.05.2016), entire text; all drawings (Family: none)	1-10
A	Kevin J. Henderson et al., Ionically Cross- Linked Triblock Copolymer Hydrogels with High Strength, <i>Macromolecules</i> , 2010, 43, 6193-6201	1-10
A	Mikihiro HAYASHI et al., "ABA Triblock Kyojugo- tai to Takannosei Kakyozai kara Naru Chobunshi Soft Zairyo no Chosei", <i>Polymer Preprints, Japan</i> , 63,1, 2014, 1745 to 1746	1-10
P,A	Satoru MATSUSHIMA et al., "ABA Triblock Kyojugo-tai/Ion Ekitai kara Naru Soft Zairyo no Chosei to Rikigaku Tokusei", <i>Polymer Preprints, Japan</i> , 64,1, 2015	1-10
P,A	Maho ONO et al., <i>Polymer Preprints, Japan</i> , "Block Kyojugo-tai/Protic-sei Yobai kara Chosei shita Soft Photonic Maku no Denba Otosei", 64,2, 2015	1-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 6 3 1 5 2													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L53/00(2006,01)i, C08F293/00(2006,01)i															
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L53/00, C08F293/00															
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2016年														
日本国実用新案登録公報	1996-2016年														
日本国登録実用新案公報	1994-2016年														
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)															
C. 関連すると認められる文献															
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
A	JP 2000-514791 A (ジー. ディー. サール アンド カンパニー) 2000. 11. 07, 全文全図 & US 6383500 B1, 全文全図 & WO 1997/049736 A2 & EP 907666 A1 & AU 3649697 A & CA 2258744 A	1-10													
A	JP 2008-239854 A (日東電工株式会社) 2008. 10. 09, 全文全図 & US 2010/0120985 A1, 全文全図 & WO 2008/123203 A1 & EP 2133391 A1 & CN 101688047 A	1-10													
A	WO 2014/185426 A1 (国立大学法人名古屋大学) 2014. 11. 20, 全文全	1-10													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 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、一般的な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	
* 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、一般的な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 24. 06. 2016		国際調査報告の発送日 05. 07. 2016													
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) 藤井 勲	4 J   9 1 2 1												
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2016/063152
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	図 (ファミリーなし)	
A	JP 2015-7233 A (ルーム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ, エル. エル. シー) 2015.01.15, 全文全図 & US 2014/0378592 A1, 全文全図 & CN 104231514 A & KR 10-2015-0000429 A & TW 201518382 A	1-10
E, A	JP 2016-89099 A (国立大学法人名古屋大学) 2016.05.23, 全文全図 (ファミリーなし)	1-10
A	Kevin J. Henderson et al., Ionically Cross-Linked Triblock Copolymer Hydrogels with High Strength, <i>Macromolecules</i> , 2010, 43, 6193-6201	1-10
A	林幹大ら, ABAトリブロック共重合体と多官能性架橋剤からなる超分子ソフト材料の調製, <i>高分子学会予稿集</i> , 63, 1, 2014, 1745-1746	1-10
P, A	松島智ら, ABAトリブロック共重合体/イオン液体からなるソフト材料の調製と力学特性, <i>高分子学会予稿集</i> , 64, 1, 2015	1-10
P, A	大野真穂ら, <i>高分子学会予稿集</i> , ブロック共重合体/プロトン性溶媒から調製したソフトフォトニック膜の電場応答性, 64, 2, 2015	1-10

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
<b>C 0 8 K</b>	<b>3/26</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 K	3/26		
<b>C 0 8 K</b>	<b>5/098</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 K	5/098		

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。