(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월20일
(11) 등록번호 10-2079489
(24) 등록일자 2020년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 214/22 (2006.01) *C08F 2/18* (2006.01)
D01F 6/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 214/22 (2013.01)
C08F 2/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7018256
(22) 출원일자(국제) 2013년12월09일
심사청구일자 2018년07월13일
(85) 번역문제출일자 2015년07월08일
(65) 공개번호 10-2015-0094700
(43) 공개일자 2015년08월19일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2013/052995
(87) 국제공개번호 WO 2014/091130
국제공개일자 2014년06월19일
(30) 우선권주장
1261885 2012년12월11일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110138231 A*
US06355749 B1*
JP02265906 A
US04554335 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아르끄마 프랑스
프랑스공화국, 에프-92700 꼴롱브, 뤼 데스띠엔느 도르브 420
(72) 발명자
도밍게스 도스 산토스, 파브리스
프랑스 에프-69004 리옹 뤼 디브리 9
란누젤, 티에리
프랑스 에프-69100 빌뢰르반 임파세 밀리옹 6
장, 쉬하이
미국 16803 펜실베이니아 스테이트 콜리지 이노베이션 블러바드 200 스트래티직 폴리머 인코포레이티드
(74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 23 항 심사관 : 서진화

(54) 발명의 명칭 **삼량체 및 이로부터 생성된 필름**

(57) 요 약

본 발명은 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌의 구조 단위를 포함하는 중합체에 관한 것으로, 중합체 내의 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 사이의 몰 비는 55:45 내지 65:35이고, 중합체 내의 클로로트리플루오로에틸렌의 구조 단위의 몰 비율은 1.5 내지 4.5%이다. 본 발명은 또한 상기 중합체를 포함하는 다양한 품목, 예를 들어, 필름, 섬유, 압출된 판 및 성형된 품목에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08F 214/222 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)
D01F 6/12 (2013.01)
C08J 2327/16 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 구조 단위를 포함하는 중합체로서, 상기 중합체 내의 비닐리덴 플루오라이드-대-트리플루오로에틸렌 몰 비가 55:45 내지 70:30이고, 상기 중합체 내의 클로로트리플루오로에틸렌 구조 단위의 몰 비율이 3.4% 내지 4.5%이고, 상기 중합체는 적어도 0.5 GPa의 탄력률(elastic modulus)을 갖는 필름으로 형성되기에 적합하고, 상기 필름이 50 MV/m의 전기장 기울기 하에서 적어도 0.4%의 25℃에서의 전왜 변형(electrostrictive strain)을 갖는, 중합체.

청구항 2

제 1항에 있어서, 중합체가 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 구조 단위로 구성되는 중합체.

청구항 3

제 1항에 있어서, 적어도 100,000의 중량 평균 분자량을 갖는 중합체.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항에 있어서, 적어도 0.6 GPa의 탄력률을 갖는 필름으로 형성되기에 적합한 중합체.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 필름이

1 kHz 및 25℃에서 40 미만의 유전 상수를 갖고/갖거나;

100 MV/m의 전기장 기울기 하에서 적어도 0.7%의 25℃에서의 전왜 변형을 갖고/갖거나;

30 ㎛ 미만의 두께를 갖는, 중합체.

청구항 8

제 6항에 있어서, 필름이 용매 캐스팅(solvent casting), 압출 또는 고온 용융 프레싱(hot melt pressing)에 의해 생성된 후 어닐링된, 중합체.

청구항 9

필름, 섬유, 압출된 판 및 성형된 물품으로부터 선택되는, 제 1항 내지 제 3항 및 제 6항 내지 제 8항 중 어느 한 항의 중합체를 포함하는 물품.

청구항 10

비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 구조 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 필름으로서, 상기 중합체 내의 비닐리덴 플루오라이드-대-트리플루오로에틸렌 몰 비가 55:45 내지 70:30이고, 상기 중합체 내의 클로로트리플루오로에틸렌 구조 단위의 몰 비율이 3.4% 내지 4.5%이고, 상기 필름이 적어도 0.6 GPa의 탄력률을 가지며, 상기 필름이 50 MV/m의 전기장 기울기 하에서 적어도 0.4%의 25℃에서의 전왜 변형을 갖는 필름.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 10항에 있어서, 중합체가 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 구조 단위로 구성되는 필름.

청구항 13

제 10항에 있어서, 1 kHz 및 25℃에서 40 미만의 유전 상수를 갖고/갖거나; 100 MV/m의 전기장 기울기 하에서 적어도 0.7%의 25℃에서의 전왜 변형을 갖는 필름.

청구항 14

삭제

청구항 15

제 13항에 있어서, 100 MV/m의 전기장 기울기 하에서 25℃에서의 전왜 변형이 적어도 1%인 필름.

청구항 16

제 10항에 있어서, 30 ㎛ 미만의 두께를 갖는 필름.

청구항 17

제 10항에 있어서, 1 내지 5 ㎛의 두께를 갖는 필름.

청구항 18

제 10항에 있어서, 1 내지 3 ㎛의 두께를 갖는 필름.

청구항 19

비닐리덴 플루오라이드 단량체, 트리플루오로에틸렌 단량체 및 클로로트리플루오로에틸렌 단량체를 중합시키는 것을 포함하는, 제 1항 내지 제 3항 및 제 6항 내지 제 8항 중 어느 한 항의 중합체를 제조하는 방법.

청구항 20

제 19항에 있어서, 현탁 중합에 의해 수행되는 방법.

청구항 21

제 19항에 있어서,

(1) 반응기에 단량체의 최초 혼합물을 로딩하는 단계;

(2) 반응기에 라디칼 중합 개시제를 첨가하는 단계;

(3) 반응기에 단량체의 제 2의 혼합물을 연속적으로 첨가하여 일정한 압력에서 중합을 수행하는 단계의 연속 단계를 포함하는 방법.

청구항 22

제 21항에 있어서, 최초 혼합물이 클로로트리플루오로에틸렌 단량체가 없이 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 단량체를 포함하고, 제 2의 혼합물이 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 단량체를 포함하는 방법.

청구항 23

제 21항에 있어서, 단계 (2) 및 (3)에서 반응기 내의 압력이 적어도 80 바(bar)이고, 단계 (2) 및 (3)에서 반응

기 내의 온도가 40 내지 60℃인 방법.

청구항 24

필름을 생성시키는 단계 및 상기 필름을 어닐링시키는 단계를 포함하는, 제 10항의 필름을 제조하는 방법.

청구항 25

필름을 생성시키는 단계, 상기 필름을 신장시키는 단계 및 상기 필름을 어닐링시키는 단계를 포함하는, 제 10항의 필름을 제조하는 방법.

청구항 26

제 24항에 있어서, 필름을 생성시키는 단계가 용매 캐스팅, 압출 또는 고온 용융 프레싱에 의해 수행되는 방법.

청구항 27

제 24항에 있어서, 필름을 생성시키는 단계가 용매 캐스팅에 의해 수행되는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 기술 분야

[0002] 본 발명은 비닐리덴 플루오라이드(VDF), 트리플루오로에틸렌(TrFE) 및 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)을 중합시킴으로써 수득된 삼량체(terpolymer), 뿐만 아니라 다양한 물품, 예를 들어, 필름, 섬유, 압출된 판 및 성형된 물품을 제조하기 위한 상기 삼량체의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 기술적 배경

[0004] 외부 전기장에 의해 유도된 기계 작동을 발생시키는 강유전체(ferroelectric) 및 완화형 강유전체(relaxor ferroelectric) 물질은 많은 주목을 받고 있으며, 다양한 변환기, 작동기 및 센서에서의 적용에 대해 인지되어 왔다. 이들 물질 중에서, VDF/TrFE-기반 공중합체가 광범위하게 연구되어 왔다.

[0005] 특히, VDF/TrFE-기반 삼량체의 적층 전극의 얇은 필름을 기초로 한 작동기를 생성시키는 것이 공지되어 있다. 이들 작동기는 저전압(예를 들어, 150 V 미만 또는 심지어 50 V 미만)으로 작동되는 것이 요망되며, 이는 얇은 필름 두께를 필요로 한다. 다른 한편으로, 중합체 필름은, 이들이 용이하게 조작될 수 있고, 생성 동안 파괴 및 변형의 높은 위험을 갖지 않도록 충분한 견고성을 가져야 한다. 게다가, 이들은 또한 50 내지 100 V/㎛의 전기장에 적용되는 경우에 고밀도의 탄성 에너지를 가져야 한다.

[0006] 문헌 EP 206 926호에는 다양한 퀴리 온도를 갖는 강유전체 중합체의 합금으로 구성된 유전 물질이 기재되어 있다. VDF-기반, TrFE-기반 및 CTFE-기반 삼량체를 포함하는 합금이 사용되며, 특히, 상기 삼량체 내의 CTFE의 몰 비는 5% 또는 10%이다(도 6의 곡선 14 및 15 각각). 상기 합금은 다양한 성분의 용융-블렌딩에 의해 생성되고, 수득된 혼합물은 이후 100 내지 200 ㎛의 필름의 형태로 압착된다.

[0007] 문헌 US 4,554,335호는 25 내지 90 mol.%의 VDF, 5 내지 70 mol.%의 TrFE 및 1 내지 13 mol.%의 CTFE를 포함하는 유전 중합체 물질에 관한 것이다. 현탁 중합, 용액 중합 및 에멀젼 중합이 적절한 중합 방법으로 언급된다. 이에 따라 수득된 물질은 이후 200℃에서 가열 압착되어 통상적으로 150 ㎛의 두께를 갖는 필름을 형성한다.

[0008] 문헌 US 4,543,293호는 분극 성형된 VDF-기반 공중합체 물질에 관한 것이다. 공중합체는 40 내지 87 mol.%의 VDF, 10 내지 40 mol.%의 TrFE, 및 3 내지 20 mol.%의 비닐 플루오라이드(VF)를 포함한다. 이들은 벌크 중합에 의해 제조되며, 약 30 ㎛ 두께의 캐스트 필름(cast film)을 수득하기 위해 용매로서 디메틸포름아미드와 함께 주조된다.

[0009] 문헌 US 5,087,679호에는 60 내지 79 mol.%의 VDF, 18 내지 22 mol.%의 TrFE 및 3 내지 22 mol.%의 CTFE로 구성된 중합체 유전 물질이 기재되어 있다. 3 mm의 두께를 갖는 필름은 중합체를 가열 프레싱한 후, 물로 켄칭시켜 수득된다. 현탁 중합, 에멀젼 중합 및 용액 중합이 이들 중합체를 제조하는데 이용될 수 있다.

[0010] 문헌 US 6,355,749호에는 50 내지 80 mol.%의 VDF, 15 내지 40 mol.%의 TrFE 및 2 내지 20 mol.%의 부피가 큰 단량체, 예를 들어, CTFE 또는 헥사플루오로프로펜(HFP)을 포함하는 강유전체 삼량체가 개시되어 있다. 예시된 구체예에서, CTFE의 양은 6.7 내지 12.5 mol.%의 범위이다. 이들 삼량체의 유전 상수는 40초과이고, 30 ㎛ 두께의 필름이 이들 삼량체로부터 제조된다. 상기 문헌에 의해 교시된 제조 방법은 벌크 중합 및 산소-활성화된 자유 라디칼 개시 방법을 포함한다.

[0011] 버클리 등(Buckley et al.)에 의한 문헌[*Electrostrictive Properties of Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene)* in *Chem. Matters* 14:2590-2593 (2002)]은 약 5-10 mol.%의 CTFE 수준(실제로, 표 1을 기초로 하여 5.8 내지 10.3 mol.%)을 함유하는 벌크 중합 및 산소-활성화된 자유-라디칼 개시에 의해 제조된 VDF/TrFE/CTFE 중합체에 관한 것이다. 약 0.2 GPa의 평균 기계적 탄성율(mechanical modulus)이 이들 중합체에 대해 측정된다.

[0012] 시아 등(Xia et al.)에 의한 문헌[*High Electromechanical Responses in a Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer* in *Advanced Materials* 14:1574-1577 (2002)]에는 62부(parts)의 VDF, 38부의 TrFE 및 4부의 CFE의 몰 조성을 갖는 제 1 삼량체, 및 65부의 VDF, 35부의 TrFE 및 10부의 CTFE의 몰 조성을 갖는 제 2 삼량체가 기재되어 있다. 합성 방법은 벌크 중합을 기초로 한다. 필름은 용매 캐스팅 및 어닐링에 의해 생성되며, 이는 약 20 ㎛의 필름 두께를 생성시킨다. VDF/TrFE/CTFE 중합체의 탄력률은 0.4 GPa로 언급된다.

[0013] 문헌 US 6,787,238호는 삼량체 시스템 및 이들의 전기기계적 및 유전성 적용에 관한 것이다. 상기 삼량체 시스템은 통상적인 중합 방법, 예를 들어, 현탁, 에멀젼 또는 용액 중합에 의해 제조된다. 삼량체 시스템은 55 내지 75 mol.%의 VDF, 15 내지 35 mol.%의 TrFE, 및 나머지의 CTFE; 또는 55 내지 80 mol.%의 VDF, 15 내지 40 mol.%의 TrFE, 및 나머지의 CFE로 구성된다. 이들 삼량체 시스템의 유전 상수는 40 초과이다.

[0014] 예를 들어, 문헌 US 7,078,101호에는 65 내지 71 mol.%의 VDF, 26 내지 33 mol.%의 TrFE 및 1 내지 6 mol.%의 1,1-클로로플루오로에틸렌(CFE) 또는 1,2-클로로플루오로에틸렌일 수 있는 제 3의 단량체를 포함하는 고 전왜 변형 삼량체 필름이 기재되어 있다. 상기 문헌은 중합 방법에 대한 어떠한 세부사항도 함유하지 않는다. 약 400 MPa의 탄력률 값이 상기 문헌에 제공된다.

[0015] 문헌 US 7,750,098호는 40 내지 70 mol.%의 VDF, 20 내지 40 mol.%의 TrFE, 나머지의 CFE로 제조된 삼량체에 관한 것이다. 이들 중합체의 유전 상수는 50 초과이고, 실시예 섹션에 따라 탄력률은 300 내지 350 MPa의 범위이다. 상기 중합체는 일정한 온도 및 압력에서 오토클레이브(autoclave)로 모든 단량체를 연속적으로 주입함으로써 현탁 중합을 이용하여 제조된다. 30 ㎛ 두께의 필름이 이들 중합체를 기초로 하여 제조된다.

[0016] 문헌 WO 2010/116105호에는 일정한 압력에서 반응기로의 2개의 제 1 단량체의 최초 로딩 후, 모든 단량체의 연속적 첨가를 포함하는 VDF, TrFE 및 CFE 또는 CTFE를 기초로 한 삼량체의 생성을 위한 방법이 교시되어 있다. 이에 따라 수득된 중합체는 30 내지 80%의 VDF 몰 함량, 5 내지 60%의 TrFE 몰 함량, 및 3 내지 20%의 CFE 또는 CTFE 몰 함량을 특징으로 한다. 바람직한 구체예에 따르면, VDF 함량은 61.8 mol.%이고, TrFE 함량은 29.8 mol.%이고, CFE 함량은 8.5 mol.%이다. 이들 중합체의 유전 상수는 50 초과이다.

[0017] 문헌[*Relaxor Fluorinated Polymers: novel applications and recent developments*, in *IEEE Trans. Diel. El. Insul.*, 17:1106-1112 (2010)]에는 65부의 VDF, 35부의 TrFE 및 8.6부의 CFE를 포함하는 제 1 삼량체; 및 66부의 VDF, 64부의 TrFE 및 8.3부의 CTFE를 포함하는 제 2 삼량체가 기재되어 있다. VDF/TrFE/CFE 중합체의 탄력률은 약 0.3-0.4 GPa이다.

[0018] 상기 선행 기술 문헌 대부분에서, VDF/TrFE-기반 중합체 시스템의 탄력률은 비교적 낮으며, 예를 들어, VDF/TrFE/CTFE 중합체에 대해 0.4 GPa 미만이다. 따라서, 특히 매우 얇은 필름의 형태인 경우에 용이하게 조작될 수 있고, 추가로 가공(예를 들어, 금속이 입혀짐)될 수 있는, 더 높은 탄력률을 갖는 추가의 전기활성 VDF/TrFE-기반 중합체 시스템을 제공하는 것이 요망된다.

발명의 내용

[0019] 발명의 개요

[0020] 본 발명의 첫번째 목적은 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 구조 단위를 포함하고, 중합체 내의 비닐리덴 플루오라이드-대-트리플루오로에틸렌 몰 비가 55:45 내지 65:35이고, 중합

체 내의 클로로트리플루오로에틸렌 구조 단위의 몰 비율이 1.5 내지 4.5%인 중합체를 제공하는 것이다.

[0021] 한 구체예에 따르면, 중합체는 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 구조 단위로 구성된다.

[0022] 한 구체예에 따르면, 중합체는 적어도 100,000, 바람직하게는 적어도 200,000, 더욱 바람직하게는 적어도 300,000 또는 적어도 400,000의 중량 평균 분자량을 갖는다.

[0023] 한 구체예에 따르면, 중합체 내의 클로로트리플루오로에틸렌 구조 단위의 몰 비율은 1.8 내지 4.5%, 바람직하게는 3.2% 내지 4.5%, 더욱 바람직하게는 3.4% 내지 4.5%이다.

[0024] 본 발명의 두번째 목적은 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 단량체로부터 시작하는 중합 방법에 의해 수득가능하고, 비닐리덴 플루오라이드 단량체 대 트리플루오로에틸렌 단량체의 몰 비가 55:45 내지 65:35이고, 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 단량체 전체에 비한 클로로트리플루오로에틸렌 단량체의 몰 비율이 1.5 내지 4.5%인 중합체를 제공하는 것이다.

[0025] 한 구체예에 따르면, 중합체는 적어도 100,000, 바람직하게는 적어도 200,000, 더욱 바람직하게는 적어도 300,000 또는 적어도 400,000의 중량 평균 분자량을 갖는다.

[0026] 한 구체예에 따르면, 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 단량체 전체에 비한 클로로트리플루오로에틸렌 단량체의 몰 비율은 1.8 내지 4.5%, 바람직하게는 3.2% 내지 4.5%, 더욱 바람직하게는 3.4% 내지 4.5%이다.

[0027] 한 구체예에 따르면, 상기 방법은 현탁 중합 방법이다.

[0028] 한 구체예에 따르면, 상기 방법은,

[0029] (1) 반응기에 단량체의 최초 혼합물을 로딩하는 단계;

[0030] (2) 반응기에 라디칼 중합 개시제를 첨가하는 단계;

[0031] (3) 반응기에 단량체의 제 2의 혼합물을 연속적으로 첨가하여 실질적으로 일정한 압력에서 중합을 수행하는 단계의 연속 단계를 포함한다.

[0032] 한 구체예에 따르면, 최초 혼합물은 클로로트리플루오로에틸렌 단량체가 없이 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 단량체를 포함하고, 제 2의 혼합물은 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 단량체를 포함한다.

[0033] 본 발명의 세번째 목적은 적어도 0.5 GPa, 바람직하게는 적어도 0.6 GPa의 탄력률을 갖는 필름으로 형성되기에 적합한, 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 구조 단위를 포함하는 중합체를 제공하는 것이다.

[0034] 한 구체예에 따르면, 비닐리덴 플루오라이드-대-트리플루오로에틸렌 몰 비는 55:45 내지 75:25, 바람직하게는 55:45 내지 65:35 또는 62:38 내지 72:28이고/이거나; 중합체 내의 클로로트리플루오로에틸렌 구조 단위의 몰 비율은 1.5 내지 5.5%, 유리하게는 1.5 내지 4.5%, 바람직하게는 1.8 내지 5.5% 또는 1.8 내지 4.5%, 더욱 바람직하게는 3.2% 내지 4.5%, 가장 바람직하게는 3.4% 내지 4.5%이고/이거나; 중합체는 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 구조 단위로 구성된다.

[0035] 한 구체예에 따르면, 필름은 1 kHz 및 25℃에서 40 미만의 유전 상수를 갖고/갖거나; 50 MV/m의 전기장 기울기 하에서 적어도 0.25%, 바람직하게는 적어도 0.4%, 또는 100 MV/m의 전기장 기울기 하에서 적어도 0.7%, 바람직하게는 적어도 1%의 25℃에서의 전왜 변형(electrostrictive strain)을 갖고/갖거나; 30 ㎛ 미만의 두께, 바람직하게는 1 내지 5 ㎛의 두께, 더욱 바람직하게는 1 내지 3 ㎛의 두께를 갖는다.

[0036] 한 구체예에 따르면, 필름은 용매 캐스팅(solvent casting), 압출 또는 고온 용융 프레싱(hot melt pressing)에 의해 생성된 후, 임의로 신장된 후, 어닐링된다. 신장(수행되는 경우)은 바람직하게는 2 내지 10배, 더욱 바람직하게는 5 내지 7배까지 수행된다.

[0037] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명에 따른 중합체를 포함하는 다양한 물품, 예를 들어, 필름, 섬유, 압출된 판 및 성형된 물품을 제공하는 것이다.

[0038] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 구체예 중 어느 하나의 중합체를 포함하거나, 바람직하게는 상기 구체예 중 어

느 하나의 중합체로 구성되는 필름을 제공하는 것이다.

[0039] 한 구체예에 따르면, 필름은 적어도 0.5 GPa, 바람직하게는 적어도 0.6 GPa의 탄력률을 갖는다.

[0040] 본 발명의 또 다른 목적은 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 구조 단위를 포함하는 중합체를 포함하는 필름을 제공하는 것이며, 상기 필름은 적어도 0.5 GPa, 바람직하게는 적어도 0.6 GPa의 탄력률을 갖는다.

[0041] 한 구체예에 따르면, 중합체 내의 비닐리덴 플루오라이드-대-트리플루오로에틸렌 구조 단위 몰 비는 55:45 내지 75:25, 바람직하게는 55:45 내지 65:35 또는 62:38 내지 72:28이고/이거나; 중합체 내의 클로로트리플루오로에틸렌 구조 단위의 몰 비율은 1.5 내지 5.5%, 유리하게는 1.5 내지 4.5%, 바람직하게는 1.8 내지 5.5%, 또는 1.8 내지 4.5%, 더욱 바람직하게는 3.2% 내지 4.5%, 가장 바람직하게는 3.4% 내지 4.5%이고/이거나; 중합체는 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 구조 단위로 구성된다.

[0042] 한 구체예에 따르면, 필름은 1 kHz 및 25℃에서 40 미만의 유전 상수를 갖고/갖거나; 50 MV/m의 전기장 기울기 하에서 적어도 0.25%, 바람직하게는 적어도 0.4%, 또는 100 MV/m의 전기장 기울기 하에서 적어도 0.7%, 바람직하게는 적어도 1%의 25℃에서의 전왜 변형을 갖는다.

[0043] 한 구체예에 따르면, 필름은 30 ㎛ 미만의 두께, 바람직하게는 1 내지 5 ㎛의 두께, 더욱 바람직하게는 1 내지 3 ㎛의 두께를 갖는다.

[0044] 본 발명의 또 다른 목적은 비닐리덴 플루오라이드 단량체, 트리플루오로에틸렌 단량체 및 클로로트리플루오로에틸렌 단량체를 중합시키는 것을 포함하는, 상기 구체예 중 어느 하나의 중합체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0045] 한 구체예에 따르면, 상기 방법은 현탁 중합에 의해 수행된다.

[0046] 한 구체예에 따르면, 상기 방법은,

[0047] (1) 반응기에 단량체의 최초 혼합물을 로딩하는 단계;

[0048] (2) 반응기에 라디칼 중합 개시제를 첨가하는 단계;

[0049] (3) 반응기에 단량체의 제 2의 혼합물을 연속적으로 첨가하여 실질적으로 일정한 압력에서 중합을 수행하는 단계의 연속 단계를 포함한다.

[0050] 한 구체예에 따르면, 최초 혼합물은 클로로트리플루오로에틸렌 단량체가 없이 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 단량체를 포함하고, 제 2의 혼합물은 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 단량체를 포함한다.

[0051] 한 구체예에 따르면, 단계 (2) 및 (3)에서 반응기 내의 압력은 적어도 80 바(bar)이고, 단계 (2) 및 (3)에서 반응기 내의 온도는 40 내지 60℃이다.

[0052] 본 발명의 또 다른 목적은 필름을 생성시키는 단계, 임의로 상기 필름을 신장시키는 단계, 및 상기 필름을 어닐링시키는 단계를 포함하는, 상기 구체예 중 어느 하나의 필름을 제작하는 방법을 제공하는 것이다. 한 구체예에 따르면, 필름을 생성시키는 단계는 용매 캐스팅, 압출 또는 고온 용융 프레싱, 바람직하게는 용매 캐스팅, 더욱 바람직하게는 상기 조성물의 용매 캐스팅에 의해 수행된다.

[0053] 본 발명은 선행 기술의 결점을 극복하는 것을 가능케 한다. 특히, 본 발명은 특히 얇은 필름으로 형성되는 경우에 용이하게 조작되고 추가로 가공(예를 들어, 금속이 입혀짐)될 수 있는, 높은 탄력률을 갖는 전기활성 VDF/TrFE-기반 중합체 시스템을 제공한다. 특히, 본 발명의 중합체는 선행 기술에 따라 수득된 것보다 얇은 필름을 제조하는 것을 가능케 한다.

[0054] 이는 주로 VDF, TrFE 및 CTFE 단량체 또는 구조 단위의 적절한 비를 선택하고, 임의로 중합 방법의 일부 특징을 적절히 조정함으로써 달성된다.

[0055] 특정 구체예에 따르면, 본 발명은 또한 하기 이로운 특징 중 하나의 특징 또는 바람직하게는 여러 특징을 갖는다:

[0056] - CTFE가 제 3의 단량체로 사용되는데, 이는 이러한 단량체가 산업적 사용에 더욱 용이하게 이용가능하고, 수행하기에 더 용이하기 때문이다. 특히, 이는 저장 동안 안정화될 필요가 없고, 합성 동안 제어하기가 더 용이하

다. 적어도 0.5 GPa의 높은 탄력률을 갖는 VDF/TrFE/CTFE 삼량체가 상기 논의된 선행 기술에서 보고된 적이 없다.

[0057] - 본 발명의 중합체 필름의 유전 상수는 바람직하게는 40 미만이다. 이는 상기 물질의 사용시 전력 소모를 감소시킬 수 있게 만든다. 유전 상수의 값은 주로 중합체 필름의 단량체 조성에 좌우된다.

[0058] - 본 발명의 중합체는 유리하게는 반응기로의 단량체의 연속적 첨가를 포함하는 현탁 중합 방법에 의해 제조된다. 이러한 방법은 통상적인 벌크 중합(특히 산업적 규모시)보다 수행하기에 더 용이하고, 이는 또한 생성되는 중합체의 구조, 특히 중합체 내의 단량체의 분포에 영향을 미친다. 게다가, 생성되는 중합체의 분자량은 일반적으로 벌크 중합에 의해 수득된 중합체의 분자량보다 높으며, 이는 실패 없이 신장될 수 있는 필름을 생성시키기 위한 중요한 요인이다. 더욱 더 유리하게는, 최초 중합 단계는 VDF 및 TrFE 만으로(CTFE 단량체 없음) 수행된다. 이는 더 나은 균질성 및 더 나은 재현성을 보장한다.

[0059] 구체예의 설명

[0060] 본 발명은 이제 하기 설명에서 제한 없이 더욱 상세히 기재될 것이다. 모든 백분율은 달리 특정되지 않는 한 몰 백분율이다. 분자량은 g/mol로 표현된다.

[0061] 청구된 조성을 갖는 삼량체는 임의의 공지된 방법, 예를 들어, 에멀젼 중합, 현탁 중합, 및 용액 중합을 이용하여 생성될 수 있으나, WO 2010/116105호에 기재된 방법을 이용하는 것이 바람직하다.

[0062] 요컨대, 바람직한 방법은 하기 단계를 포함한다:

[0063] - 물을 함유하는 교반되는 오토클레이브로 VDF 및 TrFE의 최초 혼합물(CTFE 없음)을 로딩하는 단계.

[0064] - 중합 온도에 가까운 소정의 온도로 오토클레이브를 가열하는 단계.

[0065] - 오토클레이브로 물과 혼합된 라디칼 중합 개시제를 주입하여, 바람직하게는 적어도 80 바인 오토클레이브 내의 압력에 도달시켜, 물 중 VDF 및 TrFE 단량체의 현탁액을 형성시키는 단계.

[0066] - 오토클레이브로 VDF, TrFE 및 CTFE의 제 2의 혼합물을 주입하는 단계.

[0067] - 중합 반응이 시작되자마자, 오토클레이브 반응기로 상기 제 2의 혼합물을 연속적으로 주입하여, 바람직하게는 적어도 80 바의 실질적으로 일정한 수준의 압력을 유지시키는 단계.

[0068] 라디칼 중합 개시제는 유기 퍼옥시드, 예를 들어, 퍼옥시디카르보네이트일 수 있다. 이는 일반적으로 전체 단량체 로딩의 킬로그램 당 0.1 내지 10 g의 양으로 사용된다. 바람직하게는, 사용되는 양은 0.5 내지 5 g/kg일 것이다.

[0069] 최초 혼합물은 유리하게는 최종 요망되는 중합체의 비율과 동일한 비율로 VDF 및 TrFE만 포함한다.

[0070] 제 2의 혼합물은 유리하게는 최초 혼합물 및 제 2의 혼합물을 포함하는 오토클레이브에 도입되는 전체 단량체 조성물이 최종 요망되는 중합체의 조성물과 동일하거나 대략 동일하도록 조정되는 조성을 갖는다.

[0071] 제 2의 혼합물 대 최초 혼합물의 중량 비는 바람직하게는 0.5 내지 2, 더욱 바람직하게는 0.8 내지 1.6이다.

[0072] 최초 혼합물 및 제 2의 혼합물을 이용하여 상기 방법을 수행하는 것은 상기 방법을 반응 개시 단계와 독립적인 것으로 만들며, 이는 종종 예측불가능하다. 따라서, 수득된 삼량체는 크러스트(crust) 또는 스킨(skin)이 없는 분말의 형태이다.

[0073] 오토클레이브 반응기 내의 압력은 바람직하게는 80 내지 110바이고, 온도는 바람직하게는 40℃ 내지 60℃의 수준으로 유지된다.

[0074] 제 2의 혼합물은 오토클레이브로 연속적으로 주입된다. 이는 통상적으로 오토클레이브 내의 압력보다 큰 압력에서, 예를 들어, 하나의 컴프레서 또는 2개의 연속 컴프레서를 이용하여 오토클레이브 내에 주입되기 전에 압착될 수 있다.

[0075] 비록, 일부 구체예에 따르면, 시작 물질로서 추가 단량체(적은 양, 예를 들어, 5% 미만, 또는 2% 미만, 또는 1% 미만)가 사용될 수 있고, 이에 따라 본 발명의 생성된 삼량체가 적은 양(예를 들어, 5% 미만, 또는 2% 미만, 또는 1% 미만)의 상기 언급된 것이 아닌 다른 구조 단위를 포함할 수 있으나, 시작 물질로서 VDF, TrFE 및 CTFE 단량체만 사용되어, 중합체가 3개의 구조 단위로만, 즉, VDF, TrFE 및 CTFE로만 구성되는 것이 바람직하다.

[0076] 시작 물질로서 사용된 단량체의 각각의 양, 및 이에 따른 중합체 내의 구조 단위의 각각의 양은 탄력률이 요망되는 값을 갖고, 임의로 전왜 변형 및/또는 유전 상수가 요망되는 값을 갖도록 조정된다.

[0077] 일반적으로, 시작 물질로서 사용된 단량체의 VDF/TrFE 몰 비 및/또는 중합체 내의 VDF/TrFE 몰 비는 55:45 내지 75:25, 더욱 바람직하게는 62:38 내지 72:28이다.

[0078] 일부 구체예에 따르면, VDF/TrFE 몰 비는 55:45 내지 56:44, 또는 56:44 내지 57:43, 또는 57:43 내지 58:42, 또는 58:42 내지 59:41, 또는 59:41 내지 60:40, 또는 60:40 내지 61:39, 또는 61:39 내지 62:38, 또는 62:38 내지 63:37, 또는 63:37 내지 64:36, 또는 64:36 내지 65:35, 또는 65:35 내지 66:34, 또는 66:34 내지 67:33, 또는 67:33 내지 68:32, 또는 68:32 내지 69:31, 또는 69:31 내지 70:30, 또는 70:30 내지 71:29, 또는 71:29 내지 72:28, 또는 72:28 내지 73:27, 또는 73:27 내지 74:24, 또는 74:24 내지 75:25이다.

[0079] 일반적으로, 시작 물질 내의 단량체의 전체량에 비한 CTFE 단량체의 몰 비율 및/또는 중합체 내의 CTFE 구조 단위의 몰 비율은 1.5 내지 4.5%이다. 바람직한 범위는 1.8 내지 4.5%, 바람직하게는 3.2% 내지 4.5%, 더욱 바람직하게는 3.4% 내지 4.5%이다.

[0080] 일부 구체예에 따르면, CTFE의 몰 비율은 1.5 내지 1.6%, 또는 1.6 내지 1.7%, 또는 1.7 내지 1.8%, 또는 1.8 내지 1.9%, 또는 1.9 내지 2.0%, 또는 2.0 내지 2.1%, 또는 2.1 내지 2.2%, 또는 2.2 내지 2.3%, 또는 2.3 내지 2.4%, 또는 2.4 내지 2.5%, 또는 2.5 내지 2.6%, 또는 2.6 내지 2.7%, 또는 2.7 내지 2.8%, 또는 2.8 내지 2.9%, 또는 2.9 내지 3.0%, 또는 3.0 내지 3.1%, 또는 3.1 내지 3.2%, 또는 3.2 내지 3.3%, 또는 3.3 내지 3.4%, 또는 3.4 내지 3.5%, 또는 3.5 내지 3.6%, 또는 3.6 내지 3.7%, 또는 3.7 내지 3.8%, 또는 3.8 내지 3.9%, 또는 3.9 내지 4.0%, 또는 4.0 내지 4.1%, 또는 4.1 내지 4.2%, 또는 4.2 내지 4.3%, 또는 4.3 내지 4.4%, 또는 4.4 내지 4.5%, 또는 4.5 내지 4.6%, 또는 4.6 내지 4.7%, 또는 4.7 내지 4.8%, 또는 4.8 내지 4.9%, 또는 4.9 내지 5.0%, 또는 5.0 내지 5.1%, 또는 5.1 내지 5.2%, 또는 5.2 내지 5.3%, 또는 5.3 내지 5.4%, 또는 5.4 내지 5.5%이다.

[0081] 바람직한 중합체의 예는 약 65:35의 VDF/TrFE 몰 비 및 약 3.7%의 CTFE 함량을 특징으로 한다.

[0082] 중합체 내의 VDF/TrFE 몰 비는 양성자 NMR에 의해 결정될 수 있다. 중합체는 적절한 중수소 치환 용매에 용해되고, NMR 스펙트럼이 다핵 프로브가 장비된 FT-NMR 분광계에서 기록된다. TrFE 단위($CHF=CF_2$)의 수소 핵은 약 5 ppm에서 독특한 신호를 제공하는 반면, VDF 단위의 CH_2 기의 2개의 수소 원자는 3 ppm에 집중된 광범위한 분리되지 않은 피크를 제공한다. 둘 모두의 신호의 상대적 통합은 둘 모두의 단량체의 상대 존재비, 즉, 이들의 몰 비를 제공한다.

[0083] CTFE의 양은 원소 분석에 의한 염소 함량의 측정을 통해 결정될 수 있다. 둘 모두의 결과의 조합은 삼량체의 몰 조성의 계산을 가능케 한다.

[0084] 중합체의 중량 평균 몰 질량 Mw는 바람직하게는 적어도 100,000, 바람직하게는 적어도 200,000, 더욱 바람직하게는 적어도 300,000 또는 적어도 400,000이다. 이는 일부 방법 파라미터, 예를 들어, 반응기 내의 온도를 변형시키거나, 이동제(transfer agent)를 첨가함으로써 조정될 수 있다.

[0085] 분자량 분포는 증가하는 다공도의 3개 컬럼의 세트와 함께 용리액으로서 디메틸포름아미드(DMF)을 이용한 SEC(입체 배제 크로마토그래피(Steric Exclusion Chromatography))에 의해 평가될 수 있다. 정지상은 스티렌-DVB 젤이다. 검출 방법은 굴절률 측정을 기초로 하며, 폴리스티렌 표준을 이용하여 교정이 수행된다. 샘플은 DMF 중 0.5 g/L로 용액으로 주입되고, 0.45 ㎛ 나일론 필터 상에서 여과된다.

[0086] 분자량은 또한 ASTM D1238(ISO 1133)에 따라 5 kg 로드 하에서 230℃에서의 용융 흐름 지수 측정에 의해 평가될 수 있다.

[0087] 또한, 분자량은 ISO 1628에 따른 용액 점도 측정에 의해 추가로 특성규명될 수 있다. 메틸 에틸 케톤(MEK)은 점도 지수의 결정을 위한 삼량체의 바람직한 용매이다.

[0088] 필름은, 예를 들어, 용매 캐스팅 또는 압출 또는 고온 용융 프레싱, 및 이후의 어닐링(즉, 예를 들어, 100-120℃에서 수시간 동안의 가열, 및 냉각)에 의해 본 발명의 삼량체를 이용하여 제조될 수 있다.

[0089] 예를 들어, 중합체 분말은 3%의 농도로 DMF에 용해될 수 있고, 이후 1 ㎛ 필터로 여과될 수 있다. 용액은 60℃로 설정된 전열기(hotplate) 상의 깨끗한 유리 슬라이드에 부어질 수 있다. 약 5시간 동안 건조 후, 필름을 벗겨내고, 밤새 100℃에서 진공 오븐에서 건조될 수 있다. 건조된 필름은 약 5-7의 신장률로 한 방향으로 신장될

수 있다. 신장된 필름은 5시간 동안 80℃, 및 이후 3시간 동안 105℃ 내지 120℃의 온도에서 열풍 오븐(forced air oven)에서 어닐링될 수 있다.

[0090] 본 발명은 1 내지 5 ㎛, 및 바람직하게는 1 내지 3 ㎛만큼 작은 두께를 갖는 얇은 필름을 수득하는 것을 가능케 한다. 필요시, 15 내지 25 ㎛의 중간 두께를 갖는 필름이 먼저 제조된 후, 2 내지 10배, 바람직하게는 5 내지 7배까지 신장(예를 들어, 상기 기재된 바와 같이 신장)되어, 요망되는 최종 두께가 수득된다.

[0091] 본 발명의 필름은 바람직하게는 1 kHz 및 25℃에서 40 미만, 더욱 바람직하게는 30 미만 또는 20 미만의 유전 상수를 특징으로 한다.

[0092] 중합체 필름의 유전 특징을 측정하기 위해, 필름은 12 mm의 직경을 갖는 양측 표면 상에 30 nm 두께의 금 전극을 스퍼터링(sputtering)시킴으로써 금속이 입혀진다. 금속이 입혀진 필름 견본은 Delta Design 오븐 내부의 2개의 은 금속 연결기 사이에 고정된다. 온도 및 주파수의 함수로서 전기용량(capacitance), 손실 계수(dissipation factor), 및 유전 상수를 측정하기 위해 QuadTech 7600 Plus 임피던스 분석기가 사용된다.

[0093] 본 발명의 필름은 또한 바람직하게는 적어도 0.5 GPa, 더욱 바람직하게는 적어도 0.6 GPa, 또는 적어도 0.7 GPa, 또는 적어도 0.8 GPa, 또는 적어도 0.9 GPa 또는 적어도 1 GPa 또는 적어도 1.1 GPa 또는 적어도 1.2 GPa 또는 적어도 1.3 GPa 또는 적어도 1.4 GPa의 탄력률을 특징으로 한다.

[0094] 탄력률의 측정은 ASTM D1708에 따라 수행된다. 견본은 5 mm의 폭 및 22 mm의 길이로 도그 본 다이 커터(dog bone die cutter)로 절단된다. 탄력률을 측정하기 위해 Instron Model 5866 장치가 사용된다. 25.4 mm/분의 크로스-헤드 속도로 100 N 로드 셀이 이용된다. 시험 온도는 23℃이다. 1% 변형(strain)의 교차 계수(secant modulus)가 이용된다.

[0095] 이들 필름은 또한 바람직하게는 50 MV/m의 전기장 기울기 하에서 적어도 0.25%, 바람직하게는 적어도 0.4%, 더욱 바람직하게는 적어도 1%, 또는 적어도 1.5%의 25℃에서의 전왜 변형을 특징으로 한다. 대안적으로, 이들은 100 MV/m의 전기장 기울기 하에서 적어도 0.7%, 바람직하게는 적어도 1%, 더욱 바람직하게는 적어도 1.5%, 또는 적어도 2%, 또는 적어도 2.5%, 또는 적어도 3%의 25℃에서의 전왜 변형을 특징으로 할 수 있다. 일부 다른 구체예에서, 100 MV/m의 전기장 기울기 하에서의 전왜 변형은 3% 미만, 예를 들어, 2.5% 미만 또는 2% 미만이다.

[0096] 적용된 전기장 하에서의 전왜 변형을 측정하기 위해, 변형 견본은 25 mm × 13 mm의 금 전극을 이용하여 양측면 상에 금속이 입혀진다. 13 mm 방향은 신장 방향과 평행하다. 얇은 금속 선이 은 에폭시를 이용하여 금속이 입혀진 영역에 부착된다. 약 10-20 g의 금속이 입혀진 견본에 작은 장력이 적용(신장 방향을 따름)되고, 견본에 전기장이 적용된다. 신장 방향의 견본 치수의 변화가 LabView 프로그램을 이용하여 컴퓨터에 연결된 Computar CCD 카메라에 의해 모니터된다. 변형은 견본 길이의 변화/본래의 견본 길이에 의해 정의된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0097] 실시예

[0098] 하기 실시예는 본 발명을 예시하나, 본 발명을 제한하지는 않는다.

[0099] 실시예 1

[0100] 분산제로서 셀룰로스 에테르를 함유하는 2500 g의 탈이온수(DI)로 충전된 3-L의 교반된 반응기에 163 g의 TrFE 및 237 g의 VDF를 충전하였다. 이후, 반응기를 요망되는 개시 온도로 가열하고, 이러한 온도를 40 내지 60℃ 사이에 포함된 값으로 중합 전체에 걸쳐 유지시켰다. 이후, 퍼옥시디카르보네이트 개시제를 반응기에 주입하였고, 반응이 시작되었다. 단량체의 소모는 압력의 감소를 초래하였고, 이는 몰 조성 60.6/32.6/6.8의 VDF/TrFE/CTFE 혼합물을 반응기에 연속적으로 공급함으로써 벌충되었다. 따라서, 압력은 80 내지 110바의 범위 내에서 유지되었다. 376 g의 공급 혼합물의 양에 도달된 경우, 주입을 중지하고, 압력을 30분 동안 낮추었다. 이후, 반응기를 냉각시키고, 탈기시키고, 생성물을 내리고, 슬러리로 회수하였다. 이러한 슬러리를 여과시키고, 습윤 분말을 순수한 탈이온수에서 수회 세척하였다. 최종적으로, 분말을 일정한 중량이 될때까지 적당한 온도에서 오븐에서 건조시켰다. 570 g의 건조 분말을 회수하였다(73% 수율).

[0101] NMR 및 염소 원소 분석은 다음과 같은 조성을 제공하였다: VF2:TrFE 비: 65.4/34.6; CTFE 함량: 3.7 mol%.

[0102] 다른 특징은 다음과 같았다:MFI: 0.96 g/10분, 계수: 622 MPa.

[0103] 실시예 2-8

[0104] 하기 실시예에 대해 동일 프로토콜을 이용하였다. 다양한 최종 중합체 조성 및 다양한 분자량을 수득하기 위해 오토클레이브 내의 최초 로드 및 제 2의 혼합물의 최초 단량체 조성 뿐만 아니라 개시제 및 이동제 양을 조정하였다.

[0105] 결과는 하기 표에 요약되어 있다:

[0106]

실시예 번호	VF2/(VF2+TrFE) (mol.%)	CTFE (mol.%)	MFI	계수 (MPa)	변형 (%)	유전 상수	유전 손실 (%)
1	65.4	3.7	0.96	622	0.65	25	5
3	61.1	4.1	0.98	753	0.6	25	6
4	70.6	1.97	0.54	1158	0.27	19	5
5	73.7	3.1	0.71	1064	0.29	13	5
6	70.5	2.7	0.41	1119	0.27	21	5
7 (비교예)	69	8.5	0.67	215	0.75		
8 (비교예)	58.4	8.2	0.24	237	0.7		

[0107] 7의 신장률로 신장되고, 120℃에서 어닐링된 필름에 대해 탄력률을 결정하였다.

[0108] 전왜 변형을 50 V/㎛에서 측정하였다.

[0109] 7의 신장률로 신장되고, 120℃에서 어닐링된 필름에 대해 25℃에서 유전 상수 및 유전 손실을 결정하였다.

[0110] 실시예 9 - 규모 확장

[0111] 진공 하에서 30리터 크기의 파일럿 식물 반응기에 분산제로서 4 g의 셀룰로스 에테르를 함유하는 26.9 ℓ의 탈이온/탈산소화 물을 충전시켰다. 교반 속도는 280 rpm으로 설정하였다. 이후, 1.3 kg의 TrFE 및 1.9 kg의 VDF를 충전하고, 반응기를 45℃로 가열하였다. 한편, 60.2/33.1/6.7 mol%의 조성을 갖는 3개의 단량체 VDF, TrFE 및 CTFE의 이전에 제조된 혼합물을 약 100 바까지 압착시켰다. 이후, 퍼옥시디카르보네이트 개시제를 반응기에 주입하고, 반응이 시작되자마자 단량체의 소모를 단량체 혼합물의 주입에 의해 벌충시켰다. 따라서, 압력은 약 90 바에서 유지되었다. 2700 g의 단량체 혼합물이 도입된 경우, 주입을 중지하고, 압력을 44바 아래로 낮추었다. 이후, 반응기를 냉각시키고, 탈기시키고, 생성물을 슬러리로서 반응기로부터 내렸다. 여과 및 세척 후, 습윤 분말을 일정한 중량이 될때까지 적당한 온도에서 오븐에서 건조시켰다. 5 kg의 건조 분말을 회수하였다(83% 수율).

[0112] NMR 분석에 의해 제공되는 바와 같은 상기에 따라 합성된 삼량체의 조성은 VDF/TrFE/CTFE 각각에 대해 62.5/34.2/3.3 mol%였다. MFI는 5 kg 하에서 0.12 g/10분이었다.