

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 28 年 1 月 7 日 (2016.1.7)

【公表番号】特表 2015-514854 (P2015-514854A)

【公表日】平成 27 年 5 月 21 日 (2015.5.21)

【年通号数】公開・登録公報 2015-034

【出願番号】特願 2015-507585 (P2015-507585)

【国際特許分類】

C 0 8 F 2/38 (2006.01)

C 0 8 F 293/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 F 2/38

C 0 8 F 293/00

【手続補正書】

【提出日】平成 27 年 11 月 9 日 (2015.11.9)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

制御フリーラジカル共重合によるコポリマーの調製方法であって、開始剤および連鎖移動剤の存在下での、トリフルオロエチレンモノマーと、トリフルオロエチレンとは異なる少なくとも 1 種類のさらなるモノマーとの共重合工程を含み、前記連鎖移動剤はキサンテート化合物、トリチオカーボネート化合物または一ヨウ素化合物であり、ここで、調製されるコポリマーはブロックコポリマーであり、共重合工程中に存在させるモノマーは、フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンからなるか、またはフッ化ビニリデン、トリフルオロエチレンおよび少なくとも 1 種類のさらなるモノマーを含み、モノマーの量に対する連鎖移動剤の量のモル比は 0.001 から 0.020 であり、コモノマーの量に対する T r F E モノマーの量の初期モル比は 10 % から 90 % である、方法。

【請求項 2】

コモノマーの量に対する T r F E モノマーの量の初期モル比が 20 % から 50 % である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

さらなるモノマーが、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、フッ化ビニル、2 - クロロ - 1, 1 - ジフルオロエチレン、2 - ブロモ - 1, 1 - ジフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - クロロプロペン、1, 1, 1, 3 - テトラフルオロプロペン、3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - ブロモプロペン、1 H - ペンタフルオロプロペン、2 H - ペンタフルオロプロペン、ペルフルオロメチルビニルエーテル、ペルフルオロエチルビニルエーテル、ペルフルオロプロピルビニルエーテル、 - トリフルオロメタクリル酸およびこの誘導体から選択されるフッ素系モノマーから選択されるか；または

酢酸ビニル、N - ビニルピロリドン、メタクリレート、アクリレート、アクリルアミド、N - ビニルカルバゾール、アクリロニトリル、および、アリルアルコール、酢酸アリル、ハロゲン化アリルもしくはアリルグリシジルエーテルから選択されるアリルモノマーから選択される水素系モノマーから選択されるか；または

これらの組合せから選択される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

連鎖移動剤が、式  $R_1 - S - C(=S) - Z$  [式中、 $R_1$  は、1 から 20 個の炭素原子を含む脂肪族基を表し、 $-Z$  は  $-O - R_2$  基 (ここで、 $R_2$  は、1 から 10 個の炭素原子を含むアルキルもしくはアリール基を表す。) を表すか、または  $-Z$  は  $-S - R_3$  基 (ここで、 $R_3$  は、1 から 20 個の炭素原子を含む脂肪族基を表す。) を表す。] の化合物であるキサンテートまたはトリチオカーボネート化合物である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

キサンテートまたはトリチオカーボネート化合物が O - エチル - S - (1 - メチルオキシカルボニル) エチルキサンテート である 請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

連鎖移動剤が、式  $R_F - (CH_2CF_2)_n - I$  (式中、 $n$  は 1 から 500 の範囲の整数であり、 $R_F$  は、基  $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_3F_7$  および  $C_mF_{2m+1}$  から選択される ペルフルオロカーボン基を表し、 $m$  は 4 から 20 の範囲の偶数の整数である。) の 1 - ヨードフルオロアルカンである一ヨウ素化合物である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

トリフルオロエチレン単位およびフッ化ビニリデンとは異なるさらなる単位；またはトリフルオロエチレン単位とフッ化ビニリデン単位のみ；またはトリフルオロエチレン単位およびフッ化ビニリデン単位およびさらなる単位を有し、ならびにキサンテートもしくはトリチオカーボネートまたは一ヨウ素化末端基を有する、熱可塑性ブロックコポリマー。

## 【請求項 8】

さらなる単位が、以下の単位：2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、フッ化ビニル、2 - クロロ - 1, 1 - ジフルオロエチレン、2 - ブロモ - 1, 1 - ジフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - クロロプロペン、1, 1, 1, 3 - テトラフルオロプロペン、3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - ブロモプロペン、1H - ペンタフルオロプロペン、2H - ペンタフルオロプロペン、ペルフルオロメチルビニルエーテル、ペルフルオロエチルビニルエーテル、ペルフルオロプロピルビニルエーテル、 - トリフルオロメタクリル酸およびこの誘導体から選択されるフッ素系単位から選択されるか；または

以下の単位：酢酸ビニル、N - ビニルピロリドン、メタクリレート、アクリレート、アクリルアミド、N - ビニルカルバゾール、アクリロニトリル、および、アリルアルコール、酢酸アリル、ハロゲン化アリルもしくはアリルグリシジルエーテル単位 から選択されるアリル単位から選択される水素系単位から選択されるか；または

これらの組合せから選択される、請求項 7 に記載のコポリマー。

## 【請求項 9】

コポリマーが  $-S - C(=S) - Z$  基であるキサンテートまたはトリチオカーボネート末端基を有し、 $-Z$  は  $-O - R_2$  基 (ここで、 $R_2$  は、1 から 10 個の炭素原子を含むアルキルもしくはアリール基を表す。) を表すか、または  $-Z$  は  $-S - R_3$  基 (ここで、 $R_3$  は、1 から 20 個の炭素原子を含む脂肪族基を表す。) を表す 請求項 7 または 8 に記載のコポリマー。

## 【請求項 10】

キサンテートまたはトリチオカーボネート末端基が、 $-S - C(=S) - O - C_2H_5$  または  $-S - C(=S) - S - C_1_2H_2_5$  基である 請求項 9 に記載のコポリマー。

## 【請求項 11】

少なくとも 1 つのブロックが トリフルオロエチレン単位を含むものであるか、またはホモ - ポリ (トリフルオロエチレン) ブロックである 請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載のコポリマー。

## 【請求項 12】

少なくとも 1 つのブロックが フッ化ビニリデン単位を含む 請求項 11 に記載のブロック

コポリマー。

【請求項 13】

少なくとも 1 つのブロックが フッ化ビニリデン単位 と トリフルオロエチレン単位 を含む 請求項 11 に記載のブロックコポリマー。

【請求項 14】

少なくとも 1 つのブロックが、以下の単位：2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、フッ化ビニル、2 - クロロ - 1, 1 - ジフルオロエチレン、2 - ブロモ - 1, 1 - ジフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - クロロプロペン、1, 1, 1, 3 - テトラフルオロプロペン、3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - ブロモプロペン、1 H - ペンタフルオロプロペン、2 H - ペンタフルオロプロペン、ペルフルオロメチルビニルエーテル、ペルフルオロエチルビニルエーテル、ペルフルオロプロピルビニルエーテル、 - トリフルオロメタクリル酸およびこの誘導体から選択されるフッ素系単位 から選択されるか；または

以下の単位：酢酸ビニル、N - ビニルピロリドン、メタクリレート、アクリレート、アクリルアミド、N - ビニルカルバゾール、アクリロニトリル、および、アリルアルコール、酢酸アリル、ハロゲン化アリルもしくはアリルグリシジルエーテル単位 から選択されるアリル単位から選択される水素系単位から選択されるか；または

これらの組合せから選択される単位を含む、請求項 11 に記載のブロックコポリマー。

【請求項 15】

ポリ（フッ化ビニリデン）ホモポリマーブロックと、フッ化ビニリデン単位およびトリフルオロエチレン単位 および場合によりさらなる単位を含む コポリマーブロック；または フッ化ビニリデン単位およびトリフルオロエチレン単位 を含む コポリマーブロックと、フッ化ビニリデン単位およびトリフルオロエチレン単位 およびさらなる単位を含む コポリマーブロック

を含む、請求項 11 に記載のブロックコポリマー。

【請求項 16】

ポリ（フッ化ビニリデン）ホモポリマーブロックと、フッ化ビニリデン単位およびトリフルオロエチレン単位 および 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン単位 を含む コポリマーブロック；または

フッ化ビニリデン単位およびトリフルオロエチレン単位 を含む コポリマーブロック、と、フッ化ビニリデン単位およびトリフルオロエチレン単位 および 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン単位 を含む コポリマーブロック；または

ポリ（フッ化ビニリデン）ホモポリマーブロックと、フッ化ビニリデン単位およびトリフルオロエチレン単位のみを含むコポリマーブロック

を含む、請求項 11 に記載のブロックコポリマー。

【請求項 17】

制御されたラジカル重合によるブロックコポリマー（c）の調製方法であって、開始剤の存在下、ブロックコポリマー（a）を少なくとも 1 種類のコモノマー（b）と、コポリマー（a）の量に対するコモノマー（b）の量のモル比 5 ~ 100 で反応させる工程を含み、

前記コポリマー（a）が請求項 7 から 11 のいずれか一項に記載のものであり、かつキサンテート末端基またはトリチオカーボネート末端基または一ヨウ素化末端基を示す、コポリマー（c）の調製方法。

【請求項 18】

コポリマー（c）が、請求項 11 から 16 のいずれか一項に記載のものである、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

コモノマー（b）が、フッ化ビニリデン、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、フッ化ビニル、2 - クロロ - 1, 1 - ジフルオロエチレン、2 - ブロモ - 1, 1 - ジフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、3, 3,

3 - トリフルオロ - 2 - クロロプロペン、1, 1, 1, 3 - テトラフルオロプロペン、3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - ブロモプロペン、1 H - ペンタフルオロプロペン、2 H - ペンタフルオロプロペン、ペルフルオロメチルビニルエーテル、ペルフルオロエチルビニルエーテル、ペルフルオロプロピルビニルエーテル、 - トリフルオロメタクリル酸およびこの誘導体から選択されるフッ素系モノマーから選択されるか；または

酢酸ビニル、N - ビニルピロリドン、メタクリレート、アクリレート、アクリルアミド、N - ビニルカルバゾール、アクリロニトリル、および、アリルアルコール、酢酸アリル、ハロゲン化アリルもしくはアリルグリシジルエーテルから選択されるアリルモノマーから選択される水素系モノマーから選択されるか；または

さらなるモノマーがこれらの組合せから選択される、請求項 17 または 18 に記載の方法。

【請求項 20】

請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法に従ってコポリマー (a) を調製する予備工程を含む請求項 17 から 19 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

請求項 7 から 16 のいずれか一項に記載のコポリマーを少なくとも 1 種類含む皮膜または膜。

【請求項 22】

請求項 21 に記載の皮膜を備える圧電デバイス。

【請求項 23】

請求項 21 に記載の皮膜を備える強誘電デバイス。

【請求項 24】

請求項 21 に記載の皮膜を備える焦電デバイス。

【請求項 25】

請求項 21 に記載の皮膜を含む被覆膜。