

(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2011-120464

(P2011-120464A)

(43) 公開日 平成23年6月16日(2011.6.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO2N 11/00 (2006.01)	HO2N 11/00 Z	4J034
HO2N 2/00 (2006.01)	HO2N 2/00 Z	
CO8G 18/48 (2006.01)	CO8G 18/48 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L 外国語出願 (全 45 頁)

(21) 出願番号	特願2010-271207 (P2010-271207)	(71) 出願人	504037346
(22) 出願日	平成22年12月6日 (2010.12.6)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(31) 優先権主張番号	09015051.7		Bayer Material Science AG
(32) 優先日	平成21年12月4日 (2009.12.4)		ドイツ連邦共和国デー-51368レーフ エルターゼン
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100101454
			弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリテトラメチレングリコールエーテル単位を有するポリウレタンポリマーを含む電気機械変換器

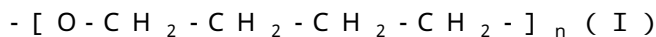
## (57) 【要約】

【課題】 誘電エラストマーを含む電気機械変換器。

【解決手段】 該誘電エラストマーは、

A) ポリイソシアネートおよび/または B) ポリイソシアネートプレポリマーと C) 少なくとも2つのイソシアネート反応性基を有する化合物との反応生成物を含むポリウレタンポリマーを含み、

B) および/または C) は、式 (I) :

〔 25、および式 (I) における n についての最小値  $n_{min}$  および最大値  $n_{max}$  は、 $n_{max}$  と  $n_{min}$  の間の差が 0 ~ 4 の間であるように選択される )

で示されるポリテトラメチレングリコールエーテル単位を含有し、

n、 $n_{max}$  および  $n_{min}$  値は同一または異なってよく、

B) および C) は、式 (I) で示されるポリテトラメチレングリコールエーテル単位以外のポリテトラメチレングリコールエーテル単位を含有しない。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

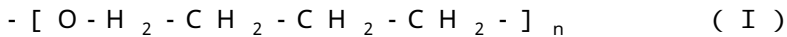
## 【請求項 1】

第 1 電極および第 2 電極により接点を有する誘電エラストマーを含む電気機械変換器であって、該誘電エラストマーは、

A) ポリイソシアネートおよび / または B) ポリイソシアネートプレポリマーと、C) 少なくとも 2 つのイソシアネート反応性基を有する化合物との反応生成物

を含むポリウレタンポリマーを含み、

前記ポリイソシアネートプレポリマー B) および / または前記少なくとも 2 つのイソシアネート反応性基を有する化合物 C) は、式 (I) :



〔式中、 $n \geq 5$ 、および式 (I) における値  $n$  についての最小値  $n_{min}$  および値  $n$  についての最大値  $n_{max}$  は、 $n_{max}$  と  $n_{min}$  の間の差が  $0 \sim 4$  の間であるように選択される〕

で示されるポリテトラメチレングリコールエーテル単位を含み、

$n$ 、 $n_{max}$  および  $n_{min}$  値は、同一または異なってよく、および

ポリイソシアネートプレポリマー B) および少なくとも 2 つのイソシアネート反応性基を有する化合物 C) は、式 (I) で示されるポリテトラメチレングリコールエーテル単位以外のさらなるポリテトラメチレングリコールエーテル単位を含有しない、電気機械変換器

。

## 【請求項 2】

式 (I) における  $n$  は、 $2 \sim 9$  である、請求項 1 に記載の電気機械変換器。

## 【請求項 3】

ポリウレタンポリマーは、三官能性ポリイソシアヌレート A) とポリテトラメチレングリコールエーテルポリオール C) との反応生成物を含む、請求項 1 に記載の電気機械変換器。

## 【請求項 4】

ポリウレタンポリマーは、ポリウレタンプレポリマー B) とポリアルキレンオキシドポリエーテルポリオール C) との反応生成物を含み、ポリウレタンプレポリマー B) は、二官能性ポリイソシアネートとポリテトラメチレングリコールエーテルポリオールとの反応生成物を含む、請求項 1 に記載の電気機械変換器。

## 【請求項 5】

ポリウレタンポリマーは、イソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマー B) とポリテトラメチレングリコールエーテルポリオール C) との反応生成物を含む、請求項 1 に記載の電気機械変換器。

## 【請求項 6】

三官能性ポリイソシアヌレート A) をさらに含む、請求項 5 に記載の電気機械変換器。

## 【請求項 7】

ポリウレタンポリマーは、ポリウレタンプレポリマー B) とポリテトラメチレングリコールエーテルポリオール C) との反応生成物を含み、ポリウレタンプレポリマーは、二官能性ポリイソシアネートとポリテトラメチレングリコールエーテルポリオールとの反応生成物を含む、請求項 1 に記載の電気機械変換器。

## 【請求項 8】

ポリウレタンポリマーにおけるポリテトラメチレングリコールエーテル単位の割合は、 $20 \text{ 重量} \% \sim 90 \text{ 重量} \%$  である、請求項 1 に記載の電気機械変換器。

## 【請求項 9】

ポリウレタンポリマーは、 $0.1 \text{ MPa} \sim 10 \text{ MPa}$  の  $50 \%$  の伸びでの弾性係数を有する、請求項 1 に記載の電気機械変換器。

## 【請求項 10】

電気機械変換器の製造方法であって、

1) 第 1 電極および第 2 電極を供給する工程、

10

20

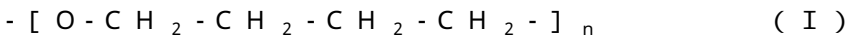
30

40

50

2) 誘電エラストマーを供給する工程であって、該誘電エラストマーは、  
A) ポリイソシアネートおよび/またはB) ポリイソシアネートプレポリマーと、C) 少なくとも2つのイソシアネート反応性基を有する化合物との反応生成物を含むポリウレタンポリマーを含み、

ここで、ポリイソシアネートプレポリマーB) および/または少なくとも2つのイソシアネート反応性基を有する化合物C) は、式(I)：



〔式中、 $n \geq 5$ 、および

式(I)における値 $n$ についての最小値 $n_{min}$ および値 $n$ についての最大値 $n_{max}$ は、 $n_{max}$ および $n_{min}$ の間の差が $0 \sim 4$ であるように選択される〕

で示されるポリテトラメチレングリコールエーテル単位を含有し、

$n$ 、 $n_{max}$ および $n_{min}$ 値は、同一または異なってよく、

ポリイソシアネートプレポリマーB) および少なくとも2つのイソシアネート反応性基を有する化合物C) は、式(I)で示されるポリテトラメチレングリコールエーテル単位以外のさらなるポリテトラメチレングリコールエーテル単位を含有しない、工程、

3) 第1電極および第2電極の間に誘電エラストマーを配置する工程

を含む、前記方法。

【請求項11】

誘電エラストマーを、ポリウレタンポリマーを生じさせる反応混合物を第1電極および/または第2電極に塗布することにより供給する、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

請求項1に記載の電気機械変換器を含む、作動装置、センサーおよび発生器の1つ。

【請求項13】

請求項1に記載の電気機械変換器を含む、電気装置および/または電子装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、第1電極および第2電極により接点を有する誘電エラストマーから作られた電気機械変換器(前記誘電エラストマーは、少なくとも1つのポリテトラメチレングリコールエーテル単位を含むポリウレタンポリマーを含有する)に関する。本発明は、上記の電気機械変換器の製造方法、本発明の電気機械変換器を含む電気装置および/または電子装置にさらに関する。

【背景技術】

【0002】

電気機械変換器は、電気エネルギーの機械エネルギーへの変換および機械エネルギーの電気エネルギーへの変換において重要な役割を果たす。従って、電気機械変換器は、センサー、作動装置および/または発生器として用いることができる。

【0003】

上記の変換器のあるクラスは、導電性ポリマーに基づくものである。電気活性ポリマーの特性、特に電気抵抗および破壊強度を向上させることは一定の目的である。しかしながら、同時に、ポリマーの機械特性は、ポリマーを電気機械変換器における使用に適合させるべきである。

【0004】

誘電率を増加させるある手段は、特定のフィルターの添加である。例えば、WO2008/095621には、少なくとも、DMC触媒作用により調製されたポリアルキレンオキシド、特にポリプロピレンオキシドからの50~100重量%、および触媒残渣を含有しないポリオール、特に蒸留によりまたは再結晶化により精製されたポリオール、または酸素ヘテロ環の開環重合により調製されていないポリオールからの0~50重量%の量に形成されたポリオール成分が組み込まれたポリエーテルウレタンからなるカーボンブラック充填ポリウレタン材料が記載されている。さらに、ポリウレタン材料は、0.1~30重

10

20

30

40

50

量%のカーボンブラックを含有する。

【0005】

フィルム形成性水性ポリウレタン分散体から形成されたエネルギー変換器は、W O 2 0 0 9 / 0 7 4 1 9 2 に開示されている。ここでも、得られるポリウレタンフィルムの高誘電率および良好な機械特性は、重要視されている。

【0006】

しかしながら、当該技術分野において、変換器のさらに高い効率を得るために、高い電気抵抗および高い破壊電界強度を同時に有する高誘電エラストマーを含む電気機械変換器がなお必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第2008/095621号パンフレット

【特許文献2】国際公開第2009/074192号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明は、変換器のさらに高い効率を得るために、高い電気抵抗および高い破壊電界強度を同時に有する誘電エラストマーを含む上記の電気機械変換器を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、本発明の電気機械変換器に付与されるポリウレタンポリマーが、とりわけ、高い破壊電界強度と組み合わせで高い電気抵抗を有することを見出した。同時に、ポリウレタンは、軟質エラストマーの形態である。これらの特性の組み合わせにより、優位性が電気機械変換器において示され得る。

【発明を実施するための形態】

【0010】

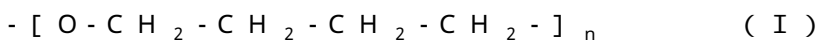
本発明のこれらのおよび他の優位性および利益は、以下の発明の詳細な説明から明らかとなる。

【0011】

本発明を、制限のためではなく、例示のために記載する。操作例を除いて、または特記のない限り、明細書中の量、パーセンテージ、OH価、官能価等を表す全ての数字は、全ての例において用語「約」により修飾されると理解される。本明細書においてダルトン(Da)により示される当量および分子量はそれぞれ、特記のない限り、数平均当量および数平均分子量である。

【0012】

従って、本発明は、第1電極および第2電極により接点を有する誘電エラストマーを含む電気機械変換器を提供し、該誘電エラストマーは、A)ポリイソシアネートおよび/またはB)ポリイソシアネートプレポリマーとC)少なくとも2つのイソシアネート反応性基を有する化合物との反応生成物を含むポリウレタンポリマーを含み、前記ポリイソシアネートプレポリマーB)および/または前記少なくとも2つのイソシアネート反応性基を有する化合物C)は、式(I)：



〔式中、 $n \geq 5$ 、および式(I)における値 $n$ についての最小値 $n_{min}$ および値 $n$ についての最大値 $n_{max}$ は、 $n_{max}$ と $n_{min}$ の間の差が0~4の間であるように選択される〕

で示されるポリテトラメチレングリコールエーテル単位を含有し、 $n$ 、 $n_{max}$ および $n_{min}$ 値は、同一または異なってよく、ポリイソシアネートプレポリマーB)および少なくとも2つのイソシアネート反応性基を有する化合物C)は、式(I)で示されるポリテトラメチレングリコールエーテル単位以外のさらなるポリテトラメチレングリコールエー

10

20

30

40

50

テル単位を含有しない。

【0013】

機械応力がこのような変換器により影響を受ける場合には、変換器は、例えば、厚みおよび面積に沿って変形し始め、強い電気信号を電極にて検出することができる。このようにして、機械エネルギーは、電気エネルギーに変換される。本発明の変換器は、その結果、発生器としてまたはセンサーとして用いることができる。

【0014】

一方、反対の作用、すなわち、電気エネルギーの機械エネルギーへの変換により、本発明の変換器は同様に、作動装置として働くことができる。

【0015】

適当な電極は、原則として、十分に高い電気伝導性を有する全ての材料であり、誘電エラストマーの膨張に有利に追随することができる。例えば、電極は、電気導電性ポリマーから、導電性インクからまたはカーボンブラックから形成され得る。

【0016】

誘電性エラストマーは、本発明において、電界の適用によりその形状を変化させることができるエラストマーである。例えば、エラストマーフィルムの場合には、厚みを減少させることができるが、フィルム長さの伸長が面積方向に生じる。

【0017】

誘電エラストマー層の厚みは、好ましくは  $1\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$  である。これらは、ワンピース構造またはマルチピース構造を有し得る。例えば、マルチピース層は、個々の層を互いに積層させることにより得られる。

【0018】

誘電エラストマーは、本発明に従って提供されるポリウレタンポリマーと同様に、さらなる成分を有し得る。このような成分として、例えば架橋剤、増粘剤、共溶媒、揺変剤、安定剤、抗酸化剤、光安定剤、乳化剤、界面活性剤、接着剤、可塑剤、疎水性化剤、顔料、フィラーおよびレベリング助剤を挙げることができる。

【0019】

例えば、エラストマーにおけるフィラーは、ポリマーの誘電率を調節し得る。その例は、セラミックフィラー、特にチタン酸バリウム、二酸化チタンおよび圧電セラミック、例えば石英またはチタン酸鉛 - ジルコニウム等、ならびに有機フィラー、特に高い電気的分極率を有するフィラー、例えばフタロシアニンである。

【0020】

さらに、高い誘電率はまた、電気導電性フィラーの浸透限界未満での導入により得られる。その例は、カーボンブラック、グラファイト、単一壁カーボンナノチューブまたは多壁カーボンナノチューブ、電気導電性ポリマー、例えばポリチオフェン、ポリアニリンまたはポリピロール等、またはその混合物である。本発明では、興味深いカーボンブラックの種類は、とりわけ、表面安定化を有するカーボンブラックであり、従って、浸透限界未満での低い濃度で誘電率を増加させるが、ポリマーの電導性の上昇を生じさせない。

【0021】

ポリイソシアネート A ) および / またはポリイソシアネートプレポリマー B ) と、少なくとも 2 つのイソシアネート反応性基を含む化合物 C ) との反応から得られるポリウレタンポリマーが予想される。本発明では、B ) および / または C ) は、初めに記載の式 ( I ) で示されるポリテトラメチレングリコールエーテル単位を有する。これは、以下の可能性を生じさせる: A ) + C ) [ C ) 中に単位 ( I ) を有する ]、B ) + C ) [ B ) 中に単位 ( I ) を有する ]、B ) + C ) [ C ) 中に単位 ( I ) を有する ]、B ) + C ) [ B ) および C ) 中に単位 ( I ) を有する ]、A ) + B ) + C ) [ B ) 中に単位 ( I ) を有する ]、A ) + B ) + C ) [ C ) 中に単位 ( I ) を有する ] および最後に A ) + B ) + C ) [ B ) および C ) 中に単位 ( I ) を有する ]。

【0022】

単位 ( I ) は、ポリウレタンポリマー中において、例えばポリイソシアネートおよび /

10

20

30

40

50

またはポリイソシアネートプレポリマーと、テトラヒドロフラン（ポリマーTHF）に基づくポリエーテルポリオールとの反応から得られる。また、これらのポリマーを同様に用いてプレポリマーを形成することができる。

【0023】

値  $n$  は、一般式 (I) において、ポリマーTHFの鎖長を示し、従って、用いるポリオールの分子量と相関する。本発明では、値  $n$  は少なくとも25である。これは、約1800 g/molの分子量を有するポリマーTHFに相当する。著しくより低い平均分子量のポリマーTHFの場合には、ポリウレタンポリマー中の電気抵抗および破壊電界強度の所望の組み合わせが得られない。例えば、値  $n$  は、約2000 g/molの分子量に相当する、27であり得る。 $n$  についてのさらなる好ましい値は、41または55である。

10

【0024】

本発明に従って用いるポリマーにおいては、単位 (I) の鎖長が極めて実質的に均質であることが目標である。これは、ポリマー中の最も短い鎖とポリウレタンポリマー中の最も長い鎖との間の長さの差が  $0 \sim 4$  の  $[-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]$  基である場合に達成された。この  $n_{max}$  および  $n_{min}$  との間の差はまた、 $0 \sim 3$  または  $1 \sim 2$  であり得る。極めて実質的に均質な鎖長の場合には、極めて規則的なポリウレタンポリマーが得られる。この目的のために、例外が本発明のある場合において生じる。この例外は、成分 A) + B) + C) を有するポリウレタンポリマーが調製される場合に関係する。

20

【0025】

上記の場合、可能性があるのは、プレポリマー B) および化合物 C) に由来するポリマーにおける単位 (I) が、 $n$ 、 $n_{max}$  および  $n_{min}$  について同じ値を有することだけではない。つまり、この場合には、鎖長の均一性を有する同じポリマーTHFが、本発明に従って想定される B) および C) に用いられた。しかしながら、本発明者は、異なったポリマーTHFポリオールを、これらのいずれもが要求された鎖長の均質性を有する場合、B) および C) に用いることができることも考慮する。この場合、B) における単位 (I) は、 $n$ 、 $n_{max}$  および  $n_{min}$  について値を有することができ、 $n_{max}$  および  $n_{min}$  の間の差異は  $0 \sim 4$ 、 $0 \sim 3$  または  $1 \sim 2$  である。C) における単位 (I) は、 $n$ 、 $n_{max}$  および  $n_{min}$  について異なった値を有し、 $n_{max}$  および  $n_{min}$  の間の差異は、本発明では、 $0 \sim 4$ 、 $0 \sim 3$  または  $1 \sim 2$  である。

30

【0026】

さらに、本発明によれば、ポリイソシアネートプレポリマー B) において、および少なくとも2つのイソシアネート反応性基 C) を有する化合物において、それぞれ単独で考慮されるが、さらなるポリテトラメチレングリコールエーテル単位が、式 (I) で示される化合物とは別に存在しないことが考慮される。これは、プレポリマー B) において、他の  $n$  の値または  $n_{max}$  および  $n_{min}$  の間の差を有するポリテトラメチレングリコールエーテル単位が存在しないこと、および化合物 C) において、同様に、他の  $n$  の値または  $n_{max}$  および  $n_{min}$  の間の差を有するポリテトラメチレングリコールエーテル単位が存在しないことを意味する。このことも、ポリウレタンポリマーの規則的な構造に寄与する。

40

【0027】

例えば、ポリウレタンを、プレポリマー B) または成分 C) のための2つの異なったポリマーTHFポリエーテルの混合物を用いて調製することは明らかに好ましくない。それぞれ1000 g/mol および3000 g/molの平均分子量を有するポリマーTHFの1:1混合物はまた、2000 g/molの平均分子量を生じさせることがある。しかしながら、最も長いポリマー鎖 (3000 g/molを有するポリマーTHFから) および最も短いポリマー鎖 (1000 g/molを有するポリマーTHFから) の間の差が4個の  $[-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]$  基よりも大きいことは確実である。

【0028】

50

本発明によれば、適当なポリイソシアネートおよび成分A)として、例えば、ブチレン1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、トリメチルヘキサメチレン2,2,4-および/または2,4,4-ジイソシアネート、異性体ビス(4,4'-イソシアナトシクロヘキシル)メタンまたは任意の異性体含量でのこれらの混合物、シクロヘキシレン1,4-ジイソシアネート、4-イソシアナトメチルオクタン1,8-ジイソシアネート(ノナントリイソシアネート)、フェニレン1,4-ジイソシアネート、トルイレン2,4-および/または2,6-ジイソシアネート、ナフチレン1,5-ジイソシアネート、ジフェニルメタン2,2'-および/または2,4'-および/または4,4'-ジイソシアネート,1,3-および/または1,4-ビス(2-イソシアナトプロパ-2-イル)ベンゼン(TMCDI)、1,3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン(XDI)、1~8個の炭素原子を有するアルキル基を有するアルキル2,6-ジイソシアナトヘキサノエート(リジンジイソシアネート)、およびこれらの混合物である。さらに、ウレットジオン、イソシアヌレート、ビウレット、イミノオキサジアジンジオンまたはオキサジアジントリオン構造を含有し、上記のジイソシアネートに基づく化合物は成分Aのための適当な単位である。

#### 【0029】

成分B)として使用可能なポリイソシアネートプレポリマーは、1以上のジイソシアネートと、1以上のヒドロキシ官能性ポリオール、特にヒドロキシ官能性ポリマーポリオールとを、必要に応じて触媒および助剤および添加剤の添加により反応させることにより得られる。さらに、鎖延長、例えば第1級および/または第2級アミノ基(NH<sub>2</sub>-および/またはNH-官能性成分)を有する鎖延長のための成分を、ポリイソシアネートプレポリマーの形成のためにさらに用いることも可能である。

#### 【0030】

ポリイソシアネートプレポリマーB)への変換のためのヒドロキシ官能性ポリマーポリオールは、本発明に従えば、例えばポリエステルポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリアクリレートポリオール、ポリウレタンポリエステルポリオール、ポリウレタンポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリカーボネートポリオールおよび/またはポリエステルポリカーボネートポリオールであり得る。これらは、個々にまたは互いの任意の混合物の状態でポリイソシアネートプレポリマーを調製するために用いることができる。

#### 【0031】

ポリイソシアネートプレポリマーB)を調製するために、ジイソシアネートを、ポリオールと、2:1~20:1、例えば8:1のイソシアネート基とヒドロキシル基との比(NCO/OH比)で反応させることができる。これは、ウレタンおよび/またはアロファネート構造を形成することができる。次いで、未変換ポリイソシアネートの任意の割合を除去することができる。この目的のために、例えば、薄膜蒸留を用いることができるが、この場合、好ましくは1重量%、より好ましくは0.5重量%、最も好ましくは0.1重量%の残存モノマー含量を有する、残存モノマーが少ない生成物が得られる。反応温度は、好ましくは20~120、より好ましくは60~100であり得る。必要に応じて、調製中に、安定剤、例えば塩化ベンゾイル、塩化イソフタロイル、ジブチルホスフェート、3-クロロプロピオン酸またはメチルトシレート等を添加することが可能である。

#### 【0032】

さらに、ポリイソシアネートプレポリマーB)の調製において鎖延長のためにNH<sub>2</sub>-および/またはNH-官能性成分を用いることが可能である。

#### 【0033】

鎖延長のための、本発明による成分は、有機ジ-またはポリアミンである。例えば、エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジア

ミノブタン、1, 6 - ジアミノヘキサン、イソホロンジアミン、2, 2, 4 - および 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミンの異性体混合物、2 - メチルペンタメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタンまたはジメチルエチレンジアミン、またはこれらの混合物を用いることが可能である。

【0034】

さらに第2級アミノ基ならびに第1級アミノ基を有する化合物、またはOH基ならびにアミノ基(第1級または第2級)を有する化合物を用いることもできる。この目的のために、その例は、第1級/第2級アミン、例えばジエタノールアミン、3 - アミノ - 1 - メチルアミノプロパン、3 - アミノ - 1 - エチルアミノプロパン、3 - アミノ - 1 - シクロヘキシルアミノプロパン、3 - アミノ - 1 - メチルアミノブタン等、アルカノールアミン、例えばN - アミノエチルエタノールアミン、エタノールアミン、3 - アミノプロパノール、ネオペンタノールアミン等である。連鎖停止のために、通常、イソシアネート反応性基を有するアミン、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、イソノニルオキシプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、N - メチルアミノプロピルアミン、ジエチル(メチル)アミノプロピルアミン、モルホリン、ピペリジンまたはこれらの適当な置換誘導体、ジ第1級アミンおよびモノカルボン酸から形成されたアミドアミン、ジ第1級アミンのモノケチム、第1級/第3級アミン、例えばN, N - ジメチルアミノプロピルアミン等を用いる。

10

【0035】

成分B)として本発明に従って用いるポリイソシアネートプレポリマーまたはこれらの混合物は、好ましくは 1.8 ~ 5、より好ましくは 2 ~ 3.5、最も好ましくは 2 ~ 2.5の平均NCO官能価を有し得る。

20

【0036】

本発明では、成分C)は、原理上、少なくとも2つのイソシアネート反応性ヒドロキシル基を有する化合物であり得る。例えば、成分C)は、少なくとも2つのイソシアネート反応性ヒドロキシル基を有するポリオールであり得る。

【0037】

当然ながら、式(I)で示されるポリテトラメチレングリコールエーテル単位のポリウレタンポリマーにおける存在および形成についての上記の条件が当てはまる。

30

【0038】

A)からのイソシアネート基とB)からのイソシアネート基の用いる当量比は、有利には、1:10および10:1の間、より好ましくは1:5および5:1、最も好ましくは1:3 ~ 3:1である。

【0039】

本発明では、用語「1つの(a)」は、成分A)、B)およびC)に関して、「1つの(one)」の意味に用いられず、むしろ不確定の物品として用いられる。

【0040】

本発明の電気機械変換器のある実施態様では、一般式(I)におけるnはさらに29である。25 ~ 29のnについての値は、2000 g/molの平均分子量を有するポリテトラメチレングリコールエーテルポリオールをポリウレタンポリマーの製造に用いることにより得られる。このようなポリオールは、例えば商品名POLYTHF 2000またはTERTHANE 2000として市販されている。また、nの値は28または27であり得る。

40

【0041】

本発明の電気機械変換器の他の実施態様では、ポリウレタンポリマーは、三官能性ポリイソシアヌレートA)とポリテトラメチレングリコールエーテルポリオールC)との反応から得られる。三官能性ポリイソシアヌレートは、好ましくは脂肪族ジイソシアネートのトリマーである。より好ましくは、ヘキサメチレンジイソシアネートの分子から形成されたイソシアヌレートである。

50

## 【0042】

本発明の電気機械変換器のさらなる実施態様では、ポリウレタンポリマーは、ポリウレタンプレポリマーB)とポリアルキレンオキシドポリエーテルポリオールC)との反応から得られ、ポリウレタンプレポリマーB)は、二官能性ポリイソシアネートとポリテトラメチレングリコールエーテルポリオールとの反応から得られる。プレポリマーを形成するための特に適当なポリイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネートおよびジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネートである。次いで、プレポリマーを、ポリアルキレンオキシドポリエーテルポリオールにより鎖延長させる。この目的のために適したポリオールは、特にポリプロピレンオキシドポリエーテルポリオールまたはポリプロピレンオキシド-ポリエチレンオキシドエーテルポリオールである。鎖延長のためのポリオールは、好ましくは二官能性または三官能性である。数平均分子量は、例えば 2000 g/mol ~ 6000 g/mol であり得る。

10

## 【0043】

本発明の電気機械変換器のさらなる実施態様では、ポリウレタンポリマーは、イソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーB)とポリテトラメチレングリコールエーテルポリオールC)との反応から得られる。この場合、ポリマーTHFは、プレポリマー鎖を延長する働きをする。

## 【0044】

上記の実施態様では、三官能性ポリイソシアヌレートA)を反応中にさらに存在させてポリウレタンポリマーを得る場合が好ましい。三官能性ポリイソシアヌレートは、好ましくは、脂肪族ジイソシアネートのトリマーである。より好ましくは、ヘキサメチレンジイソシアネートの3つの分子から形成されたイソシアヌレートである。

20

## 【0045】

本発明の電気機械変換器のさらに他の実施態様では、ポリウレタンポリマーは、ポリウレタンプレポリマーB)とポリテトラメチレングリコールエーテルポリオールC)との反応から得られ、ポリウレタンプレポリマーB)は、二官能性ポリイソシアネートとポリテトラメチレングリコールエーテルポリオールとの反応から得られる。この場合、ポリマーTHFは、プレポリマーを形成するため、およびこの鎖延長のために働く。

## 【0046】

本発明の電気機械変換器のさらなる実施態様では、ポリウレタンポリマー中におけるポリテトラメチレングリコールエーテル単位の割合は、20重量% ~ 90重量%である。この割合は、好ましくは25重量%および80重量%の間であり、より好ましくは30重量%および50重量%の間である。

30

## 【0047】

本発明の電気機械変換器の他の実施態様では、ポリウレタンポリマーは、0.1 MPa ~ 10 MPaの50%の伸びでの弾性係数を有する。弾性率は、本発明では、DIN EN 150 672 1-1に対して決定され、0.2 MPa ~ 5 MPaであってもよい。さらに、ポリウレタンポリマーは、0.2 MPa、特に0.4 MPa ~ 50 MPaの最大応力、および250%、特に350%の最大歪みを有し得る。さらに、本発明のポリマー要素は、50% ~ 200%の加工歪み範囲内で、0.1 MPa ~ 1 MPa、例えば0.15 MPa ~ 0.8 MPa、特に0.2 MPa ~ 0.3 MPa (DIN 53504について決定)の応力を有し得る。

40

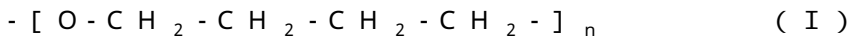
## 【0048】

本発明は、以下の工程を含む電気機械変換器の製造方法をさらに提供する：

- 1) 第1電極および第2電極を供給する工程、
- 2) 誘電エラストマーを供給する工程であって、該誘電エラストマーはポリウレタンポリマーを含み、該ポリウレタンポリマーは、
  - A) ポリイソシアネートおよび/またはB) ポリイソシアネートプレポリマーと、C) 少なくとも2つのイソシアネート反応性基を有する化合物との反応生成物を含み、
 ここで、ポリイソシアネートプレポリマーB)および/または少なくとも2つのイソシア

50

ネート反応性基を有する化合物 C ) は、式 ( I ) :



〔式中、 $n \geq 5$ 、および

式 ( I ) における値  $n$  についての最小値  $n_{min}$  および値  $n$  についての最大値  $n_{max}$  は、 $n_{max}$  および  $n_{min}$  の間の差が  $0 \sim 4$  であるように選択され、 $n$ 、 $n_{max}$  および  $n_{min}$  値は、同一または異なってよく、ここでポリイソシアネートプレポリマー B ) および少なくとも 2 つのイソシアネート反応性基を有する化合物 C ) は、式 ( I ) で示されるポリテトラメチレングリコールエーテル単位以外のさらなるポリテトラメチレングリコールエーテル単位を含有しない〕

で示されるポリテトラメチレングリコールエーテル単位を含有する、工程、

3 ) 第 1 電極および第 2 電極の間の誘電エラストマーを配置する工程。

【 0 0 4 9 】

実施態様を含むポリウレタンポリマーの詳細は、本発明の装置に関連して既に記載されている。不要な反復を避けるため、該方法についてそれを参照する。

【 0 0 5 0 】

本発明による方法のある実施態様では、誘電エラストマーは、ポリウレタンポリマーを製造する反応混合物を第 1 および / 第 2 電極に塗布することにより提供される。かかる手順の優位性は、とりわけ、硬化性エラストマーを電極に対して良好な接着を構築できることである。

【 0 0 5 1 】

反応混合物は、例えばナイフ塗り、ペイント、注入、回転、噴霧または押出により塗布することができる。

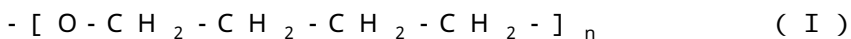
【 0 0 5 2 】

反応混合物を、好ましくは乾燥および / または熱処理する。乾燥は、 $0 \sim 200$  の温度範囲内で、例えば  $0.1$  分  $\sim 48$  時間、特に  $6$  時間  $\sim 18$  時間行うことができる。熱処理は、例えば  $80 \sim 250$  の温度範囲内で、 $0.1$  分  $\sim 24$  時間行うことができる。

【 0 0 5 3 】

本発明は、さらに、作動装置、センサーおよび / または発生器としての電気機械変換器における誘電エラストマーの使用にさらに関し、誘電エラストマーはポリウレタンポリマーを含み、該ポリウレタンポリマーは、A ) ポリイソシアネートおよび / または B ) ポリイソシアネートプレポリマーと、C ) 少なくとも 2 つのイソシアネート反応性基を有する化合物との反応から得られ、

ここで、ポリイソシアネートプレポリマー B ) および / または少なくとも 2 つのイソシアネート反応性基を有する化合物 C ) は、式 ( I ) :



〔式中、 $n \geq 5$ 、および

式 ( I ) における値  $n$  についての最小値  $n_{min}$  および値  $n$  についての最大値  $n_{max}$  は、 $n_{max}$  および  $n_{min}$  の間の差が  $0 \sim 4$  であるように選択される〕

で示されるポリテトラメチレングリコールエーテル単位を含有し、

$n$ 、 $n_{max}$  および  $n_{min}$  値は、同一または異なってよく、ここでポリイソシアネートプレポリマー B ) および少なくとも 2 つのイソシアネート反応性基を有する化合物 C ) は、式 ( I ) で示されるポリテトラメチレングリコールエーテル単位以外のさらなるポリテトラメチレングリコールエーテル単位を含有しない。

【 0 0 5 4 】

実施態様を含む、ポリウレタンポリマーの詳細は、本発明の装置に関連して既に記載されている。不要な反復を避けるため、その使用についてそれを参照する。

【 0 0 5 5 】

本発明の材料は、極めて異なった多数の用途において、電気機械および電子音響分野において、特に機械振動からの発電 ( エネルギー収穫 )、音響、超音波、医療診断、超音波

10

20

30

40

50

顕微鏡、機械センサー系、特に圧力、力および/または歪みセンサー系、ロボットシステムおよび/または通信技術の分野において使用を見出し得る。その例は、圧力センサー、電気音響変換器、マイクロホン、拡声器、振動変換器、光偏向器、膜、ガラス繊維光学のための機構、焦電検出器、コンデンサおよびコントロール系および「知的」フロー、水の波の力、特に海の波の力を電気エネルギーに変換するための系である。

【0056】

本発明は、本発明の電気機械変換器を含む電気装置および/または電子装置をさらに提供する。

【0057】

本発明を、以下に挙げた実施例により、制限することなく、さらに例示する。

10

【実施例】

【0058】

他に特記のない限り、全ての百分率は重量に基づき、全ての分析的測定は23の温度に基づく。他に特記のない限り、NCO含量は、DIN-EN ISO 11909に従って容量分析的に決定した。

【0059】

記載する粘度は、DIN 53019に従う回転粘度測定法により、23で、Anton Paar Germany GmbH製回転粘度計を用いて決定した。

【0060】

引張試験は、DIN 53504に従う、50mm/分の牽引速度での全測定範囲1kNのロードセルを備えた、Zwick製引張試験機、型番1455を用いて行った。用いた試料は、S2引張試料であった。各測定は、同じ方法により調製した3つの試料について行い、得られたデータの平均を評価に用いた。[MPa]における応力は、50%伸びで決定した。

20

【0061】

電気抵抗は、Keithley Instrumentsからの実験装置、型番：6517Aおよび8009を用いて、ASTM D 257（物質の絶縁抵抗を決定するための方法）に従って決定した。

【0062】

ASTM D 149-97aに従う破壊電界強度の決定は、Associated Research Inc.製高電圧HypotMAXソースおよび本発明者により作られた試料ホルダーを用いて行った。試料ホルダーは、均質な厚みのポリマー試料と僅かな予備加重のみによって接触し、利用者を電圧との接触から保護する。この工程では、非予備応力ポリマーフィルムに、電気破壊がフィルムを通過するまで、上昇電圧による静荷重を付した。測定値は、[V/μm]における、ポリマーフィルムの厚みに基づく、破壊にて到達した電圧であった。1フィルムあたり5回の測定を行い、平均を記載した。

30

【0063】

用いた物質および略称：

{DESMODUR N 3300}

ヘキサメチレンジイソシアネート(HDIトリマー)に基づく三官能性イソシアヌレート、NCO含量21.8±0.3%(DIN EN ISO 11909)、23での粘度3000±750mPa・秒、Bayer Material Science AG。

40

【0064】

{DESMODUR 44M}

メチレンジフェニル4,4'-ジイソシアネート、Bayer Material Science AG

【0065】

{TERATHANE 2000}

M<sub>n</sub> = 2000 g/molを有するポリテトラメチレンエーテルグリコール、INVI

50

STA Resins & Fibers

【0066】

{TERATHANE 650}

$M_n = 650 \text{ g/mol}$ を有するポリテトラメチレンエーテルグリコール、INVIS  
TA Resins & Fibers

【0067】

{POLYTHF 2000}

$M_n = 2000 \text{ g/mol}$ を有する二官能性ポリテトラエチレングリコールポリエーテ  
ル、BASF SE

【0068】

{ARCOL PPG 2000}

$M_n = 2000 \text{ g/mol}$ を有するポリプロピレングリコール、Bayer Mate  
rial Science AG

【0069】

{ACCLAIM 6320}

$M_n = 6000 \text{ g/mol}$ を有する三官能性ポリプロピレングリコールポリエチレング  
リコールポリエーテル、20重量%のエチレンオキシド単位の割合、Bayer Mat  
erial Science AG

【0070】

{DBTDL}

ジブチル錫ジラウレート、E. Merck KGaA

【0071】

実施例 1 :

イソシアネート二官能性ポリイソシアネートプレポリマーの調製

まず、1300 gのヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート(HDI)、1.3 gの  
塩化ベンゾイルおよび1.3 gのメチルパラ-トルエンスルホネートを、4リットル4口  
フラスコに攪拌しながら投入した。3時間以内に、1456 gのARCOL PPG 2  
000を80 で添加し、該混合物を同じ温度でさらに1時間攪拌した。次いで、130

および0.1 torrでの薄膜蒸留により過剰なHDIを留去した。受けフラスコ中に  
1 gのクロロプロピオン酸を投入した。得られるNCOプレポリマーは、3.23%のN  
CO含量および1650 mPasの粘度(25 )を有した。

【0072】

実施例 2 :

イソシアネート二官能性ポリイソシアネートプレポリマーの調製

まず、1300 gのヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート(HDI)および0.2  
7 gのジブチルホスフェートを、4リットル4口フラスコに攪拌しながら投入した。3時  
間以内に、2000 g/molの数平均分子量を有する1456 gの二官能性ポリプロピ  
レングリコールポリエーテルを80 で添加し、該混合物を、同じ温度でさらに1時間攪  
拌した。次いで、130 および0.1 torrでの薄膜蒸留により過剰なHDIを留去  
した。得られるNCOプレポリマーは、3.27%のNCO含量および1680 mPas  
の粘度(25 )を有した。

【0073】

実施例 3 :

イソシアネート二官能性ポリイソシアネートプレポリマーの調製

まず、1300 gのヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート(HDI)および1.3  
gの塩化ベンゾイルを、4リットル4口フラスコに攪拌しながら投入した。3時間以内に  
、2000 g/molの数平均分子量を有する1456 gの二官能性ポリプロピレングリ  
コールポリエーテルを80 で添加し、該混合物を、同じ温度でさらに1時間攪拌した。  
次いで、130 および0.1 torrでの薄膜蒸留により過剰なHDIを留去した。得  
られるNCOプレポリマーは、3.27%のNCO含量および1500 mPasの粘度(

10

20

30

40

50

25 )を有した。

【0074】

実施例4：

イソシアネート四官能性ポリイソシアネートプレポリマーの調製

まず、1000gのヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート(HDI)および0.15gのオクタン酸ジルコニウムを、4リットル4口フラスコに攪拌しながら投入した。次いで、1000gのPOLYTHF 2000を80で添加し、該混合物を115で5時間攪拌し、その間、0.15gのオクタン酸ジルコニウムを3回、1時間の間隔で添加した。その時間が経過した後、0.5gのジブチルホスフェートを添加した。次いで、130および0.1torrでの薄膜蒸留により過剰なHDIを留去した。得られるNCOPレポリマーは、6.18%のNCO含量および25700mPasの粘度(25)を有した。

10

【0075】

実施例5：

イソシアネート三官能性ポリイソシアネートプレポリマーの調製

プレポリマーを調製するために、まず、7.15kgのDESMODUR 44Mを攪拌容器中に50の温度で投入し、45.85kgの6000g/molの数平均分子量および0重量%(室温で)のエチレンオキッド単位の割合を有する三官能性ポリプロピレングリコールポリエチレングリコールポリエーテルを15分以内に添加した。必要に応じて、まず、ポリエーテルを50で投入してよく、次いで、50に同様に加熱したイソシアネートを添加してよい。その後、該混合物を100に反応のために加熱し、該温度でさらに7時間保持した。冷却後、2.70±0.1%のNCO含量および4200±600mPasの粘度(70)を有する生成物を得た。

20

【0076】

比較例C-1：

本発明によらない使用のためのポリマーの調製

用いた原料は、個別に脱気しなかった。実施例1からの8gのプレポリマーを、2gのDESMODUR N3300と、SPEEDMIXER中において3000rpmで1分間混合し、該混合物を16.3gのARCOL PPG 2000と、およびポリプロピレンピーカー中における0.016gのDBTDLと、SPEEDMIXER中で、同様に1分あたり3000回転で1分間混合した。未だ液体の反応混合物を用いて、湿潤フィルム厚み1mmのフィルムをガラス板上に手動によりナイフコートした。全てのフィルムは、製造後80にて乾燥棚中で終夜乾燥し、次いで、120でさらに5分間処理した。熱処理後、該フィルムは、ガラス板から手で取り外すことができた。

30

【0077】

比較例C-2：

本発明によらない使用のためのポリマーの調製

用いた原料は、個別に脱気しなかった。実施例3からの8gのプレポリマーを、2gのDESMODUR N3300と、SPEEDMIXER中において3000rpmで1分間混合し、該混合物を16.1gのARCOL PPG 2000と混合し、ポリプロピレンピーカー中の0.016gのDBTDLと、SPEEDMIXER中で、同様に1分あたり3000回転で1分間混合した。未だ液体の反応混合物を用いて、湿潤フィルム厚み1mmのフィルムをガラス板上に手動によりナイフコートした。全てのフィルムは、製造後80にて乾燥棚中で終夜乾燥し、次いで、120でさらに5分間処理した。熱処理後、該フィルムは、ガラス板から手で取り外すことができた。

40

【0078】

比較例C-3：

本発明によらない使用のためのポリマーの調製

用いた原料は、個別に脱気しなかった。7.82gのDESMODUR N3300を、39.88gのARCOL PPG 2000と混合し、ポリプロピレンピーカー中の

50

0.12 gのDBTDLと、SPEEDMIXER中で、1分あたり3000回転で1分間混合した。未だ液体の反応混合物を用いて、湿潤フィルム厚み1mmのフィルムをガラス板上に手動によりナイフコートした。全てのフィルムは、製造後80℃にて乾燥棚中で終夜乾燥し、次いで、120℃でさらに5分間処理した。熱処理後、該フィルムは、ガラス板から手で取り外すことができた。

【0079】

比較例C-4：

本発明によらない使用のためのポリマーの調製

全ての液体原料は、アルゴン下、3段法により注意深く脱気した。10gのTERATHANE 650を60mlディスパーサブル混合容器中に計量投入した。次いで、0.005gのジブチル錫ジラウレートおよび6.06gのDESMODUR N3300を計量投入し、SPEEDMIXER中において1分あたり3000回転で1分間混合した。該反応生成物をガラス板上に注いで、均質なフィルムに、湿潤フィルム厚1mmのドクターブレードにより塗布した。次いで、該フィルムを80℃で16時間処理した。

10

【0080】

本発明による実施例I-1：

本発明による使用のためのポリマーの調製

用いた原料は、別個に脱気しなかった。実施例4からの8.65gのプレポリマーおよび25.0gのACCLAIM 6320を、ポリプロピレンビーカー中の0.075gの量のDBTDLと、SPEEDMIXER中において1分あたり3000回転で1分間混合した。未だ液体の反応混合物を用いて、湿潤フィルム厚み1mmのフィルムをガラス板上に手動によりナイフコートした。全てのフィルムは、製造後80℃にて乾燥棚中で終夜乾燥し、次いで、120℃でさらに5分間熱処理した。熱処理後、該フィルムは、ガラス板から手で容易に取り外すことができた。

20

【0081】

本発明による実施例I-2：

本発明による使用のためのポリマーの調製

用いた原料は、別個に脱気しなかった。5.0gのDESMODUR N 3300および実施例2からの20.0gのプレポリマーを、ポリプロピレンビーカー中に計量投入し、互いにSPEEDMIXER中において1分あたり3000回転で1分間混合した。次いで、該混合物を、38.54gのTERATHANE 2000と、ポリプロピレンビーカー中の0.01gの量のDBTDLと、スピードミキサー中において1分あたり3000回転で1分間混合した。未だ液体の反応混合物を用いて、湿潤フィルム厚み1mmのフィルムをガラス板上に手動によりナイフコートした。全てのフィルムは、製造後80℃にて乾燥棚中で終夜乾燥し、次いで、120℃でさらに5分間熱処理した。熱処理後、該フィルムは、ガラス板から手で容易に取り外すことができた。

30

【0082】

本発明による実施例I-3：

本発明による使用のためのポリマーの調製

用いた原料は、別個に脱気しなかった。実施例4からの19.94gのプレポリマーおよび30.0gのTERATHANE 2000を、ポリプロピレンビーカー中の0.03gの量のDBTDLと、SPEEDMIXERにより1分あたり3000回転で1分間混合した。未だ液体の反応混合物を用いて、湿潤フィルム厚み1mmのフィルムをガラス板上に手動によりナイフコートした。全てのフィルムは、製造後80℃にて乾燥棚中で終夜乾燥し、次いで、120℃でさらに5分間熱処理した。熱処理後、該フィルムは、ガラス板から手で容易に取り外すことができた。

40

【0083】

本発明による実施例I-4：

本発明による使用のためのポリマーの調製

用いた原料は、別個に脱気しなかった。実施例4からの14.27gのプレポリマーお

50

よび 30.0 g の TERATHANE 2900 を、ポリプロピレンビーカー中の 0.03 g の量の DBTDL と、SPEED MIXER により 1 分あたり 3000 回転で 1 分間混合した。未だ液体の反応混合物を用いて、湿潤フィルム厚み 1 mm のフィルムをガラス板上に手動によりナイフコートした。全てのフィルムは、製造後 80 にて乾燥棚中で終夜乾燥し、次いで、120 でさらに 5 分間熱処理した。熱処理後、該フィルムは、ガラス板から手で容易に取り外すことができた。

【0084】

本発明による実施例 I - 5 :

本発明による使用のためのポリマーの調製

用いた原料は、別個に脱気しなかった。1.96 g の DESMODUR N 3300 を、10.0 g の TERATHANE 2000 と、0.005 g の量の DBTDL と、ポリプロピレンビーカー中において、スピードミキサーにより 1 分あたり 3000 回転で 1 分間混合した。未だ液体の反応混合物を用いて、湿潤フィルム厚み 1 mm のフィルムをガラス板上に手動によりナイフコートした。全てのフィルムは、製造後 80 にて乾燥棚中で終夜乾燥し、次いで、120 でさらに 5 分間熱処理した。熱処理後、該フィルムは、ガラス板から手で容易に取り外すことができた。

10

【0085】

本発明による実施例 I - 6 :

本発明による使用のためのポリマーの調製

用いた原料は、別個に脱気しなかった。6.7 g の DESMODUR N 3300 を、50.0 g の TERATHANE 2900 および 0.05 g の量の DBTDL と、ポリプロピレンビーカー中において、スピードミキサーにより 1 分あたり 3000 回転で 1 分間混合した。未だ液体の反応混合物を用いて、湿潤フィルム厚み 1 mm のフィルムをガラス板上に手動によりナイフコートした。全てのフィルムは、製造後 80 にて乾燥棚中で終夜乾燥し、次いで、120 でさらに 5 分間熱処理した。熱処理後、該フィルムは、ガラス板から手で容易に取り外すことができた。

20

【0086】

本発明による実施例 I - 7 :

本発明による使用のためのポリマーの調製

用いた原料は、別個に脱気しなかった。実施例 5 からの 55.2 g のプレポリマーおよび 33.3 g の TERATHANE 2000 を、0.00083 g の量の DBTDL と、ポリプロピレンビーカー中において、スピードミキサーにより 1 分あたり 3000 回転で 1 分間混合した。未だ液体の反応混合物を用いて、湿潤フィルム厚み 1 mm のフィルムをガラス板上に手動によりナイフコートした。全てのフィルムは、製造後 80 にて乾燥棚中で終夜乾燥し、次いで、120 でさらに 5 分間熱処理した。熱処理後、該フィルムは、ガラス板から手で容易に取り外すことができた。

30

【0087】

試料の電気抵抗および破壊電界強度を決定した。本発明によらない実施例についての結果、および本発明によるポリマー要素のための実施例を、以下の表 1 に示す。体積抵抗の数値は、指数表現により記載する。例えば、比較例 C - 1 についての数値は、 $2.915 \times 10^{10}$  オーム cm の体積抵抗を意味し、表は、DIN EN 1506721 - 1 に従って 50% 伸びでのポリマーの弾性係数を示す。

40

【0088】

【表 1】

実施例	体積抵抗 [オーム cm]	破壊電界強度 [V/ $\mu$ m]	弾性係数 [MPa]
C-1	2.915E+10	25.9	0.33
C-2	1.514E+10	17.5	0.11
C-3	2.254E+10	18.0	0.24
C-4	2.33E+11	11	*
I-1	7.46E+10	32.0	0.60
I-2	2.15E+11	45.8	0.95
I-3	5.256E+12	57.0	1.84
I-4	3.216E+12	55.4	1.66
I-5	1.002E+11	26.1	1.89
I-6	3.318E+12	64.0	1.77
I-7	1.36E+12	101.0	1.05

\* : 試料は、わずか 4.4% 伸びで裂ける。

## 【0089】

該試験において、フィルムとしての本発明によるポリマー要素が、先行技術を越える顕著な優位性を示すことが見出された。特に、比較例 C - 4 について注目すべきであり、ポリマー THF の鎖長を有する比較例 C - 1、C - 2 および C - 3 より高い体積抵抗が得られたが、比較的低い破壊電界強度が得られた。

## 【0090】

本発明のフィルムの使用について特に有利であるものは、極めて高い電気抵抗および高い破壊電界強度の組み合わせである。これらの本発明によるポリマー要素は、これと共に製造された電気機械変換器の特に有益な効率性を有利に達成することができる。

## 【0091】

例示の目的で本発明を上記に詳しく説明したが、そのような詳細は、単なる例示目的にすぎず、請求の範囲によって限定され得ることを除き、本発明の精神および範囲から逸脱せず、当業者によって変更され得ると理解される。

10

20

30

## フロントページの続き

- (74)代理人 100162710  
弁理士 梶田 真理奈
- (74)代理人 100172605  
弁理士 上田 郁子
- (72)発明者 ヴェルナー・イエニンガー  
ドイツ5 0 6 7 7 ケルン、アイフェルブラッツ9番
- (72)発明者 ゼバスティアン・デア  
ドイツ4 0 5 9 7 デュッセルドルフ、ヴェストシュトラッセ6番
- (72)発明者 ヨアヒム・ワーグナー  
ドイツ5 1 0 6 1 ケルン、ゼンメルヴァイスシュトラッセ1 3 5番
- (72)発明者 エヴェリン・パイファー  
ドイツ5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、テンペルホーファー・シュトラッセ6 1番
- (72)発明者 シュテファニー・フォーゲル  
ドイツ4 0 7 6 4 ランゲンフェルト、アルブレヒト・デューラー - シュトラッセ6番
- (72)発明者 ハルトムート・ネフツガー  
ドイツ5 0 2 5 9 プルハイム、ツー・デン・フスフェレン2 4番
- (72)発明者 マンフレート・シュミット  
ドイツ4 1 5 4 0 ドルマゲン、プファウエンシュトラッセ1 3番
- Fターム(参考) 4J034 BA03 DB04 DB05 DG02 DG04 DG06 HA01 HA02 HA07 HA08  
HB12 HC03 HC12 HC13 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC71  
HC73 JA42 QB06 QC03 RA14

【外国語明細書】

**ELECTROMECHANICAL TRANSDUCER COMPRISING  
A POLYURETHANE POLYMER WITH POLYTETRAMETHYLENE  
GLYCOL ETHER UNITS**

**FIELD OF THE INVENTION**

The present invention relates to an electromechanical transducer made from a dielectric elastomer with contacts by a first electrode and a second electrode, wherein said dielectric elastomer contains a polyurethane polymer including at least one polytetramethylene glycol ether unit. The invention further relates to a process for producing such an electromechanical transducer to an electric and/or electronic device including an inventive electromechanical transducer.

**BACKGROUND OF THE INVENTION**

Electromechanical transducers play an important role in the conversion of electrical energy to mechanical energy and vice versa. Electromechanical transducers can therefore be used as sensors, actuators and/or generators.

One class of such transducers is that based on electroactive polymers. It is a constant aim to increase the properties of the electroactive polymers, especially the electrical resistance and the breakdown strength. At the same time, however, the mechanical properties of the polymers should make them suitable for uses in electromechanical transducers.

One means of increasing the dielectric constant is the addition of particular fillers. For instance, WO 2008/095621 describes carbon black-filled polyurethane materials which consist at least of polyetherurethanes, into which are incorporated polyol components formed to an extent of 50-100% by weight from polyalkylene oxides, especially polypropylene oxides, prepared by DMC catalysis, and 0-50% by weight from polyols free of catalyst residues, especially those which have been purified by distillation or by recrystallization, or those which have not been prepared by ring-opening polymerization of oxygen heterocycles. In addition, the polyurethane materials contain 0.1-30% by weight of carbon black.

- 2 -

Energy converters formed from film-forming aqueous polyurethane dispersions are disclosed in WO 2009/074192. Here too, the high dielectric constants and the good mechanical properties of the resulting polyurethane films are emphasized.

However, there is still a need in the art for electromechanical transducers comprising dielectric elastomers which simultaneously have high electrical resistances and high breakdown field strengths, to achieve even higher efficiencies of the transducers.

### **SUMMARY OF THE INVENTION**

Accordingly, the present invention provides such electromechanical transducers comprising dielectric elastomers which simultaneously have high electrical resistances and high breakdown field strengths, to achieve even higher efficiencies of the transducers.

These and other advantages and benefits of the present invention will be apparent from the Detailed Description of the Invention herein below.

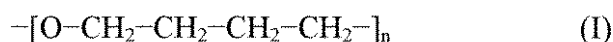
### **DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION**

The present invention will now be described for purposes of illustration and not limitation. Except in the operating examples, or where otherwise indicated, all numbers expressing quantities, percentages, OH numbers, functionalities and so forth in the specification are to be understood as being modified in all instances by the term "about." Equivalent weights and molecular weights given herein in Daltons (Da) are number average equivalent weights and number average molecular weights respectively, unless indicated otherwise.

The present invention therefore provides an electromechanical transducer comprising a dielectric elastomer with contacts by a first electrode and a second electrode, wherein said dielectric elastomer comprises a polyurethane polymer comprising the reaction product of A) a polyisocyanate and/or B) a polyisocyanate prepolymer with C) a compound having at least two isocyanate-reactive groups wherein the polyisocyanate prepolymer B) and/or the compound C) having at least

- 3 -

two isocyanate-reactive groups contain polytetramethylene glycol ether units of the formula (I):



where  $n \geq 25$ , and with a minimum value  $n_{\min}$  for the value  $n$  and a maximum value  $n_{\max}$  for the value  $n$  in the formula (I) selected such that the difference between  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$  is  $\geq 0$  to  $\leq 4$ , wherein the  $n$ ,  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$  values may be the same or different and wherein, the polyisocyanate prepolymer B) and in the compound C) having at least two isocyanate-reactive groups contain no additional polytetramethylene glycol ether units other than those of the formula (I).

The present inventors have found that the polyurethane polymers provided in the inventive electromechanical transducer have particularly high electrical resistances in combination with high breakdown field strengths. At the same time, the polyurethanes are in the form of soft elastomers. The combination of these properties may prove advantageous in electromechanical transducers.

When a mechanical stress is exerted on such a transducer, the transducer becomes deformed, for example, along its thickness and its area, and a strong electrical signal can be detected at the electrodes. Mechanical energy is thus converted to electrical energy. The inventive transducer can consequently be used either as a generator or as a sensor.

Utilizing the opposite effect, namely the conversion of electrical energy to mechanical energy, the inventive transducer, on the other hand, can equally serve as an actuator.

Suitable electrodes are in principle all materials which have a sufficiently high electrical conductivity and can advantageously follow the expansion of the dielectric elastomer. For example, the electrodes may be formed from an electrically conductive polymer, from conductive ink or from carbon black.

- 4 -

Dielectric elastomers in the context of the present invention are elastomers which can change their shape through the application of an electric field. In the case of elastomer films, for example, the thickness can be reduced, while there is simultaneously an extension of film length in areal direction.

The thickness of the dielectric elastomer layer is preferably  $\geq 1 \mu\text{m}$  to  $\leq 500 \mu\text{m}$  and more preferably  $\geq 10 \mu\text{m}$  to  $\leq 100 \mu\text{m}$ . They may have a one-piece or multi-piece structure. For example, a multi-piece layer can be obtained by laminating individual layers onto one another.

The dielectric elastomer may, as well as the polyurethane polymer provided in accordance with the invention, have further components. Such components include, for example, crosslinkers, thickeners, cosolvents, thixotropic agents, stabilizers, antioxidants, light stabilizers, emulsifiers, surfactants, adhesives, plasticizers, hydrophobing agents, pigments, fillers and levelling aids.

Fillers in the elastomer may, for example, regulate the dielectric constant of the polymer. Examples thereof are ceramic fillers, especially barium titanate, titanium dioxide, and piezoelectric ceramics such as quartz or lead-zirconium titanate, and also organic fillers, especially those with a high electric polarizability, for example phthalocyanines.

In addition, a high dielectric constant is also achievable by the introduction of electrically conductive fillers below the percolation threshold thereof. Examples thereof are carbon black, graphite, single-wall or multi-wall carbon nanotubes, electrically conductive polymers such as polythiophenes, polyanilines or polypyrroles, or mixtures thereof. In this context, carbon black types of interest are especially those which have surface passivation, and therefore increase the dielectric constant at low concentrations below the percolation threshold, but do not lead to an increase in the conductivity of the polymer.

- 5 -

It is envisaged that the polyurethane polymer obtained from the reaction of a polyisocyanate A) and/or a polyisocyanate prepolymer B) with a compound C) which comprises at least two isocyanate-reactive groups. In this context, B) and/or C) have the polytetramethylene glycol ether units of the formula (I) mentioned at the outset. This gives rise to the following possibilities: A) + C) with units (I) in C); B) + C) with units (I) in B); B) + C) with units (I) in C); B) + C) with units (I) in B) and C); A) + B) + C) with units (I) in B); A) + B) + C) with units (I) in C) and finally A) + B) + C) with units (I) in B) and C).

The units (I) in the polyurethane polymer can be obtained, for example, from the reaction of polyisocyanates and/or polyisocyanate prepolymers with polyether polyols based on polymeric tetrahydrofuran (polymeric THF). These polymers can likewise also be used to form the prepolymers.

The value  $n$  in the general formula (I) indicates the chain length of the polymeric THF and thus correlates with the molecular mass of the polyol used. The value  $n$  here is at least 25. This corresponds to a polymeric THF with a molecular mass of about 1800 g/mol. It has been found that, in the case of significantly lower mean molecular masses of the polymeric THF, the desired combination of electrical resistance and breakdown field strength in the polyurethane polymer is not achieved. The value  $n$  may, for example, also be  $\geq 27$ , which would correspond to a molecular mass of about 2000 g/mol. Further preferred values for  $n$  are  $\geq 41$  or  $\geq 55$ .

In the polymer used in accordance with the invention, the aim is that the chain lengths of the units (I) are very substantially homogeneous. This has been achieved when the length difference between the shortest chain in the polymer and the longest chain in the polyurethane polymer is  $\geq 0$  to  $\leq 4$

$-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$  groups. This difference between  $n_{\text{max}}$  and  $n_{\text{min}}$  may also be  $\geq 0$  to  $\leq 3$  or  $\geq 1$  to  $\leq 2$ . In the case of very substantially homogeneous chain lengths, a very regular polyurethane polymer can be obtained. For this purpose, an exception is made in one case of the present invention. This exception

- 6 -

relates to the case that a polyurethane polymer with components A) + B) + C) is prepared.

In that case, it is possible not only that the units (I) in the polymer which originate from the prepolymer B) and the compound C) have the same values for  $n$ ,  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$ . Figuratively speaking, in this case, the same polymeric THF with the homogeneity of the chain lengths in B) and C) envisaged in accordance with the invention were used. However, the present inventors also contemplate that different polymeric THF polyols can be used in B) and in C) when each of them has the required homogeneity of the chain lengths. In that case, the units (I) in B) can have values for  $n$ ,  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$ , and the difference between  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$  is  $\geq 0$  to  $\leq 4$ ,  $\geq 0$  to  $\leq 3$  or  $\geq 1$  to  $\leq 2$ . Units (I) in C) have different values for  $n$ ,  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$ , and the difference between  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$  here too is  $\geq 0$  to  $\leq 4$ ,  $\geq 0$  to  $\leq 3$  or  $\geq 1$  to  $\leq 2$ .

In addition, it is contemplated in accordance with the invention that, in the polyisocyanate prepolymer B) and in the compound with at least two isocyanate-reactive groups C), each considered alone, no further polytetramethylene glycol ether units are present apart from those of the formula (I). This means that, in the prepolymer B), no polytetramethylene glycol ether units with other values of  $n$  or the difference between  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$  are present, and that, in the compound C) likewise no polytetramethylene glycol ether units with other values of  $n$  or of the difference between  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$  are present. This too contributes to a regular structure of the polyurethane polymer.

For example, it is specifically not preferred that the polyurethane is prepared using a mixture of two different polymeric THF polyethers for the prepolymer B) or the component C). A 1:1 mixture of polymeric THFs with mean molecular masses of 1000 g/mol and 3000 g/mol respectively could also give rise to an average molecular mass of 2000 g/mol. However, the difference between the longest polymer chain (from the polymeric THF with 3000 g/mol) and the shortest

- 7 -

polymer chain (from the polymeric THF with 1000 g/mol) would certainly be greater than four  $-\text{[O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-]}$  groups.

According to the invention, suitable polyisocyanates and components A) include, for example, butylene 1,4-diisocyanate, hexamethylene 1,6-diisocyanate (HDI), isophorone diisocyanate (IPDI), trimethylhexamethylene 2,2,4- and/or 2,4,4-diisocyanate, the isomeric bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methanes or mixtures thereof with any isomer content, cyclohexylene 1,4-diisocyanate, 4-isocyanatomethyloctane 1,8-diisocyanate (nonane triisocyanate), phenylene 1,4-diisocyanate, toluylene 2,4- and/or 2,6-diisocyanate, naphthylene 1,5-diisocyanate, diphenylmethane 2,2'- and/or 2,4'- and/or 4,4'-diisocyanate, 1,3- and/or 1,4-bis(2-isocyanatoprop-2-yl)benzene (TMXDI), 1,3-bis(isocyanatomethyl)benzene (XDI), alkyl 2,6-diisocyanatohexanoates (lysine diisocyanates) with alkyl groups having 1 to 8 carbon atoms, and mixtures thereof. In addition, compounds which contain uretdione, isocyanurate, biuret, iminooxadiazinedione or oxadiazinetriene structure and are based on the diisocyanates mentioned are suitable units for component A.

The polyisocyanate prepolymers usable as component B) can be obtained by reacting one or more diisocyanates with one or more hydroxy-functional, especially polymeric, polyols, optionally with addition of catalysts and assistants and additives. Furthermore, it is additionally possible to use components for chain extension, for example with primary and/or secondary amino groups ( $\text{NH}_2$ - and/or  $\text{NH}$ -functional components), for the formation of the polyisocyanate prepolymer.

Hydroxy-functional polymeric polyols for the conversion to the polyisocyanate prepolymer B) may, in accordance with the invention, for example, be polyester polyols, polyacrylate polyols, polyurethane polyols, polycarbonate polyols, polyether polyols, polyester polyacrylate polyols, polyurethane polyacrylate polyols, polyurethane polyester polyols, polyurethane polyether polyols,

- 8 -

polyurethane polycarbonate polyols and/or polyester polycarbonate polyols. These can be used individually or in any mixtures with one another to prepare the polyisocyanate prepolymer.

To prepare the polyisocyanate prepolymers B), diisocyanates can be reacted with the polyols at a ratio of the isocyanate groups to hydroxyl groups (NCO/OH ratio) of 2:1 to 20:1, for example of 8:1. This can form urethane and/or allophanate structures. Any proportion of unconverted polyisocyanates can subsequently be removed. For this purpose, for example, a thin-film distillation can be used, in which case products low in residual monomers, having residual monomer contents of, preferably,  $\leq 1$  percent by weight, more preferably  $\leq 0.5$  percent by weight, most preferably  $\leq 0.1$  percent by weight, are obtained. The reaction temperature may be preferably from 20°C to 120°C, more preferably from 60°C to 100°C. It is optionally possible, during the preparation, to add stabilizers such as benzoyl chloride, isophthaloyl chloride, dibutyl phosphate, 3-chloropropionic acid or methyl tosylate.

Moreover, it is possible to use NH<sub>2</sub>- and/or NH-functional components in addition for chain extension in the preparation of the polyisocyanate prepolymers B).

Components suitable in accordance with the invention for chain extension are organic di- or polyamines. For example, it is possible to use ethylenediamine, 1,2-diaminopropane, 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, 1,6-diaminohexane, isophoronediamine, isomer mixture of 2,2,4- and 2,4,4-trimethylhexamethylenediamine, 2-methylpentamethylenediamine, diethylenetriamine, diaminodicyclohexylmethane or dimethylethylenediamine, or mixtures thereof.

In addition, it is also possible to use compounds which also have secondary amino groups as well as a primary amino group, or also have OH groups as well as an amino group (primary or secondary) to prepare the polyisocyanate prepolymers B). Examples for this purpose are primary/secondary amines, such as diethanolamine,

- 9 -

3-amino-1-methylaminopropane, 3-amino-1-ethylaminopropane, 3-amino-1-cyclohexylaminopropane, 3-amino-1-methylaminobutane, alkanolamines such as N-aminoethylethanolamine, ethanolamine, 3-aminopropanol, neopentanolamine. For chain termination, it is customary to use amines with a group reactive toward isocyanates, such as methylamine, ethylamine, propylamine, butylamine, octylamine, laurylamine, stearylamine, isononyloxypropylamine, dimethylamine, diethylamine, dipropylamine, dibutylamine, N-methylaminopropylamine, diethyl(methyl)aminopropylamine, morpholine, piperidine, or suitable substituted derivatives thereof, amide amines formed from di-primary amines and monocarboxylic acids, monoketone of di-primary amines, primary/tertiary amines, such as N,N-dimethylaminopropylamine.

The polyisocyanate prepolymers used in accordance with the invention as component B), or mixtures thereof, may preferably have a mean NCO functionality of  $\geq 1.8$  to  $\leq 5$ , more preferably  $\geq 2$  to  $\leq 3.5$  and most preferably  $\geq 2$  to  $\leq 2.5$ .

In the context of the present invention, component C) may in principle be a compound having at least two isocyanate-reactive hydroxyl groups. For example, component C) may be a polyol having at least two isocyanate-reactive hydroxyl groups.

Of course, the aforementioned conditions with regard to the presence and the form of polytetramethylene glycol ether units of the formula (I) in the polyurethane polymer apply.

The equivalents ratio used of the isocyanate groups from A) relative to the isocyanate groups from B) is advantageously between  $\geq 1:10$  and  $\leq 10:1$ , more preferably  $\geq 1:5$  to  $\leq 5:1$  and most preferably  $\geq 1:3$  to  $\leq 3:1$ .

In the context of the present invention, the word "a" in connection with components A), B) and C) is not used in the sense of "one", but rather as the indeterminate article.

In one embodiment of the inventive electromechanical transducer, n in the general formula (I) is additionally  $\leq 29$ . A value for n of  $\geq 25$  to  $\leq 29$  can be achieved by

- 10 -

using a polytetramethylene glycol ether polyol with an average molecular mass of 2000 g/mol in the preparation of the polyurethane polymer. Such polyols are commercially available, for example, under the POLYTHF 2000 or TERATHANE 2000 trade names. The value of  $n$  may also be  $\leq 28$  or  $\leq 27$ .

In another embodiment of the inventive electromechanical transducer, the polyurethane polymer is obtainable from the reaction of a trifunctional polyisocyanurate A) with a polytetramethylene glycol ether polyol C). The trifunctional polyisocyanurate is preferably a trimer of an aliphatic diisocyanate. It is more preferably an isocyanurate formed from three molecules of hexamethylene diisocyanate.

In a further embodiment of the inventive electromechanical transducer, the polyurethane polymer is obtainable from the reaction of a polyurethane prepolymer B) with a polyalkylene oxide polyether polyol C), and the polyurethane prepolymer B) is obtained from the reaction of a difunctional polyisocyanate with a polytetramethylene glycol ether polyol. Particularly suitable polyisocyanates for forming the prepolymer are hexamethylene diisocyanate and diphenylmethane 4,4'-diisocyanate. The prepolymer is subsequently chain-extended with a polyalkylene oxide polyether polyol. Suitable polyols for this purpose are especially polypropylene oxide polyether polyols or polypropylene oxide-polyethylene oxide ether polyols. The polyols for chain extension are preferably difunctional or trifunctional. The number-average molecular mass may, for example, be  $\geq 2000$  g/mol to  $\leq 6000$  g/mol.

In yet a further embodiment of the inventive electromechanical transducer, the polyurethane polymer is obtainable from the reaction of an isocyanate-functional polyurethane prepolymer B) with a polytetramethylene glycol ether polyol C). In this case, the polymeric THF serves to extend the prepolymer chain.

- 11 -

In this embodiment, it is preferred when a trifunctional polyisocyanurate A) is additionally present in the reaction to give the polyurethane polymer. The trifunctional polyisocyanurate is preferably a trimer of an aliphatic diisocyanate. It is more preferably an isocyanurate formed from three molecules of hexamethylene diisocyanate.

In yet another embodiment of the inventive electromechanical transducer, the polyurethane polymer is obtained from the reaction of a polyurethane prepolymer B) with a polytetramethylene glycol ether polyol C), and the polyurethane prepolymer B) is obtained from the reaction of a difunctional polyisocyanate with a polytetramethylene glycol ether polyol. In this case, the polymeric THF serves both to form the prepolymer and for the chain extension thereof.

In a further embodiment of the inventive electromechanical transducer, the proportion of polytetramethylene glycol ether units in the polyurethane polymer is  $\geq 20\%$  by weight to  $\leq 90\%$  by weight. This proportion is preferably between  $\geq 25\%$  by weight and  $\leq 80\%$  by weight, and more preferably between  $\geq 30\%$  by weight and  $\leq 50\%$  by weight.

In another embodiment of the inventive electromechanical transducer, the polyurethane polymer has a modulus of elasticity at an elongation of 50% of  $\geq 0.1$  MPa to  $\leq 10$  MPa. The modulus is determined here to DIN EN 150 672 1-1 and may also be  $\geq 0.2$  MPa to  $\leq 5$  MPa. In addition, the polyurethane polymer may have a maximum stress of  $\geq 0.2$  MPa, especially of  $\geq 0.4$  MPa to  $\leq 50$  MPa, and a maximum strain of  $\geq 250\%$ , especially of  $\geq 350\%$ . Furthermore, the inventive polymer element, within the working strain range of  $\geq 50\%$  to  $\leq 200\%$ , may have a stress of  $\geq 0.1$  MPa to  $\leq 1$  MPa, for example of  $\geq 0.15$  MPa to  $\leq 0.8$  MPa, especially of  $\geq 0.2$  MPa to  $\leq 0.3$  MPa (determination to DIN 53504).

- 12 -

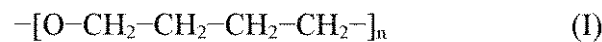
The present invention further provides a process for producing an electromechanical transducer, involving:

- 1) providing a first electrode and a second electrode;
- 2) providing a dielectric elastomer, said dielectric elastomer comprising a polyurethane polymer, and said polyurethane polymer comprising the reaction product of

A) a polyisocyanate and/or B) a polyisocyanate prepolymer

with C) a compound having at least two isocyanate-reactive groups;

wherein the polyisocyanate prepolymer B) and/or the compound C) having at least two isocyanate-reactive groups contain polytetramethylene glycol ether units of the formula (I):



where  $n \geq 25$ ; and

with a minimum value  $n_{\min}$  for the value  $n$  and a maximum value  $n_{\max}$  for the value  $n$  in the formula (I) selected such that the difference between  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$  is  $\geq 0$  to  $\leq 4$ ;

wherein the  $n$ ,  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$  values may be the same or different; and

wherein, the polyisocyanate prepolymer B) and the compound C) having at least two isocyanate-reactive groups contain no additional polytetramethylene glycol ether units other than those of the formula (I);

- 3) arranging the dielectric elastomer between the first electrode and the second electrode.

Details of the polyurethane polymer including the embodiments have already been described hereinabove in connection with the inventive device. To avoid unnecessary repetition, reference is made thereto with regard to the process.

- 13 -

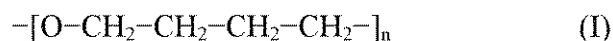
In one embodiment of the process according to the invention, the dielectric elastomer is provided by applying a reaction mixture which produces the polyurethane polymer to the first and/or second electrode. The advantage of this procedure is in particular that the hardening elastomer can build up good adhesion to the electrodes.

The reaction mixture can be applied, for example, by knife-coating, painting, pouring, spinning, spraying or extrusion.

The reaction mixture is preferably dried and/or heat treated. The drying can be effected within a temperature range from 0°C to 200°C, for example for 0.1 min to 48 h, especially for 6 h to 18 h. The heat treatment can be effected, for example, within a temperature range from 80°C to 250°C, for example for 0.1 min to 24 h.

The present invention further relates to the use of a dielectric elastomer as an actuator, sensor and/or generator in an electromechanical transducer, wherein the dielectric elastomer comprises a polyurethane polymer and the polyurethane polymer is obtained from the reaction of

A) a polyisocyanate and/or B) a polyisocyanate prepolymer with C) a compound having at least two isocyanate-reactive groups, wherein the polyisocyanate prepolymer B) and/or the compound C) having at least two isocyanate-reactive groups comprise polytetramethylene glycol ether units of the formula (I):



where  $n \geq 25$ , and with a minimum value  $n_{\min}$  for the value  $n$  and a maximum value  $n_{\max}$  for the value  $n$  in the general formula (I) selected such that the difference between  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$  is  $\geq 0$  to  $\leq 4$ , wherein the  $n$ ,  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$  values may be the same or different, and wherein the polyisocyanate prepolymer B) and

- 14 -

the compound C) having at least two isocyanate-reactive groups contain no additional polytetramethylene glycol ether units are present apart from those of the formula (I).

Details of the polyurethane polymer including the embodiments have already been described hereinabove in connection with the inventive device. To avoid unnecessary repetition, reference is made thereto with regard to the use thereof.

The inventive materials may find use in a multitude of very different applications in the electromechanical and electroacoustic sector, especially in the sector of power generation from mechanical vibrations (energy harvesting), of acoustics, of ultrasound, of medical diagnostics, of acoustic microscopy, of mechanical sensor systems, especially pressure, force and/or strain sensor systems, of robotic systems and/or of communications technology. Examples thereof are pressure sensors, electroacoustic transducers, microphones, loudspeakers, vibration transducers, light deflectors, membranes, modulators for glass fiber optics, pyroelectric detectors, capacitors and control systems and "intelligent" floors, and systems for converting water wave power, especially sea wave power, to electrical energy.

The invention further provides an electric and/or electronic device comprising an inventive electromechanical transducer.

The invention is to be illustrated further by the examples adduced below, without being restricted thereto.

- 15 -

### **EXAMPLES**

Unless characterized differently, all percentages are based on weight and all analytical measurements are based on temperatures of 23°C. NCO contents were, unless explicitly mentioned otherwise, determined volumetrically according to DIN-EN ISO 11909.

The viscosities reported were determined by means of rotational viscometry according to DIN 53019 at 23°C with a rotational viscometer from Anton Paar Germany GmbH.

The tensile tests were conducted by means of a tensile tester from Zwick, model number 1455, equipped with a load cell of overall measurement range 1 kN according to DIN 53 504 with a pulling speed of 50 mm/min. The specimens used were S2 tensile specimens. Each measurement was conducted on three specimens prepared in the same way, and the mean of the data obtained was used for assessment. The stress in [MPa] was determined at 50% elongation.

The electrical resistance was determined by means of a laboratory setup from Keithley Instruments, model No.: 6517 A and 8009, according to ASTM D 257 (a method for determining the insulation resistance of materials).

The determination of the breakdown field strength according to ASTM D 149-97a was performed with a high-voltage HypotMAX source from Associated Research Inc. and a sample holder constructed by the inventors. The sample holder contacted the homogeneously thick polymer samples with only low mechanical preload, and prevented the user from coming into contact with the voltage. In this setup, the non-prestressed polymer film was subjected to static load with rising voltage, until there was an electrical breakdown through the film. The measurement result was the voltage attained at the breakdown, based on the thickness of the polymer film in [V/ $\mu\text{m}$ ]. Five measurements were conducted per film, and the mean was reported.

- 16 -

## Substances and abbreviations used:

- DESMODUR N 3300: trifunctional isocyanurate based on hexamethylene diisocyanate (HDI trimer), NCO content  $21.8 \pm 0.3\%$  (according to DIN EN ISO 11 909), viscosity at  $23^{\circ}\text{C}$   $3000 \pm 750$  mPa·s, Bayer MaterialScience AG
- DESMODUR 44M methylene diphenyl 4,4'-diisocyanate, Bayer MaterialScience AG
- TERATHANE 2000 polytetramethylene ether glycol with  $M_n = 2000$  g/mol, INVISTA Resins & Fibers
- TERATHANE 650 polytetramethylene ether glycol with  $M_n = 650$  g/mol, INVISTA Resins & Fibers
- POLYTHF 2000 difunctional polytetraethylene glycol polyether with  $M_n = 2000$  g/mol, BASF SE
- ARCOL PPG 2000 polypropylene glycol with  $M_n = 2000$  g/mol, Bayer MaterialScience AG
- ACCLAIM 6320 trifunctional polypropylene glycol-polyethylene glycol polyether with  $M_n = 6000$  g/mol and a proportion of ethylene oxide units of 20% by weight, Bayer MaterialScience AG
- DBTDL dibutyltin dilaurate, E. Merck KGaA

- 17 -

Example 1:

Preparation of an isocyanate-difunctional polyisocyanate prepolymer

1300 g of hexamethylene 1,6-diisocyanate (HDI), 1.3 g of benzoyl chloride and 1.3 g of methyl para-toluene sulphonate were initially charged in a 4 liter four-neck flask while stirring. Within 3 hours, 1456 g of ARCOL PPG 2000 were added at 80°C and the mixture was stirred at the same temperature for a further 1 hour. Subsequently, thin-film distillation at 130°C and 0.1 torr distilled off the excess HDI. In the receiver flask was 1 g of chloropropionic acid. The resulting NCO prepolymer had an NCO content of 3.23% and a viscosity of 1650 mPas (25°C).

Example 2:

Preparation of an isocyanate-difunctional polyisocyanate prepolymer

1300 g of hexamethylene 1,6-diisocyanate (HDI) and 0.27 g of dibutyl phosphate were initially charged in a 4 liter four-neck flask while stirring. Within 3 hours, 1456 g of a difunctional polypropylene glycol polyether with a number-average molecular weight of 2000 g/mol were added at 80°C, and the mixture was stirred at the same temperature for a further 1 hour. Subsequently, thin-film distillation at 130°C and 0.1 torr distilled off the excess HDI. The resulting NCO prepolymer had an NCO content of 3.27% and a viscosity of 1680 mPas (25°C).

Example 3:

Preparation of an isocyanate-difunctional polyisocyanate prepolymer

1300 g of hexamethylene 1,6-diisocyanate (HDI) and 1.3 g of benzoyl chloride were initially charged in a 4 liter four-neck flask while stirring. Within 3 hours, 1456 g of a difunctional polypropylene glycol polyether with a number-average molecular weight of 2000 g/mol were added at 80°C, and the mixture was stirred at the same temperature for a further 1 hour. Subsequently, thin-film distillation at 130°C and 0.1 torr distilled off the excess HDI. The resulting NCO prepolymer had an NCO content of 3.27% and a viscosity of 1500 mPas (25°C).

- 18 -

Example 4: Preparation of an isocyanate-tetrafunctional polyisocyanate prepolymer

1000 g of hexamethylene 1,6-diisocyanate (HDI) and 0.15 g of zirconium octoate were initially charged in a 4 liter four-neck flask while stirring. Then 1000 g of POLYTHF 2000 were added at 80°C and the mixture was stirred at 115°C for 5 hours, in the course of which 0.15 g of zirconium octoate were added three times at intervals of 1 hour. After the time had elapsed, 0.5 g of dibutyl phosphate was added. Subsequently, thin-film distillation at 130°C and 0.1 torr distilled off the excess HDI. The resulting NCO prepolymer had an NCO content of 6.18% and a viscosity of 25 700 mPas (25°C).

Example 5:

Preparation of an isocyanate-trifunctional polyisocyanate prepolymer

To prepare the prepolymer, 7.15 kg of DESMODUR 44M were initially charged in a stirred vessel at a temperature of 50°C, and 45.85 kg of a trifunctional polypropylene glycol-polyethylene glycol polyether with a number-average molecular weight of 6000 g/mol and a proportion of ethylene oxide units of 0% by weight (at room temperature) were added within 15 min. Optionally, the polyether can also be initially charged at 50°C and then the isocyanate likewise heated to 50°C can be added. Thereafter, the mixture was heated to 100°C for reaction and kept at this temperature for a further 7 hours. After cooling, a product was obtained with an NCO content of  $2.70 \pm 0.1\%$  and a viscosity of  $4200 \pm 600$  mPas (70°C).

Comparative Example C-1:

Preparation of a polymer for noninventive use

The raw materials used were not degassed separately. 8 g of prepolymer from Example 1 were mixed with 2 g of DESMODUR N3300 in a SPEEDMIXER at 3000 rpm for a duration of 1 min, and the mixture was mixed with 16.3 g of ARCOL PPG 2000 and with 0.016 g of DBTDL in a polypropylene beaker in the SPEEDMIXER, likewise at 3000 revolutions per minute for a duration of 1 minute.

- 19 -

The still-liquid reaction mixture was used to knife-coat films of wet film thickness 1 mm onto glass plates by hand. All films were dried after production at 80°C in a drying cabinet overnight, and then heat treated at 120°C for a further 5 min. After the heat treatment, the films were removable easily from the glass plate by hand.

#### Comparative Example C-2:

Preparation of a polymer for noninventive use

The raw materials used were not degassed separately. 8 g of prepolymer from Example 3 were mixed with 2 g of DESMODUR N3300 in a SPEEDMIXER at 3000 rpm for a duration of 1 min, and the mixture was mixed with 16.1 g of ARCOL PPG 2000 and with 0.016 g of DBTDL in a polypropylene beaker in the SPEEDMIXER, likewise at 3000 revolutions per minute for a duration of 1 minute. The still-liquid reaction mixture was used to knife-coat films of wet film thickness 1 mm onto glass plates by hand. All films were dried after production at 80°C in a drying cabinet overnight, and then heat treated at 120°C for a further 5 min. After the heat treatment, the films were removable easily from the glass plate by hand.

#### Comparative Example C-3:

Preparation of a polymer for noninventive use

The raw materials used were not degassed separately. 7.82 g of DESMODUR N3300 were mixed with 39.88 g of ARCOL PPG 2000 and with 0.12 g of DBTDL in a polypropylene beaker in a SPEEDMIXER at 3000 revolutions per minute for a duration of 1 minute. The still-liquid reaction mixture was used to knife-coat films of wet film thickness 1 mm onto glass plates by hand. All films were dried after production at 80°C in a drying cabinet overnight, and then heat treated at 120°C for a further 5 min. After the heat treatment, the films were removable easily from the glass plate by hand.

- 20 -

Comparative Example C-4:

Preparation of a polymer for noninventive use

All liquid raw materials were carefully degassed under argon in a three-stage process. 10 g of TERATHANE 650 were weighed into a 60 ml disposable mixing vessel. Subsequently, 0.005 g of dibutyltin dilaurate and 6.06 g of DESMODUR N3300 were weighed in and mixed in a SPEEDMIXER at 3000 revolutions per minute for 1 min. The reaction product was poured onto a glass plate and drawn out to a homogeneous film with a doctor blade of wet film thickness 1 mm. The film was subsequently heat treated at 80°C for 16 h.

Inventive Example I-1:

Preparation of a polymer for inventive use

The raw materials used were not degassed separately. 8.65 g of a prepolymer from Example 4 and 25.0 g of ACCLAIM 6320 were mixed with an amount of 0.075 g of DBTDL in a polypropylene beaker in a SPEEDMIXER at 3000 revolutions per minute for a duration of 1 minute. The still-liquid reaction mixture was used to knife-coat films of wet film thickness 1 mm onto glass plates by hand. All films were dried after production at 80°C in a drying cabinet overnight, and then heat treated at 120°C for a further 5 min. After the heat treatment, the films were removable easily from the glass plate by hand.

Inventive Example I-2:

Preparation of a polymer for inventive use

The raw materials used were not degassed separately. 5.0 g of DESMODUR N 3300 and 20.0 g of the prepolymer from Example 2 were weighed into a polypropylene beaker and mixed with one another in a SPEEDMIXER at 3000 revolutions per minute for 1 minute. This mixture was then mixed with 38.54 g of TERATHANE 2000 with an amount of 0.01 g of DBTDL in a polypropylene beaker in a SPEEDMIXER at 3000 revolutions per minute for a duration of 1 minute. The still-liquid reaction mixture was used to knife-coat films of wet film

- 21 -

thickness 1 mm onto glass plates by hand. All films were dried after production at 80°C in a drying cabinet overnight, and then heat treated at 120°C for a further 5 min. After the heat treatment, the films were removable easily from the glass plate by hand.

Inventive Example I-3:

Preparation of a polymer for inventive use

The raw materials used were not degassed separately. 19.94 g of the prepolymer from Example 4 and 30.0 g of TERATHANE 2000 were mixed with an amount of 0.03 g of DBTDL in a polypropylene beaker in a SPEEDMIXER at 3000 revolutions per minute for a duration of 1 minute. The still-liquid reaction mixture was used to knife-coat films of wet film thickness 1 mm onto glass plates by hand. All films were dried after production at 80°C in a drying cabinet overnight, and then heat treated at 120°C for a further 5 min. After the heat treatment, the films were removable easily from the glass plate by hand.

Inventive Example I-4:

Preparation of a polymer for inventive use

The raw materials used were not degassed separately. 14.27 g of the prepolymer from Example 4 and 30.0 g of TERATHANE 2900 were mixed with an amount of 0.03 g of DBTDL in a polypropylene beaker in a SPEEDMIXER at 3000 revolutions per minute for a duration of 1 minute. The still-liquid reaction mixture was used to knife-coat films of wet film thickness 1 mm onto glass plates by hand. All films were dried after production at 80°C in a drying cabinet overnight, and then heat treated at 120°C for a further 5 min. After the heat treatment, the films were removable easily from the glass plate by hand.

- 22 -

Inventive Example I-5:

Preparation of a polymer for inventive use

The raw materials used were not degassed separately. 1.96 g of DESMODUR N3300 were mixed with 10.0 g of TERATHANE 2000 and an amount of 0.005 g of DBTDL in a polypropylene beaker in a SPEEDMIXER at 3000 revolutions per minute for a duration of 1 minute. The still-liquid reaction mixture was used to knife-coat films of wet film thickness 1 mm onto glass plates by hand. All films were dried after production at 80°C in a drying cabinet overnight, and then heat treated at 120°C for a further 5 min. After the heat treatment, the films were removable easily from the glass plate by hand.

Inventive Example I-6:

Preparation of a polymer for inventive use

The raw materials used were not degassed separately. 6.7 g of DESMODUR N3300 were mixed with 50.0 g of TERATHANE 2900 and an amount of 0.05 g of DBTDL in a polypropylene beaker in a SPEEDMIXER at 3000 revolutions per minute for a duration of 1 minute. The still-liquid reaction mixture was used to knife-coat films of wet film thickness 1 mm onto glass plates by hand. All films were dried after production at 80°C in a drying cabinet overnight, and then heat treated at 120°C for a further 5 min. After the heat treatment, the films were removable easily from the glass plate by hand.

Inventive Example I-7:

Preparation of a polymer for inventive use

The raw materials used were not degassed separately. 55.2 g of the prepolymer from Example 5 and 33.3 g of TERATHANE 2000 were mixed with an amount of 0.00083 g of DBTDL in a polypropylene beaker in a SPEEDMIXER at 3000 revolutions per minute for a duration of 1 minute. The still-liquid reaction mixture was used to knife-coat films of wet film thickness 1 mm onto glass plates by hand. All films were dried after production at 80°C in a drying cabinet overnight, and

- 23 -

then heat treated at 120°C for a further 5 min. After the heat treatment, the films were removable easily from the glass plate by hand.

The electrical resistance and the breakdown field strength of the samples were determined. The results for the noninventive examples and the examples for inventive polymer elements are shown in Table 1 below. Numerical values of the volume resistivities are reported in exponential notation. For instance, the numerical value for Example C-1 means a volume resistivity of  $2.915 \cdot 10^{10}$  ohm cm. In addition, the table shows the moduli of elasticity of the polymers at 50% elongation according to DIN EN 150 672 1-1.

<b>Example</b>	<b>Volume resistivity [ohm cm]</b>	<b>Breakdown field strength [V/μm]</b>	<b>Modulus of elasticity [MPa]</b>
C-1	2.915E+10	25.9	0.33
C-2	1.514E+10	17.5	0.11
C-3	2.254E+10	18.0	0.24
C-4	2.33E+11	11	*
I-1	7.46E+10	32.0	0.60
I-2	2.15E+11	45.8	0.95
I-3	5.256E+12	57.0	1.84
I-4	3.216E+12	55.4	1.66
I-5	1.002E+11	26.1	1.89
I-6	3.318E+12	64.0	1.77
I-7	1.36E+12	101.0	1.05

\*: The sample tears at only 44% elongation.

It was found in the tests that the inventive polymer elements as films give significant advantages over the state of the art. Particular emphasis should be given to Comparative Example C-4, in which a higher volume resistivity than in Examples C-1, C-2 and C-3 with a short chain length of the polymeric THF, but only a comparatively low breakdown field strength was achieved.

What is particularly advantageous about use of the inventive films is the combination of very high electrical resistance and high breakthrough field strength. These inventive polymer elements can advantageously achieve particularly favorable efficiencies of the electromechanical transducers produced therewith.

- 24 -

Although the invention has been described in detail in the foregoing for the purpose of illustration, it is to be understood that such detail is solely for that purpose and that variations can be made therein by those skilled in the art without departing from the spirit and scope of the invention except as it may be limited by the claims.

- 25 -

**WHAT IS CLAIMED IS:**

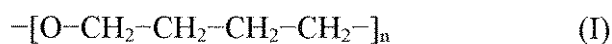
1. An electromechanical transducer comprising a dielectric elastomer with contacts by a first electrode and a second electrode, said dielectric elastomer comprising a polyurethane polymer,

comprising the reaction product of:

A) a polyisocyanate and/or B) a polyisocyanate prepolymer

with C) a compound having at least two isocyanate-reactive groups;

wherein the polyisocyanate prepolymer B) and/or the compound C) having at least two isocyanate-reactive groups comprise polytetramethylene glycol ether units of the formula (I):



where  $n \geq 25$ ; and

with a minimum value  $n_{\min}$  for the value  $n$  and a maximum value  $n_{\max}$  for the value  $n$  in the formula (I) selected such that the difference between  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$  is  $\geq 0$  to  $\leq 4$ ;

wherein the  $n$ ,  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$  values may be the same or different; and

wherein the polyisocyanate prepolymer B) and the compound C) having at least two isocyanate-reactive groups contain no additional polytetramethylene glycol ether units other than those of the formula (I).

2. The electromechanical transducer according to Claim 1, wherein  $n$  in the formula (I) is  $\leq 29$ .

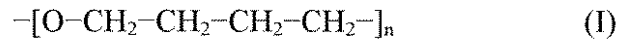
3. The electromechanical transducer according to Claim 1, wherein the polyurethane polymer comprises the reaction product of a trifunctional polyisocyanurate A) with a polytetramethylene glycol ether polyol C).

- 26 -

4. The electromechanical transducer according to Claim 1, wherein the polyurethane polymer comprises the reaction product of a polyurethane prepolymer B) with a polyalkylene oxide polyether polyol C), and wherein the polyurethane prepolymer B) comprises the reaction product of a difunctional polyisocyanate with a polytetramethylene glycol ether polyol.
5. The electromechanical transducer according to Claim 1, wherein the polyurethane polymer comprises the reaction product of an isocyanate-functional polyurethane prepolymer B) with a polytetramethylene glycol ether polyol C).
6. The electromechanical transducer according to Claim 5, further including a trifunctional polyisocyanurate A).
7. The electromechanical transducer according to Claim 1, wherein the polyurethane polymer comprises the reaction product of a polyurethane prepolymer B) with a polytetramethylene glycol ether polyol C), and wherein the polyurethane prepolymer comprises the reaction product of a difunctional polyisocyanate with a polytetramethylene glycol ether polyol.
8. The electromechanical transducer according to Claim 1, wherein the proportion of polytetramethylene glycol ether units in the polyurethane polymer is  $\geq 20\%$  to  $\leq 90\%$  by weight.
9. The electromechanical transducer according to Claim 1, wherein the polyurethane polymer has a modulus of elasticity at an elongation of 50% of  $\geq 0.1$  MPa to  $\leq 10$  MPa.
10. A process for producing an electromechanical transducer, comprising:
  - 1) providing a first electrode and a second electrode;
  - 2) providing a dielectric elastomer, said dielectric elastomer comprising a polyurethane polymer comprising the reaction product of  
A) a polyisocyanate and/or B) a polyisocyanate prepolymer  
with C) a compound having at least two isocyanate-reactive groups;

- 27 -

wherein the polyisocyanate prepolymer B) and/or the compound C) having at least two isocyanate-reactive groups contain polytetramethylene glycol ether units of the formula (I):



where  $n \geq 25$ ; and

with a minimum value  $n_{\min}$  for the value  $n$  and a maximum value  $n_{\max}$  for the value  $n$  in the formula (I) selected such that the difference between  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$  is  $\geq 0$  to  $\leq 4$ ;

wherein the  $n$ ,  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$  values may be the same or different; and

wherein the polyisocyanate prepolymer B) and the compound C) having at least two isocyanate-reactive groups contain no additional polytetramethylene glycol ether units other than those of the formula (I);

- 3) arranging the dielectric elastomer between the first electrode and the second electrode.

11. The process according to Claim 10, wherein the dielectric elastomer is provided by applying a reaction mixture which leads to the polyurethane polymer to the first and/or second electrode.

12. One of an actuator, sensor and generator comprising the electromechanical transducer according to Claim 1.

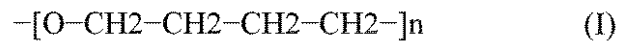
13. An electric and/or electronic device including the electromechanical transducer according to Claim 1.

-28-

**ELECTROMECHANICAL TRANSDUCER COMPRISING A  
POLYURETHANE POLYMER WITH POLYTETRAMETHYLENE  
GLYCOL ETHER UNITS**

**ABSTRACT OF THE DISCLOSURE**

The present invention provides an electromechanical transducer comprising a dielectric elastomer with contact by a first electrode and a second electrode, said dielectric elastomer comprising a polyurethane polymer comprising the reaction product of A) a polyisocyanate and/or B) a polyisocyanate prepolymer with C) a compound having at least two isocyanate-reactive groups wherein the polyisocyanate prepolymer B) and/or the compound C) having at least two isocyanate-reactive groups comprise polytetramethylene glycol ether units of the formula (I):



where  $n \geq 25$ ; and with a minimum value  $n_{\min}$  for the value  $n$  and a maximum value  $n_{\max}$  for the value  $n$  in the formula (I) selected such that the difference between  $n_{\max}$  and  $n_{\min}$  is  $\geq 0$  to  $\leq 4$ . The present invention further provides a process for producing such an electromechanical transducer, and to an electric and/or electronic device including the inventive electromechanical transducer.