

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-505995

(P2010-505995A)

(43) 公表日 平成22年2月25日 (2010.2.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 214/18 (2006.01)	CO8F 214/18	4 J 0 0 2
CO8L 27/12 (2006.01)	CO8L 27/12	4 J 1 0 0

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2009-531368 (P2009-531368)
 (86) (22) 出願日 平成18年10月31日 (2006.10.31)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年6月1日 (2009.6.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/042473
 (87) 国際公開番号 W02008/041998
 (87) 国際公開日 平成20年4月10日 (2008.4.10)
 (31) 優先権主張番号 11/541, 781
 (32) 優先日 平成18年10月3日 (2006.10.3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

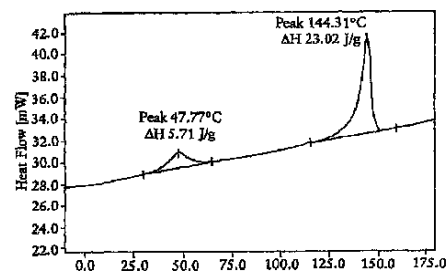
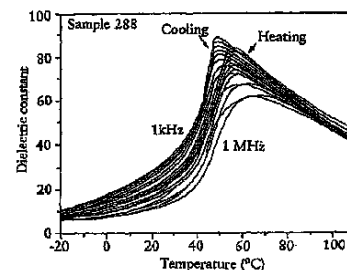
(71) 出願人 500430110
 ザ・ペン・ステート・リサーチ・ファウン
 デーション
 アメリカ合衆国ペンシルベニア州、オールド
 メイン ユニバーシティ パーク 304

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 良好な電気特性および良好な化学的反応性を有する鎖末端官能基化フルオロポリマー

(57) 【要約】

良好な化学的反応性、高い破壊電界 ($E > 100 \text{ MV/m}$) および高い誘電定数 (即ち、 > 10) を呈する鎖末端官能基化フルオロポリマーを開示する。これらのポリマーは、官能性開始剤により1つ以上の付加的なモノマーとともにビニリデンジフルオリドを含めた様々なフルオロモノマーから調製することができる。これらのポリマーを他の誘電性材料と組み合わせて一様な組成および形態を有する複合材料を形成することができる。

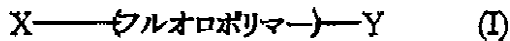
Silane-terminated VDF/TrFE/CDFE Terpolymers
62/34/4

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) :

【化 1】



〔式中、「フルオロポリマー」は、ビニリジンフルオリド (VDF) と、1つのフルオロモノマー、複数のフルオロモノマーの混合物、ならびに1つ以上の非フルオロモノマーおよび1つ以上の炭化水素モノマーの混合物からなる群から選択される第2のモノマーとの重合生成物を表し、ここで、第2のモノマーは2個～15個の炭素原子を有しており；XおよびYは、XまたはYのうちの少なくとも1つが官能性末端基であることを条件として、独立して、同一または異なる末端基である〕を有する鎖末端官能基化フルオロポリマーであって、100MV/mより大きな破壊電界および20～100のいずれかの温度で測定したときに少なくとも10の誘電定数を有している、鎖末端官能基化フルオロポリマー。

10

【請求項 2】

「フルオロポリマー」が、約1,000グラム/モル～約1,000,000グラム/モルの平均分子量を有している、請求項1に記載の鎖末端官能基化フルオロポリマー。

【請求項 3】

フルオロモノマーが、ビニルフルオリド (VF)、トリフルオロエチレン (TrFE)、テトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロペン (HFP)、1-クロロ-1-フルオロ-エチレン (1,1-CFE)、1-クロロ-2-フルオロ-エチレン (1,2-CFE)、1-クロロ-2,2-ジフルオロエチレン (CDFE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、トリフルオロビニルモノマー、1,1,2-トリフルオロブテン-4-プロモ-1-ブテン、1,1,2-トリフルオロブテン-4-シラン-1-ブテン、ペルフルオロアルキルビニルエーテル、ペルフルオロメチルビニルエーテル (PMVE)、ペルフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE)、ペルフルオロアクリラート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリラートおよび2-(ペルフルオロヘキシル)エチルアクリラートからなる群から選択される、請求項1に記載の鎖末端官能基化フルオロポリマー。

20

30

【請求項 4】

「フルオロポリマー」が、約50モル%～約95モル%のビニリデンフルオリド (VDF) と約5モル%～約50モル%の第2のモノマーとの共重合生成物である、請求項1に記載の鎖末端官能基化フルオロポリマー。

【請求項 5】

「フルオロポリマー」が、約50モル%～約95モル%のビニリデンフルオリド (VDF)、約5モル%～約40モル%のトリフルオロエチレン (TrFE)、および約1モル%～約20モル%の少なくとも1つのターモノマーの三元共重合生成物である、請求項1に記載の鎖末端官能基化フルオロポリマー。

【請求項 6】

ターモノマーが、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、1-クロロ-1-フルオロ-エチレン (1,1-CFE)、1-クロロ-2-フルオロ-エチレン (1,2-CFE)、1-クロロ-2,2-ジフルオロエチレン (CDFE)、ヘキサフルオロプロペン (HFP)、トリフルオロビニル官能性モノマー、1,1,2-トリフルオロブテン-4-プロモ-1-ブテンおよび1,1,2-トリフルオロブテン-4-シラン-1-ブテン、ペルフルオロアルキルビニルエーテル、ペルフルオロメチルビニルエーテル (PMVE)、ペルフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE)、ペルフルオロアクリラートおよびメタクリラート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリラート、2-(ペルフルオロヘキシル)エチルアクリラート、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項5に記載の鎖末端官能基化フルオロポリマー。

40

50

【請求項 7】

「フルオロポリマー」が、約 50 モル%～約 95 モル%のビニリデンフルオリド (VDF)、約 5 モル%～約 40 モル%のテトラフルオロエチレン (TFE)、および約 1 モル%～約 20 モル%の少なくとも 1 つのターモノマーの三元共重合生成物である、請求項 1 に記載の鎖末端官能基化フルオロポリマー。

【請求項 8】

ターモノマーが、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、1-クロロ-1-フルオロエチレン (1, 1-CTFE)、1-クロロ-2-フルオロエチレン (1, 2-CTFE)、1-クロロ-2, 2-ジフルオロエチレン (CDFE)、ヘキサフルオロプロペン (HFP)、トリフルオロビニル官能性モノマー、1, 1, 2-トリフルオロブテン-4-プロモ-1-ブテンおよび 1, 1, 2-トリフルオロブテン-4-シラン-1-ブテン、ペルフルオロアルキルビニルエーテル、ペルフルオロメチルビニルエーテル (PMVE)、ペルフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE)、ペルフルオロアクリラートおよびメタクリラート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリラート、2-(ペルフルオロヘキシル)エチルアクリラート、およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 7 に記載の鎖末端官能基化フルオロポリマー。

【請求項 9】

X および Y の両方がともに官能性末端基である、請求項 1 に記載の鎖末端官能基化フルオロポリマー。

【請求項 10】

官能性末端基が、 $Si(R)_n(OH)_{3-n}$ 、 $Si(R)_n(OR)_{3-n}$ 、OH、COOH、COOR、無水物、アンモニウム、イミダゾリウム、スルホニウム、ホスホニウムイオンからなる群から選択され、ここで、n は 0～2 であり、R は C_1-C_6 アルキル基である、請求項 1 に記載の鎖末端官能基化フルオロポリマー。

【請求項 11】

「フルオロポリマー」が、VDF と、第 2 のモノマーとしての TrFE、CTFE 及び/又は HFP のうちの 1 つ以上との重合生成物を表す、請求項 1 に記載の鎖末端官能基化フルオロポリマー。

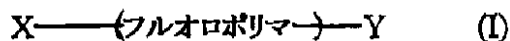
【請求項 12】

誘電定数が、約 20～約 25 のある温度で測定したときに、少なくとも 10 である、請求項 1 に記載の鎖末端官能基化フルオロポリマー。

【請求項 13】

以下の構造式 (I) :

【化 2】



[式中、「フルオロポリマー」は、ビニリジンフルオリド (VDF) と、1 つのフルオロモノマー、複数のフルオロモノマーの混合物、ならびに 1 つ以上のフルオロモノマーおよび 1 つ以上の炭化水素モノマーの混合物からなる群から選択される第 2 のモノマーとの重合生成物であり、ここで、第 2 のモノマーは 2 個～15 個の炭素原子を有しており；X および Y は、独立して、同一または異なる官能性末端基である] を有する鎖末端官能基化フルオロポリマーであって、200 MV/m より大きな破壊電界および 20～100 のいずれかの温度で測定したときに少なくとも 15 の誘電定数を有している、鎖末端官能基化フルオロポリマー。

【請求項 14】

鎖末端官能基化フルオロポリマーが、200 MV/m より大きな破壊電界および少なくとも 20 の誘電定数を有している、請求項 13 に記載の鎖末端官能基化フルオロポリマー。

【請求項 15】

請求項 1 に記載の鎖末端官能基化フルオロポリマーを含む複合材料。

【請求項 16】

(a) 請求項 1 に記載の鎖末端官能基化フルオロポリマーと (b) 少なくとも 50 の誘電定数を有する第 2 の誘電性材料とのブレンドを含む、請求項 15 に記載の複合材料。

【請求項 17】

重量で約 60 部～約 99 部の請求項 1 に記載の官能性フルオロポリマーおよび重量で 1 部～40 部の第 2 の誘電性材料を含む、請求項 16 に記載の複合材料。

【請求項 18】

第 2 の誘電性材料が、圧電性材料、金属酸化物、BTO、PZT および銅フタロシアニン (CuCy) からなる群から選択される、請求項 16 に記載の複合材料。

【請求項 19】

前記ニート (neat) (未官能基化) フルオロポリマーが、鎖末端官能基を持っていない点を除いて、鎖末端官能基化フルオロポリマー (I) と同様な構造を有するポリマーであって、ニートフルオロポリマーは、鎖末端官能基化フルオロポリマー (I) と混和性であり、複合材料における希釈剤として機能する、請求項 15 に記載の複合材料。

【請求項 20】

請求項 13 に記載の鎖末端官能基化フルオロポリマーを含む複合材料。

【請求項 21】

請求項 1 に記載の鎖末端官能基化フルオロポリマーを調製するための方法であって、
1 つ以上の官能基を有するオルガノボラン開始剤を、VDF と第 2 のモノマーとを重合させて式 (I) を有する鎖末端官能基化フルオロポリマーを形成することができる条件下において、酸素、ならびに VDF および第 2 のモノマーと組み合わせる工程
を含む、鎖末端官能基化フルオロポリマーの調製方法。

【請求項 22】

更に、請求項 21 の組み合わせに分岐剤を加えて多重アームポリマーを形成する工程を含む、請求項 21 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

この出願は、「Ferroelectric Polymers With Giant Electrostriction: Based On Semicrystalline Terpolymers Containing Vinylidene Difluoride, Trifluoroethylene and Third Monomer」と題する米国特許第 6,355,749 号、「A New Process of Preparing Functional Fluoropolymers」と題する米国特許第 6,911,509 号、および 2004 年 2 月 17 日に提出された米国特許出願第 10/778,112 号に関係した主題を含んでいるものと考えられ、これらの各特許文献はこれをもって参照により本明細書に組み入れられる。

【0002】

開示の分野

本発明は、良好な化学的反応性、例えば架橋反応および複合材料の調製などでの良好な化学的反応性、高い破壊電界 $E > 100 \text{ MV/m}$ (メガボルト・パー・メートル)、高い誘電定数 (> 10)、および高いエネルギー密度を呈することができる鎖末端官能基化フルオロポリマーに関係する。より詳細には、本発明は、官能性開始剤によって調製することができる、ビニリデンジフルオリド (VDF) と 1 つ以上の付加的なモノマー、例えばトリフルオロエチレン (TrFE)、テトラフルオロエチレン (TFE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、クロロジフルオロエチレン (CDFE)、クロロフルオロエチレン (CFE)、ヘキサフルオロプロペン (HFP) などとから製造されるフルオロポリマーに関係する。結果として得られる鎖末端官能基化フルオロポリマーは、有利なことに、高い誘電特性および強誘電特性、ならびに良好な化学的反応性を有することがで

10

20

30

40

50

きる。

【背景技術】

【0003】

開示の背景

高い誘電定数を呈し、外部電場により大きな電気変位又は/及び機械的作動を発生するポリマーは、大いに注目を集めており、キャパシタ、トランスデューサ、アクチュエータおよびセンサとして使用されている。現在、高誘電性材料および強誘電性材料でのほとんどの商業的な適用は、それらが多くの欠点、例えば低いひずみレベル、脆性、重量が重いこと、および高い加工温度などの欠点を呈するという事実にもかかわらず、圧電性セラミックスおよび磁気ひずみ材料をベースとしている。その上、これらの材料は、生産するパーツが複雑な形状を有しているときには、加工の困難性を呈する。これとは対照的に、強誘電性ポリマーは、多くの望ましい特性、例えば可撓性、軽量性、高い機械的強度、大きな面積のフィルムに容易に加工され得る能力、および様々な構造に容易に成形され得る能力などの特性を呈する。セラミック材料に優るこれらの利点にもかかわらず、ほとんどのポリマーは、誘電定数に関して低い電界感度、電気変位、圧電係数、電気機械結合係数および場誘起ひずみといった欠点を抱えており、これらの欠点がそのようなポリマーの適用を制限している。

10

【0004】

これまでの10年間、高誘電性および強誘電性ポリマーにかかわるほとんどの研究活動は、フルオロポリマー、特に半結晶性のVDF/TrFEコポリマーに焦点を当ててきた。多くの研究努力が、強誘電-常誘電(Curie)相転移に対するエネルギー障壁を低減し、環境温度において大きくて迅速な電気誘導型の機械的(圧電)応答を発生させるという一般的な目標に向けてささげられてきた。VDF/TrFEコポリマー(120において分極された延伸フィルム)は比較的高い圧電定数を呈する(Kogaら、J. Appl. Phys.、59、2142、1986)が、電場に対するそれらの双極子の応答は環境温度では非常に遅く、そのコポリマーの分極ヒステリシスループ(極性対電場)は非常に大きい。55モル%のVDFと45モル%のTrFEとからなるVDF/TrFEコポリマーは、VDF/TrFEファミリーにおけるこれらのコポリマーのうちで最も狭い分極ヒステリシスループおよび最も低いCurie温度を呈する(Higashiharaら、Ferroelectrics、32、85、1981)が、尚も有意に広いヒステリシスループを呈する。

20

30

【0005】

結晶構造と電気特性とのこのつながりがきっかけとなり、多くの研究者は、非平衡状態を創出することによりこのコポリマーの形態を変えようとする努力を払うこととなった；結果として、数多くのそのような努力は、幾分改善された電氣的応答を呈する強誘電性ポリマーをもたらした。そのような試みは、例えば、強誘電性ポリマーに機械的な変形を受けさせること(Tashiroら、Macromolecules、21、2463、1988、および23、2802、1990)や、電子放射(Daudinら、J. Appl. Phys.、62、994、1987；Zhangら、米国特許第6,423,412号)、一軸延伸(Furukawaraら、Japanese Journal of Applied Physics、29、675、1990)、高圧下における結晶化(Yukiら、Jpn. J. Appl. Phys.、37、5372、1998)、および高電場の下における結晶化(Ikedaら、Jpn. J. Appl. Phys.、311112、1992)を含んだ。

40

【0006】

Chungら(米国特許第6,355,749号、Ferroelectrics Letters 28、135、2001)は、少量(<10モル%)のバルキーなターモノマー単位、例えばクロロトリフルオロエチレン(CTFE)単位などを一様な分子構造を有するコポリマーに導入することにより、VDF/TrFEコポリマーの結晶性ドメインを変化させ、リラクサ強誘電挙動を創出するための代替的な方法を示した。結果として

50

得られたそれらのターポリマーは完全に溶解および溶融加工可能であり、環境温度付近においてCurie（極性-非極性結晶相）転移を有する一様なナノ結晶性ドメインを持った望ましいフィルム形態を形成する。また、そのターポリマーの分極ヒステリシスループも非常に狭くなった。従って、これらのターポリマーは、環境温度における非常に高い誘電定数（ >70 ）、ならびに外部電場により誘起される迅速で高い電気-機械応答（ $>5\%$ ）を呈する。

【0007】

ターポリマーの進展が動機となり、何人かの研究者が、それらの材料の誘電特性を更に増強させることを目的として、特に以下2つの領域、即ち、（a）大きな電気機械応答で必要となる電圧がもっと低くて済むように、誘電定数を高めること、および（b）装置設計における懸念事項である、特に長期使用での、相転移中における誘電損失を低減させることの領域において、ターポリマー複合材料について詳しく調べた（Nature 419、284、2002；J. Appl. Polym. Sci. 82、70、2001）。これらの複合材料の調製は、そのターポリマーと銅フタロシアニン（CuCy）有機分子を含む幾種類かの高誘電性材料との単純な混ぜ合わせにより着手された（J. Appl. Polym. Sci. 82、70、2001、Nature 419、284、2002、Macromolecules 38、2247、2005）。しかし、結果として、フルオロポリマーの低い表面エネルギーおよび不粘着（non-stick）特性が、フルオロポリマーと高誘電性材料との間での不適合なブレンドをもたらす。この不適合性は、多くの電氣的用途にとって不可欠である良好な機械的特性を備えた一様な複合フィルム（ $>40\mu\text{m}$ もの厚み）を調製する上での重大な障害である。全体的に見て、この段階では高性能の誘電性材料を調製することはまだ実現し難い。

【0008】

一般的に、フルオロポリマーを調製する方法は、回分反応器を用いた、水溶液中におけるフリーラジカル乳化重合法および懸濁重合法によるものであった（F. J. Honnra、米国特許第3,053,818号；J. E. Dohanyら、米国特許第3,790,540号；T. Sakagamiら、米国特許第4,554,335号；J. Sakora、米国特許第4,577,005号；H. Inukaiら、米国特許第5,087,679号；H. Freimuthら、Polymer、37、831、1996）。不均一反応条件の組み合わせ、水中におけるそれらのモノマーの限られたガス拡散、コモノマー反応性比における有意な相違、および回分反応における高いモノマー変換率は、必然的に、広い組成分布および不均一な結晶性ドメインを有するコポリマーおよびターポリマーをもたらす。これに加え、乳化重合法および懸濁重合法の後に、最終生成物の結果的な誘電特性にとって不利な、それぞれ、乳化剤および懸濁化剤（特に極性基を含有した乳化剤および懸濁化剤）を完全に排除することも難しい。

【0009】

また、Chung（Macromolecules 35、7678、2002；39、5187、2006；および39、4268、2006）は、狭い組成および分子量分布を有するコポリマーおよびターポリマーを形成するコントロールラジカル開始剤、例えばオルガノボラン/酸素付加化合物などを用いた、環境温度における溶液重合法またはバルク重合法にかかわる方法も開示している。この低い温度での比較的ゆっくりとした重合法は、フルオロモノマーのバルク重合に通常付随する安全性に関する懸念も最小限にする。この均一重合は、乳化剤または懸濁化剤を必要とすることなく、狭い分子量および組成分布ならびに高い純度を有するコポリマーおよびターポリマーを調製してきた。幾種類かのコントロールオルガノボラン/酸素ラジカル開始剤が発見され、これらのラジカル開始剤は、リビングラジカル重合特性を呈し、ポリマーの分子量とモノマー変換率との間に直線関係を有していて、逐次的なモノマーの付加によりブロックコポリマーを生成する（Chungら、J. Am. Chem. Soc.、118、705、1996）。

【0010】

高い誘電定数を有する特定のフルオロポリマーを調製するための方法は公知である（例

10

20

30

40

50

えば、米国特許第 6,355,749 号を参照のこと)が、良好な化学的反応性をもたらすことができる反応性官能基と結合した、高い誘電定数を有する特定のフルオロポリマーはまだ認識されていないものと確信される。この相互作用性は多くの有利な特徴を備えたフルオロポリマーをもたらし、そのような有利な特徴は、それらの誘電特性および強誘電特性を更に増強させるための一様な形態を持った高誘電性の有機/無機材料の取り込み、高い機械的強度を呈する 3-D ネットワークを形成する能力、極めて高い外部電場の下での高い破壊電圧、ならびに電極への良好な付着を含む。

【0011】

鎖末端官能基化フルオロポリマーを調製するための化学は限られている。鎖末端構造をコントロールする幾つかの例は、3M Company の Rice および Sandberg により報じられた官能性開始剤の使用を含む(米国特許第 3,461,155 号を参照のこと)。彼らは、ジエステルペルオキシド開始剤を用いることによる 2 つのエステル末端基を含有した低分子量 VDF/HFP エラストマーの調製について報告した。結果として生じるテレケリック VDF/HFP エラストマーの平均官能価については報じられなかった。しかし、そのような技法は、典型的には、停止工程において多くの副反応を伴うという事実のため、フリーラジカル重合を用いることによるテレケリック構造の調製には幾分かの困難が存在すると考えるのが論理的である。また、最近、Saint-Loupら(Macromolecules、35、1542、2002)も、開始剤として過酸化水素を用いることにより 2 つの対立するヒドロキシ末端基を含有した鎖末端官能基化 VDF/HFP エラストマーを調製しようと試みた。過酸化水素開始剤を用いることによる幾つかの利点は、コスト、高い反応性、およびヒドロキシ末端基を直接的に形成することを含む。しかし、この重合法では多くの副反応も起こり、最終生成物は、ヒドロキシ末端基だけでなく、カルボン酸末端基、更には幾種類かの不飽和末端基も含む。

【0012】

鎖末端官能基化フルオロポリマーを調製するために広く使用されている方法が、1970 年代の後期および 1980 年代の初期に Daikin Corp. により開発され(米国特許第 4,158,678 号および第 4,361,678 号)、その方法は、2 つの末端ヨウ素基を有するフルオロポリマーを調製するためのヨウ素移動重合(ITP)工程を含む。その化学は、可逆的付加-開裂連鎖移動(RAFT)法と、-ジヨードペルフルオロアルカン(I-R_F-I)連鎖移動剤との組み合わせに基づいており、ここで、R_F は CF₂CF₂、CF₂CF₂CF₂CF₂などを表す。これらの活性 CF₂-I 基はそのポリマー鎖の両端に位置付けられ、成長ポリマー鎖にもかかわらず同様の反応性を維持している。この重合法の特徴は、通常、モノマーの変換率と一体となった分子量の増大および比較的狭い分子量分布(Mw/Mn < 2)により示される。この反応プロセスは市販品、即ち、Dai-E1(登録商標)の商標名を有するジヨード末端 VDF/HFP エラストマーをもたらしており、この製品は、O-リング、ガスケット、チューブ、バルブおよびペローに対する封止剤として有用であり、更にはライニング、防護手袋、靴などにおいても有用である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

開示の概要

本発明の利点は、良好な化学的反応性および良好な電気特性を有する鎖末端官能基化フルオロポリマー、ならびにそれらのフルオロポリマーの調製および複合材料を含む。

【0014】

本発明のさらなる利点および他の特徴は、以下に続く説明で明らかにされ、また、一部は下記の事項の試験で当業者に明らかになり、または本開示の実践から学習されよう。それらの利点は添付の特許請求項で具体的に指摘されているようにして実現および達成することができよう。

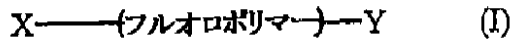
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明により、先述の利点および他の利点は、一つには、式 (I) :

【 0 0 1 6 】

【 化 1 】



【 0 0 1 7 】

[式中、「フルオロポリマー」は、ビニリジンフルオリド (V D F) と、1つのフルオロモノマー、複数のフルオロモノマーの混合物、ならびに1つ以上のフルオロモノマーおよび1つ以上の非フルオロモノマーの混合物からなる群から選択される第2のモノマーとの重合生成物を表し、ここで、前述の第2のモノマーは2個～15個の炭素原子を有しており; XおよびYは、XまたはYのうちの少なくとも1つが官能性末端基であることを条件として、独立して、同一または異なる末端基である]

を有する鎖末端官能基化フルオロポリマーにより達成される。有利には、この鎖末端官能基化フルオロポリマーは、約100MV/mより大きな破壊電界、例えば約200MV/mより大きな破壊電界を有し、また、少なくとも10、例えば少なくとも15の誘電定数を呈する。様々な実施形態は、このフルオロポリマーが約1,000グラム/モル～約1,000,000グラム/モルの平均分子量を有しているケース、「フルオロポリマー」が約50モル%～約95モル%のビニリデンフルオリド (V D F) および約5モル%～約50モル%の第2のモノマーの重合生成物であるケース、ならびに前述の官能性末端基が $Si(R)_n(OH)_{3-n}$ 、 $Si(R)_n(OR)_{3-n}$ 、OH、COOH、COOR、無水物、アンモニウム、イミダゾリウム、スルホニウム、ホスホニウムイオンからなる群 [式中、nは0～2であり、RはC₁ - C₆ アルキル基である] から選択されるケースを含む。

【 0 0 1 8 】

本発明の別の態様は、鎖末端官能基化フルオロポリマーを含有した複合材料に関する。この複合材料は、上述の鎖末端官能基化フルオロポリマー、第2の誘電性材料、例えば少なくとも50の誘電定数を有する材料および、場合によって、第3のフルオロポリマーを含むことができる。様々な実施形態は、第2の誘電性材料として金属酸化物、例えばBTO (バリウム - チタン - オキシド) およびPZT (鉛 - ジルコナート - チタナート) フェロセラミック材料、ならびに有機金属銅フタロシアニン (Cu C y) を有する複合材料を含む。

【 0 0 1 9 】

本発明の別の態様は、上述の鎖末端官能基化フルオロポリマーを調製するための方法に関する。この方法は、VDFおよび第2のモノマーを重合させて式 (I) を有する鎖末端官能基化フルオロポリマーを形成することができる条件下において、1つ以上の官能基を有するオルガノボラン開始剤を酸素ならびにVDFおよび第2のモノマーと組み合わせる工程を含む。

【 0 0 2 0 】

本発明のさらなる利点は、以下の詳細な説明から当業者には容易に明らかになるものと考えられ、そこでは、限定することを目的としたものではなく、単に例示のため、本発明の好適な実施形態のみが示され、開述されている。当然のことながら、本発明は、すべて本発明の精神から逸脱することなく、他の異なる実施形態をとることができ、また、それらのうちの多くの詳細事項は種々の明らかな観点において修正することもできる。従って、添付されている図面および説明は、本質的に、制限的なものではなく、例示的なものとして見なされるべきである。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 1 】

【 図 1 A 】 図 1 A は、62/34/4 および 61/33/6 のモル比を有する2種類のシラン基末端 V D F / T r F E / C D F E ポリマーの (上図) 誘電定数および (下図) D S

C 曲線である。

【図 1 B】図 1 B は、 $62/34/4$ および $61/33/6$ のモル比を有する 2 種類のシラン基末端 VDF / TrFE / CDFE ポリマーの (上図) 誘電定数および (下図) D S C 曲線である。

【図 2】図 2 は、 $92/8$ および $65/27/8$ のモル比を有する 2 種類のシラン基末端 VDF / CTFE ポリマーおよび VDF / TrFE / CDFE ポリマーの P - E (分極対電場) 曲線である ; 挿入文字 (i n s e t) は、それぞれ、2 種類のポリマーでの 350 MV/m までの充電サイクル中に充電された総エネルギー、ならびに放電サイクル中のエネルギー密度およびエネルギー損失を比較したものである。

【図 3】図 3 は、(a) 約 $15,000 \text{ g/mol}$ の M_n を有する OH 末端 VDF / TrFE / CDFE ($59/34/7$ のモル比) ターポリマーの間における $80/20$ の重量比を有するフルオロポリマー / CuCy 複合材料の誘電定数 ; (b) 様々な周波数の下での誘電定数対 CuCy 含有量のプロット ; である。

10

【発明を実施するための形態】

【0022】

開示の詳細な説明

この開示は、都合のよいことに良好な化学的反応性、高い破壊電界 ($E > 100 \text{ MV/m}$) および高い誘電定数 (> 10) を有することができる官能基を含有した一群のフルオロポリマーに関係する。このフルオロポリマーは、それらの官能基を伴わないフルオロポリマーが使用されたと仮定した場合よりもっと一様な形態を有する複合材料を調製するために使用することができる。好適には、この官能性フルオロポリマーは、非摂動ポリマー鎖構造により、高誘電性材料としての反応性を提供するだけでなく、そのフルオロポリマー自体の望ましい特性を維持することもできる、1 個または 2 個の反応性末端官能基 (例えば極性末端基) を含有した「テレケリック」フルオロポリマーである。以下に検討するように、それらの末端官能基は明確に定義された複合構造を形成する化学的なメカニズムを提供し、高電場条件下においてさえ、十分に分散した構造を維持することができる。その上、これらの官能基は、官能性フルオロポリマーを用いて製造される材料の機械的な強度、破壊電界および長期的な安定性を増大させる架橋ポリマーネットワークの形成を促進することもできる。

20

【0023】

本発明によれば、鎖末端官能基化フルオロポリマーは、都合のよいことに、良好な化学的反応性、例えば架橋反応および複合材料の調製などでの良好な化学的反応性を有することができ、また、約 100 MV/m より大きな破壊電界、例えば約 200 MV/m より大きな破壊電界を呈し、更に、 1 kHz および 1 気圧において高い誘電定数 (> 10) を呈することができる。この誘電定数は、環境温度を含め、あらゆる温度で測定することができる。本明細書で使用する場合、「環境温度」という用語は、その温度が、誘電定数を測定するときに、制御されてはいないが、室温、即ち、約 $20 \sim 25$ の温度に成されていることを意味するものと理解される。好適には、これらの鎖末端官能基化フルオロポリマーは、いかなる温度において測定したときにも、または約 $20 \sim 100$ のある温度で測定したときに、 1 kHz において少なくとも 10 の誘電定数を有している。本開示の 1 つの実施形態においては、それらの鎖末端官能基化フルオロポリマーは、いかなる温度において測定したときにも、 1 kHz で少なくとも 10、15、20、25、30、40、50、70 またはそれらの間の何らかの値の誘電定数を有している。別の実施形態においては、それらの鎖末端官能基化フルオロポリマーは、約 $20 \sim 100$ のいずれかの温度において測定したときに、 1 kHz で少なくとも 10、15、20、25、30、40、50、70 またはそれらの間の何らかの値の誘電定数を有している。

30

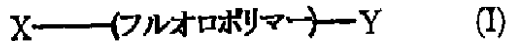
40

【0024】

本開示の 1 つの実施形態においては、その官能性フルオロポリマーは、式 (I) :

【0025】

【化 2】



【0026】

〔式中、「フルオロポリマー」は、ビニリジンフルオリド(VDF)と、1つのフルオロモノマー、複数のフルオロモノマーの混合物、ならびに1つ以上のフルオロモノマーおよび1つ以上の非フルオロモノマー、例えば置換型または非フッ素置換型の炭化水素モノマーなどの混合物からなる群から選択される第2のモノマーとの重合生成物を表し、ここで、前述の第2のモノマーは2個～15個の炭素原子を有しており；XおよびYは、XまたはYのうちの少なくとも1つが官能性末端基（即ち、一般的に化学反応を起こしやすい末端基）であることを条件として、独立して、同一または異なる末端基である〕

により表わされる。この鎖末端官能基化フルオロポリマーは、1kHzにおいて少なくとも10、15、20、25、30、40、50、70またはそれらの間の何らかの値の誘電定数を有している。好適なフルオロモノマーは、トリフルオロエチレン(TrFE)、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロペン(HFP)、1-クロロ-1-フルオロ-エチレン(1,1-CFE)、1-クロロ-2-フルオロ-エチレン(1,2-CFE)、1-クロロ-2,2-ジフルオロエチレン(CDFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、トリフルオロビニル官能性モノマー、例えば1,1,2-トリフルオロブテン-4-プロモ-1-ブテンおよび1,1,2-トリフルオロブテン-4-シラン-1-ブテンなど、ペルフルオロアルキルビニルエーテル、例えばペルフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)およびペルフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE)など、ならびにペルフルオロアクリラートおよびメタクリラート、例えば2,2,2-トリフルオロエチルアクリラートおよび2-(ペルフルオロヘキシル)エチルアクリラートなどから選択される。好適な非フルオロモノマー、例えば置換型または非フッ素置換型の炭化水素モノマーは、ビニルクロリド、ビニルエーテル、アクリラートおよびメタクリラートから選択される。XまたはYは、Hを含め、いかなる末端基であってもよい。官能基として、XまたはYは、例えば $Si(R)_n(OH)_{3-n}$ 、 $Si(R)_n(OR)_{3-n}$ 、OH、COOH、COOR、無水物、アンモニウム、イミダゾリウム、スルホニウム、ホスホニウムイオンなどのいかなる官能性末端基であってもよく、ここで、nは0～2であり、Rは C_1 ～ C_6 アルキル基である。1つの実施形態においては、XおよびYの両方がともに官能性末端基である。この開示の1つの態様においては、鎖末端官能基化フルオロポリマーは、約1,000グラム/モル～約1,000,000グラム/モルの数平均分子量(M_n)、好適には約5,000グラム/モル～約300,000グラム/モル、一層好適には約10,000グラム/モル～約200,000グラム/モルの M_n を有している。

【0027】

鎖末端官能基化フルオロポリマーの他の実施形態は、「フルオロポリマー」が、(a)約30、40または50モル%～約95モル%のVDF、(b)約5モル%～約30、40または50モル%の第2のモノマー、例えばTrFEなど、および、場合によって(c)約1モル%～約10または20モル%の少なくとも1つのターモノマーの重合生成物を表すケースを含む。このターモノマーは先に列挙されているモノマーのうちから選ぶことができ、好適には、CTFE、1,1-CFE、1,2-CFE、CDFE、HFP、トリフルオロビニル官能性モノマー、例えば1,1,2-トリフルオロブテン-4-プロモ-1-ブテンおよび1,1,2-トリフルオロブテン-4-シラン-1-ブテンなど、ペルフルオロアルキルビニルエーテル、例えばPMVE、PPVEなど、ペルフルオロアクリラートおよびメタクリラート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリラート、2-(ペルフルオロヘキシル)エチルアクリラート、ならびにそれらの混合物を含む。この開示の1つの実施形態においては、「フルオロポリマー」はVDFと、TrFE、CTFE及び/又はHFPのうちの1つ以上との重合生成物である。

【0028】

10

20

30

40

50

鎖末端官能基化フルオロポリマーは、1つ以上の官能基を含有した開始フラグメントを形成することができる官能性フリーラジカル開始剤を適用することにより調製することができる。この官能基を担持したフラグメントが重合を開始させ、ポリマー鎖の始めにその官能基を形成する。先に検討されているように、当技術分野においては、既に報告されている幾つかの官能性フリーラジカル開始剤が存在する（米国特許第3,461,155号、Macromolecules、35、1542、2002）。しかし、この通常のフリーラジカル重合は制御できない多くの連鎖移動反応を起こすことが知られており、これらの制御不能な連鎖移動反応は、その場で、末端官能基を伴わないポリマーを生成する新たな（但し、官能基化されていない）開始剤を形成する。即ち、そのような結果として生じるポリマーは、官能基を伴っているものもあれば、官能基を伴っていないものもある、様々な鎖末端構造を持った混合物である。

10

【0029】

重合中に低度の連鎖移動反応を呈する1つまたは複数の官能基を含有したコントロールラジカル開始剤を適用することによる方法を使用することが特に有利である。そのような方法は、各ポリマー鎖の始めに組み込まれた少なくとも1つの官能基をもたらす。更に、このコントロールラジカル重合は停止反応を制御することもでき、これは、1つまたは複数の他の官能基の取り込みを含め、それ以外のポリマー鎖末端構造を制御する可能性を提供し、更には最終的なポリマーの構造を制御する可能性をも提供する。2つの成長鎖末端ラジカル間のコントロールカップリング反応は、両方のポリマー鎖末端に官能基を有するテレケリックポリマー構造を形成することができる。また、多数のカップリング部位を有する星型分岐剤を使用した場合には、それぞれのアームが末端官能基を含有している星形（多重アーム（multiple arms））のポリマー構造を形成することもできる。

20

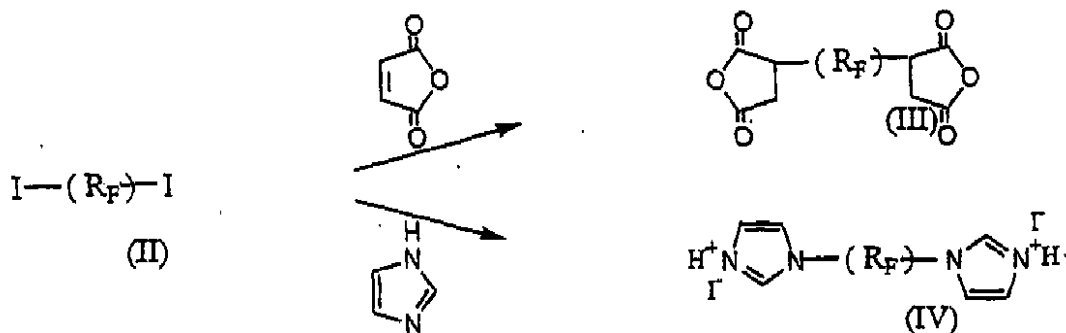
【0030】

1つの適切なコントロールラジカル重合プロセスは、ヨウ素移動重合（ITP）法（米国特許第4,158,678号および第4,361,678号）である。要件として、
- ジョードペルフルオロアルカン連鎖移動剤および可逆的付加-開裂連鎖移動（RAFT）を含むこの重合メカニズムは、両方の成長鎖末端に CF_2 -I基を維持し、ジョード末端フルオロポリマー構造（II）をもたらす。このフルオロポリマーにおけるこれらの末端ヨード基は、更に、式1に示されているように、他の反応性官能基へ変換することもできる。無水マレイン酸が存在している状態でのフリーラジカル条件下において、これらの形成された鎖末端ラジカルは、モノ-エンチェインメント（mono-enchainment）により無水マレイン酸と反応して、薄茶色の無水コハク酸末端ポリマー（III）を形成する。一方、ジョード末端フルオロポリマーとイミダゾールとの間での単純反応は、対応した薄黄色のイミダゾリウムイオン末端フルオロポリマー（IV）をもたらす。どちらの反応とも、有意な副反応、例えば架橋または分解などを示すことなく、効果的である。

30

【0031】

【化 3】



式 1

10

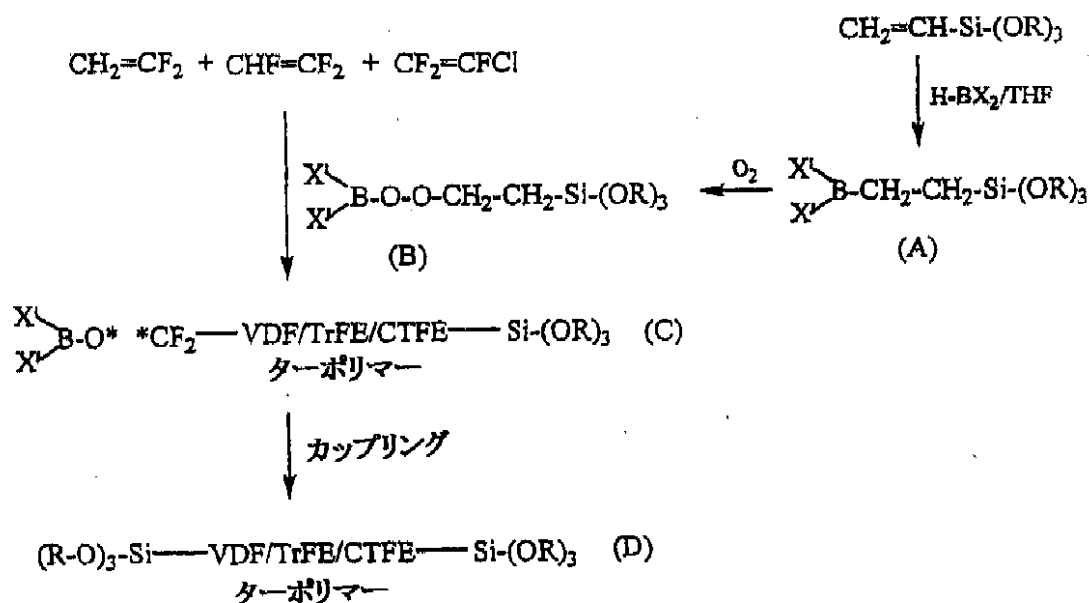
【0032】

別のコントロールラジカル重合を用いて鎖末端官能基化フルオロポリマーを調製することもできる。式 2 に図解されているように、その化学は、フルオロモノマーのコントロールラジカル重合を推進し、フルオロポリマー鎖の始めに 1 つまたは複数の官能基を含有したその開始剤のフラグメントを導入することができる、官能性オルガノボラン / 酸素開始剤を要件として含む。

20

【0033】

【化 4】



30

式 2

【0034】

ここで、オルガノボラン (A) は対称構造および非対称構造を含む。対称であるときには、 X^1 および X^2 は同一であり、エチルトリアクロキシシランリガンドを含むことができる。非対称であるときには、 X^1 および X^2 は、酸素酸化をエチルトリアクロキシシランリガンドへ差し向ける封鎖基として作用する。R は、1 個 ~ 約 6 個、好適には 1 個 ~ 4 個、最も好適には 1 個 ~ 2 個の炭素数を有する直鎖状、分枝状または環状のアルキル基から選択される。シラン基を含有した官能性ボラン開始剤 (A) は、ビニルシラン (市販品) と少なくとも 1 つの B-H 基を含有したボラン化合物との単純ヒドロホウ素化反応により調製された。このヒドロホウ素化反応は、環境温度においてほぼ定量的である。その後、制御された量の酸素との官能性ボラン開始剤 (A) の単一 (mono) 酸化反応が室温で自然に起こり、重合を開始させるための反応性 B-O-O-C 部分を含有する対応ペルオ

50

キシルボラン (B) を形成した。この酸化反応は、モノマーの存在を伴って重合中にその場で実施することができる。どのような理論によっても拘束されるものではないが、適切なモノマーの存在下において、形成されたこの B - O - O - C 種 (B) は、更に、環境温度で、そのペルオキシド結合の溶血性 (hemolytic) 開裂によりアルコキシラジカル (C - O^{*}) へ、または B - O - O - C 結合と B - C 結合との間での分子間反応によりアルキルラジカル (C^{*}) へ分解するものと確信される。どちらの反応においても、C - O^{*} ラジカルまたは C^{*} ラジカルの形成中にポリナートラジカル (B - O^{*}) も形成される。これらのアルキルラジカルおよびアルコキシラジカルは、モノマーの重合を開始させることにおける活性を有している。一方、ポリナートラジカル (B - O^{*}) は、ホウ素の空の p 軌道への電子の逆供与のため、安定しすぎていて重合を開始させることができないものと確信される。しかし、この「ドーマント種 (dormant)」のポリナートラジカルは、成長する鎖端においてそのラジカルと可逆的な結合を形成し、その成長ラジカルの寿命を延ばすことができる。結果として生じるフルオロポリマー (C) はポリマー鎖の始めに末端シラン基を有しており、そのポリマーの分子量はモノマーの濃度および反応時間により制御される。幾つかの反応条件下、特に高い反応温度の下においては、カップリング反応による停止が増強され、結果として生じるポリマー (D) は、そのポリマー鎖の始めおよび終わりに 2 つの末端シラン基を含有している。更に、それらの成長ラジカルとの多数の反応部位を含有した星型分岐剤を重合の終わりに加え、それぞれのアームが末端官能基を含有した星形 (多重アーム) のポリマーを形成することもできる。

10

20

【0035】

開始剤中のホウ素とモノマー中のフッ素との間でのこの特異的な酸塩基相互作用は、成長部位へのフルオロモノマーの付加反応を有意に増強する。多くのフリーラジカル重合系とは様相を異にし、このボラン媒介ラジカル重合は環境温度で起こって広範囲にわたる様々なフルオロモノマーを組み入れることができ、そのようなフルオロモノマーは、ビニルフルオリド (VF)、ビニリジンフルオリド (VDF)、トリフルオロエチレン (TrFE)、テトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロペン (HFP)、1 - クロロ - 1 - フルオロ - エチレン (1, 1 - CFE)、1 - クロロ - 2 - フルオロ - エチレン (1, 2 - CFE)、1 - クロロ - 2, 2 - ジフルオロエチレン (CDFE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、ペルフルオロアルキルビニルエーテル、ペルフルオロアクリレートおよびメタクリレート、ペルフルオロビニル官能性モノマー、例えば 1, 1, 2 - トリフルオロブテン - 4 - プロモ - 1 - ブテンおよび 1, 1, 2 - トリフルオロブテン - 4 - シラン - 1 - ブテンなど、ならびに前述のものの混合物を含む。

30

【0036】

ランダムコポリマーおよびランダムターポリマーに加え、逐次的なモノマーの付加により、官能性ボラン媒介コントロールラジカル重合をブロックコポリマーに拡大適用することも可能である。即ち、第 1 のポリマー「ブロック」を形成するのに望ましい程度にまで 1 つ以上のモノマーの重合を完了させた後、その第 1 ブロックの端に付着される第 2 のポリマー「ブロック」を形成すべく、その反応塊状物 (reaction mass) に第 2 のモノマーまたは第 2 の一組のモノマーが導入される。そのようなモノマーの組み合わせは、1 種類のフルオロモノマー、複数の種類のフルオロモノマーの混合物、または 1 つ以上の種類のフルオロモノマーと非フルオロモノマーとの混合物を含み、ここで、それらのモノマーは 2 個 ~ 15 個の炭素原子を有している。このリビング重合を停止させた後、そのポリマー鎖の始めに位置付けられている部分的に酸化されたボラン残基を反応性の官能性末端基へ完全に相互変換することができる。この逐次的付加プロセスを用いることにより、同一のポリマー鎖末端に 1 つまたは複数の反応性末端官能基を含有した、広範囲にわたるジブロック、トリブロックなどの種々のコポリマーを調製することができる。

40

【0037】

都合のよいことに、官能性フルオロポリマーは、末端官能基を持っていない対応フルオロポリマーと同様な物理的特性を呈し、特に同様な誘電特性および強誘電特性を呈する。図 1 に示されているように、シラン基を有するボラン開始剤を用いて調製された 2 種類の

50

シラン末端 V D F / T r F E / C D F E ターポリマーが加熱 - 冷却サイクル中の D S C および誘電定数により調べられた。一見して、この末端シラン基はこれらのターポリマー特性に影響を及ぼさなかった。この鎖末端官能基化ターポリマーでは、望ましい特性、例えば高い誘電定数および環境 C u r i e 温度などを得ることができ、これらの特性は、基本的に、そのターポリマーの主鎖によって決定される。

【 0 0 3 8 】

これらの鎖末端官能基化フルオロポリマーにおける官能基は、架橋フルオロポリマーネットワーク構造の形成を可能にする。そのような材料は、 300 MV/m (メガボルト・パー・メートル) までの極めて高い外部電場の下においてさえ、機械的強度および電気的安定性が高められているものと期待される。その上、これらの官能基は、全体的な誘電特性および強誘電特性を更に高めるために非常に高い誘電定数 (1 kHz において、 > 50) を有する誘電性の有機または無機の分子または粒子を組み入れることを含め、他の材料の組み入れを可能にする。即ち、官能性フルオロポリマーは一樣な複合構造を形成するメカニズムを提供し、高電場条件下においてさえ十分に分散した構造を維持することができる。これらの複合材料は、本官能基化フルオロポリマーを別の材料と単純に混ぜ合わせるにより調製することができる。当然のことながら、この混合プロセスは化学反応および、添加剤、例えば安定剤、グラスファイバおよびカーボンブラックなどを伴った、またはそのような添加剤を伴わない、物理的な混合を含むことができる。更に、このプロセスは、溶液を混合する工程および溶融混合工程も含むことができる。これらの官能性フルオロポリマー複合材料の組成は、2元または3元ブレンドであってよい。そのような2元ブレンド組成物は、例えば、(a) 重量で約60部~99部の式(I)で描かれている官能性フルオロポリマーおよび(b) 重量で約1部~40部の高誘電性の有機材料または無機材料を含む。また、3元ブレンド組成物は、例えば、(a) 重量で約1部~50部の式(I)で描かれている官能性フルオロポリマー、(b) 重量で約50部~95部の第2のフルオロポリマー、例えば、鎖末端官能基化フルオロポリマー(I)と適合する対応フルオロポリマー(官能基を持たない)、および(c) 重量で約1部~40部の高誘電性の有機材料または無機材料を含む。

【 0 0 3 9 】

ポリマー鎖の一方の端部または両方の端部に1つもしくは複数の末端官能基を有するフルオロポリマー(I)の1つの大きな利点は、それらのフルオロポリマーが高い化学的反応性を呈することである。これらの反応性末端官能基は良好な移動性を有しており、特異的なカップリング反応を効果的に実行することができる。1つの例は架橋反応である。単純に加熱することにより、式2のテレケリックポリマー(D)における末端シラン基は、比較的明確に定義された構造を有する安定した3-Dネットワークを形成する。テレケリックポリマーの分子量により予め定められる架橋密度に加え、この架橋反応は薄膜形成プロセス中にその場で起こり得る。結果として生じる幾つかのV D F コポリマー薄膜およびターポリマー薄膜は、高い静電容量を伴って、極めて高い破壊電界を示す。図2は、どちらも8モル%のC T F E 単位を含み、充電 - 放電(分極 - 脱分極)サイクルを伴う単極電場(350 MV/m)の下で測定された、92/8および65/27/8のモル比を有する2種類のシラン基末端V D F / C T F E およびV D F / T r F E / C T F E ポリマーのP - E (分極対電場) 曲線を比較したものである。92/8のモル比を有するV D F / C T F E コポリマーは、このクラスのコポリマーのうちで最適な組成物であり、大きな静電容量(350 MV/m において $7.6\text{ }\mu\text{C/cm}^2$) および高い破壊電界($> 350\text{ MV/m}$)を示す。一方、65/27/8のモル比を有するV D F / T r F E / C T F E ターポリマーは、一層高い静電容量(350 MV/m において $8.4\text{ }\mu\text{C/cm}^2$) および充電 - 放電サイクル中のスリムなヒステリシスループを示し、これは、このターポリマーにおけるリラクサ強誘電挙動を裏付けている。このポリマーにおけるエネルギー貯蔵はP - E 曲線から算出することができ、それは、電場および分極電荷の積分面積に等しい。結果は、挿入されている表にまとめられている。充電サイクルにおいては、そのコポリマーは相対的に高い総合帯電エネルギー(17.87 J/cm^3)を示し、もう一方のターポリ

10

20

30

40

50

マーの場合には 350 MV/m において 11.56 J/cm^3 である。しかし、放電サイクルにおいては、そのターポリマーは、相対的に小さなエネルギー損失 3.94 J/cm^3 (これに対し、もう一方のコポリマーの場合には 10.19 J/cm^3) および同様なエネルギー密度 (7.6 J/cm^3) を示す。このエネルギー損失の低減は、多くの装置設計および用途についての考慮すべき事柄である。

【0040】

更に、これらの反応性末端官能基は、高い誘電定数を有する幾つかの高誘電性の有機分子または無機分子とのカップリング反応を実行することもできる。即ち、結果として生じる複合材料は、フルオロポリマーマトリックスにおける高誘電性分子のほぼ分子スケールでの分散を伴った状態で、非常に一様な形態をとることができる。同時に、この単相ポリマーまたはナノ複合材料は、例えば一層高い誘電定数、一層低い誘電損失、一層高い破壊電界、および一層良好な薄膜形成能力など、幾つかの誘電特性および強誘電特性を改善する。これらの新たな複合材料は、高電場の下での大きな電気-機械的応答および極めて高いエネルギー密度を伴って、長期間、ロボット性能 (robotic performance) を呈することができる。

10

【0041】

複合材料の調製においては、官能性フルオロポリマー (I) との適合性又はノ及び反応性を有する多数の成分を用いることができる。例えば、2元ブレンド組成物は、(a) 重量で約60部~99部の官能性フルオロポリマー (I) および (b) 重量で約1部~40部の高誘電性の有機材料または無機材料を含む。これらの複合材料を調製するために使用することができる高誘電性材料の例は、金属酸化物などの圧電性材料、例えばBTOおよびPZTなどを含む。3元ブレンド組成物は、(a) 重量で約1部~50部の官能性フルオロポリマー (I)、(b) 重量で約50部~95部の、鎖末端官能基化フルオロポリマー (I) と適合する対応フルオロポリマー (末端官能基を持たない)、および (c) 重量で約1部~40部の、好適には 1 kHz においてある誘電定数 (> 50) を有する、高誘電性の有機材料または無機材料を含むことができる。

20

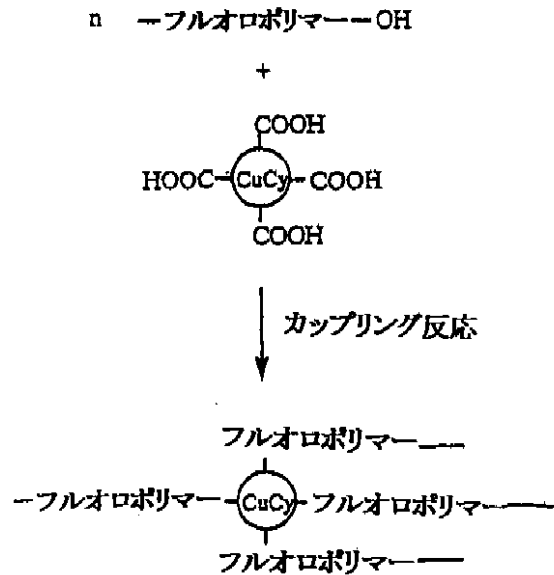
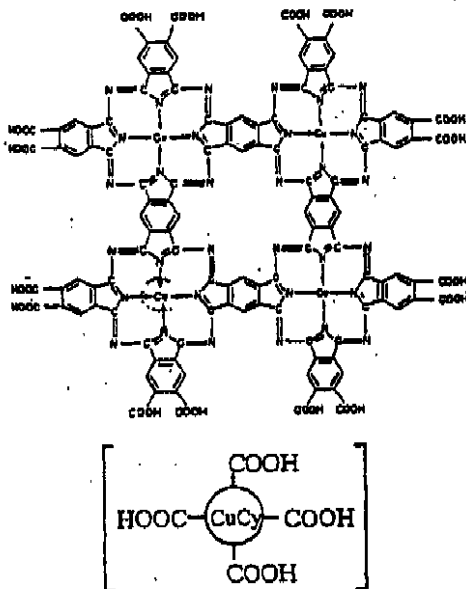
【0042】

BTOおよびPZTセラミックナノ粒子ならびに銅フタロシアニン (CuCy) 有機分子を含め、幾種類かの公知の高誘電性材料が、一様な複合材料の形成に使用された。CuCy分子は、80年代にかなりの関心を集めた。幾つかの実験結果は、高い温度において著しく高い誘電定数 ($> 10^5$) が観測されたことを含め、改善された電気特性を示した。これらの独特な電気特性は、多数のフタロシアニン大員環構造における高度の電子非局在化の結果であると確信される。これに加え、大員環のエッジの周囲に位置付けられた多数のCOOH基は、対応する反応性末端基 (例えばOHおよびNH₂ など) を含んでいる鎖末端官能性フルオロポリマーとのカップリングのための反応性部位を提供する。式3に示されているように、OH基末端フルオロポリマーとCuCy分子との間でのカップリング反応は、そのフルオロポリマーマトリックスにおけるCuCy分子の分子スケールでの分散を伴った星型分岐ポリマー構造を形成する。

30

【0043】

【化 5】



10

式 3

【0044】

20

記号「フルオロポリマー」は、上記と同じポリマーを表す。この例では、そのフルオロポリマーは末端OH基を有している。

【0045】

結果として生じる星型分岐ポリマー構造は良好なせん断シンニング (shear thinning) および高い溶融強度を呈することができ、また、一様なポリマー薄膜の形態に成すことができる。それは、2軸配向 (2-D構造による) を有していて、実質的に欠陥のない極薄膜 (厚み < 約 5 μm) を形成することが期待される。図3に示されているように、(a) 約 15,000 g/mol の数平均分子量を有するOH末端VDF/TrFE/CTFE (59/34/7のモル比) ターポリマーと (b) 例外的に高い誘電定数 (> 50,000) を有するCuCyオリゴマーとの間で80/20の重量比を含有した一様で強い複合フィルムの誘電定数は、50において、1kHzで400超、100kHzで300超に達する。この材料の全体的な誘電定数は、高誘電性CuCy分子の含有量の増加に伴い、1~100kHzの間で系統的に増大する。更に言えば、その含有量は、誘電定数を高めるために2相の無機/ポリマー複合材料で通常必要となる浸透限界 (体積分率 > 35%) を十分に下回っている。この見掛け上単相の材料においては、ポリマー鎖に沿ったすべての構成単位がその材料の誘電定数に線形的に寄与しているように思われる。これに加え、このフィルムは非常に低い誘電損失および高い破壊電圧を示す。それは、CuCy分子の分子スケールでの分散を伴った単相を有しているものと確信される。

30

【実施例】

【0046】

40

以下の実施例は、本発明の原理および本発明の実施形態の実践を例示するものであって、本質的に決して限定するものではない。当業者であれば、日常的な実験を行うことにより、ここで開述されている特定の物質および手順に対する数多くの同等物を認識し、またはそれらを確認することができよう。

【0047】

実施例 1

(C₂H₅O)₃Si(CH₂CH₂)₃B官能性開始剤の合成

磁気攪拌棒を備えた500ml容の乾いたフラスコに250mlの乾性THFおよび35g (180mmol) のビニルトリエトキシシランを注入した。その溶液を0に冷却した後、THF (1.0M) 中における60mlのBH₃を加えた。得られた混合物を

50

0 で4時間攪拌し、その後、環境温度にまで1時間温め、確実に完全なヒドロホウ素化反応を行った。溶媒の除去後、その生成物を170において減圧蒸留することにより、31.4gの $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2)_3\text{B}$ 官能性開始剤が得られた。

【0048】

実施例2

$(\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{B}$ 官能性開始剤の合成

$(\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{B}$ 官能性開始剤は、アリルトリクロロシランのホウ素ヒドリド(3:1のモル比)でのヒドロホウ素化により調製された。ヒドロホウ素化反応は、テトラヒドロフラン(THF)中において0で4時間実施された。1つの典型的な実施例では、その反応は、20mlの乾性THFおよび8.7ml(0.06mol)のアリルトリクロロシランを含有する乾いたフラスコ中で実施された。この後、その溶液を0にまで冷却し、次いで、その反応フラスコに気密シリンジを介してTHF中における20ml(0.02mol)の0.1Mのホウ素ヒドリドをゆっくりと滴下させた。その溶液を0で4時間攪拌した。その後、THFを高真空ポンプ下において除去することにより、約82%の収率でトリ(トリクロロシリルプロピル)ボラン開始剤が得られた。

10

【0049】

実施例3

$(\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{B}$ 官能性開始剤の合成

実施例2で開述されていると同様な手順に従って、 $(\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{B}$ 官能性開始剤は、アリルジクロロメチルシランのホウ素ヒドリド(3:1のモル比)でのヒドロホウ素化により調製された。ヒドロホウ素化反応は、テトラヒドロフラン(THF)中において0で4時間実施された。高真空下におけるTHFの除去後、 $(\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{B}$ 官能性開始剤が87%の収率で得られた。

20

【0050】

実施例4

$((\text{CH}_3)_2\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{B}$ 官能性開始剤の合成

実施例2で開述されていると同様な手順に従って、 $((\text{CH}_3)_2\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{B}$ 官能性開始剤は、アリルクロロジメチルシランのホウ素ヒドリド(3:1のモル比)でのヒドロホウ素化により調製された。ヒドロホウ素化反応は、テトラヒドロフラン(THF)中において0で4時間実施された。高真空下におけるTHFの除去後、 $((\text{CH}_3)_2\text{ClSiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{B}$ 官能性開始剤が90%の収率で得られた。

30

【0051】

実施例5

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{B}$ 官能性開始剤の合成

実施例2で開述されていると同様な手順に従って、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{B}$ 官能性開始剤は、アリルアセタートのホウ素ヒドリド(3:1のモル比)でのヒドロホウ素化により調製された。ヒドロホウ素化反応は、テトラヒドロフラン(THF)中において0で4時間実施された。高真空下におけるTHFの除去後、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{B}$ 官能性開始剤が85%の収率で得られた。

40

【0052】

実施例6

官能性ペルオキシド開始剤の合成

1つの典型的な実施例では、25mlの水中における6gの塩化ナトリウムの混合物を0に冷却し、その後、0.28g(3.6mmol)の過酸化ナトリウムをゆっくりと加えた。添加の完了後、その溶液を-25に冷却し、激しく攪拌した。0.9g(5mmol)のトリクロロアセチルクロリドをシリンジにより1分間以内にゆっくりと加え、-25で5分間攪拌した。この後、その溶液を15mlのクロロホルムで(または、アリルクロロホルマーとおよび2-ブロモ-エチルクロロホルマーのケースにおいてはエ

50

ーテルで)抽出した。この後、その触媒溶液を高真空下において乾燥させることにより、約80%の収率で白色固体のペルオキシド生成物が得られ、重合に使用する準備が整った。

【0053】

実施例7

$\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 官能性モノマーの合成

冷却器および磁気攪拌器を備えた丸底フラスコに3.0g(125mmol)のマグネシウム粉末を導入した。そのフラスコを真空下において約30分間火力乾燥させ、アルゴンを再充填した後、200mlの完全に乾燥したジエチルエーテルを加えた。この後、19.0g(100.5mmol)の $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (BTFB)を2工程に分けて加えた。激しい攪拌下において、第1部分の3.0gのBTFBがそのフラスコに注入された。この発熱反応は溶媒の還流を引き起こす。5分後、残りのBTFBを滴下させながら加え、溶媒の還流を維持した。BTFBの添加が完了した後、その溶液を連続的に更に2時間攪拌し、その後、濾過して固形物を取り除くことにより、透明な薄黄色の $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ /エーテル溶液が得られた。その後、この透明な薄黄色の溶液を0℃に冷却し、この時、1.3リットル(54mmol)の O_2 を約30分間にわたってその溶液にゆっくりと導入した。更に30分間攪拌した後、120mlの1Mの $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ を加えた。得られた混合物を更に30分間攪拌し、その後、水層を除去した。その有機層を50mlのブラインで3回洗い、その後、 MgSO_4 により乾燥させた。濾過により MgSO_4 を取り除き、また、80℃での常圧下における蒸留によりエーテルを取り除いた後、その粗生成物を常圧下において分別的に蒸留した。最終生成物が、110℃~115℃での分別蒸留により、無色透明な液体として回収され、その最終生成物は8.2gの $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ であり、全体的な収率は67%であった。

【0054】

実施例8

$\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 官能性モノマーの合成

実施例7の手順に従って、3.0gのMgを300mlのジエチルエーテル中における19.0gのBTFBと反応させることにより、透明な薄黄色の $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ /エーテル溶液が調製された。次いで、この溶液に7.0g(41mmol)のN,N,N',N',N''-ペンタメチル-ジエチレントリアミン(PMDETA)を加えた。激しい攪拌下において、その混合物に11g(10.2mmol)の $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ を約20分間にわたって滴下させながら加えた。30分間攪拌し続け、結果として生じたスラリーを濾過し、100mlのエーテルで3回洗った。それらを合わせた濾液を常圧下における70℃での蒸留によってエーテルを除去することにより濃縮し、その後、微量の残ったエーテルおよび過剰な Me_3SiCl を0℃において真空(0.5mmHg)下で完全に除去した。その純粋な生成物(12.2g)を120℃~125℃において蒸留したところ、収率は61%であった。

【0055】

実施例9

$\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 官能性モノマーの合成

実施例7で開述されているのと同じ手順に従って、4.2g(175.0mmol)のMgを300mlのジエチルエーテル中における29.0g(150.2mmol)のBTFBと反応させることにより、透明な薄黄色の $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ /エーテル溶液が調製された。その溶液を0℃に冷却した後、14.1g(150mmol)の $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ を加えた。その混合物を2時間以内にゆっくりと室温にまで温め、更に2時間攪拌した。この後、その溶液から固形物を完全に分離させるため、得られた混合物を-40℃に冷却した。次いで残渣からエーテル層をデカントした。70℃においてその溶液からエーテルを蒸留した後、もっと高い温度での蒸留により $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ の無色の液体生成物(17.2g)が得られ、収率は60%であった。

【0056】

実施例10

末端 $(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2$ 基を含有する VDF / TrFE コポリマーの合成

この重合は、磁気攪拌棒を備えた Parr 高圧反応器 (75 ml) 中で実施された。約 0.3 g の $((C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2)_3B$ 開始剤 (実施例1から得られたもの) をアルゴン雰囲気下においてこの反応器に加えた。この後、そのオートクレーブを真空にし、液体窒素により外側から冷却し、18 g のビニリデンフルオリド (VDF) および 12 g のトリフルオロエチレン (TrFE) をオートクレーブ中に蒸留した。それらのモノマーおよびトリブチルボランがオートクレーブに加えられた後、 0.025×10^{-3} モルの酸素をオートクレーブ中に導入し、そのオートクレーブを環境温度にまで温めた。このバルク重合を環境温度で5時間続けた後、あらゆる未反応のモノマーを真空蒸留した。結果として生じた鎖末端官能性コポリマー (10.2 g) を回収し、メタノールで洗い、乾燥させた。塩素分析および 1H NMR 測定によれば、このターポリマーは、65.8 モル % の VDF および 34.2 モル % の TrFE から成る組成を有し、末端 $(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2$ 基を含有している。このコポリマーは、DSC 測定に基づけば、143 のピーク融解温度および 68 の Curie 温度を有していた。

【0057】

実施例11~14

末端 $(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2$ 基を含有する VDF / HFP コポリマーの合成
一連の $(C_2H_5O)_3Si$ 基末端 VDF / HFP コポリマーが、 $((C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2)_3B$ 官能性開始剤 (実施例1から得られたもの) を用いることにより調製された。表1はそれらの実験条件および結果をまとめたものである。すべての重合反応は、磁気攪拌棒を備えた Parr 高圧反応器 (200 ml) 内で実施された。1つの典型的な反応では、4.6 g の $((C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2)_3B$ (10 mmol) がドライボックス内において 80 ml の CH_2Cl_2 中に溶解され、この後、その反応器が真空ラインに接続され、25.6 g の VDF (400 mmol) および 60 g の HFP (400 mmol) が液体窒素により真空下において凝縮された。ボラン部分を酸化して重合を開始させるために、約 5 mmol の O_2 がその反応器内に充填され、その重合は、60 で10時間実施された。室温にまで冷却し、圧力を解放した後、その混合物を 100 ml のヘキサンを含有しているフラスコ内に移した。30分間攪拌した後、そのポリマー粉末を濾過し、洗い、その後、60 において6時間真空下で乾燥させた。28%の収率で約 24 g のポリマー (白色の軟質ワックス) が得られた。このポリマーの構造が 1H および ^{19}F NMR スペクトルにより確認された。

【0058】

【表1】

表1 $((C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2)_3B/O_2$ 開始剤により調製された
1つまたは複数の末端 $(C_2H_5O)_3Si$ 基を含有している VDF / HFP
コポリマーの概要

Ex.	B (mmol)	O_2 (mmol)	VDF (mmol)	HFP (mmol)	収率 (%)	HFP (% mol)	注釈
11	10.0	5.0	400	200	40	6.8	白色粉末
12	10.0	5.0	400	300	33	9.2	白色粉末
13	10.0	5.0	400	400	28	13.0	硬質のワックス
14	10.0	5.0	200	400	17	17.2	ビスコース

【0059】

実施例15

末端 $(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2$ 基を含有する VDF / TrFE / CTFE ター

ポリマーの合成

この重合は、磁気攪拌棒を備えた Parr 高圧反応器 (75 ml) 中で実施された。約 0.3 g (0.5×10^{-3} モル) の $((C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2)_3B$ 開始剤 (実施例 1 から得られたもの) をアルゴン雰囲気下においてこの反応器に加えた。その後、そのオートクレーブを真空にし、液体窒素により外側から冷却し、16.7 g (0.26 モル) のビニリデンフルオリド (VDF)、7.6 g (0.09 モル) のトリフルオロエチレン (TrFE) および 1.7 g (0.015 モル) のクロロトリフルオロエチレン (CTFE) をオートクレーブ中に蒸留した。それらのモノマーおよびトリブチルボランがオートクレーブに加えられた後、 0.025×10^{-3} モルの酸素をオートクレーブ中に導入し、そのオートクレーブを環境温度にまで温めた。このバルク重合を環境温度で 5 時間続けた後、あらゆる未反応のモノマーを真空蒸留した。結果として生じた鎖末端官能性ターポリマー (6.5 g) を回収し、メタノールで洗い、乾燥させた。塩素分析および 1H NMR 測定によれば、このターポリマーは、73.5 モル % の VDF、17.6 モル % の TrFE および 8.9 モル % の CTFE から成る組成を有し、末端 $(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2$ 基を含有している。このターポリマーは、DSC 測定に基づく 112 のピーク融解温度、および 0.41 の固有粘度 (MEK、35) を有していた。

【0060】

実施例 16 ~ 21

末端 $(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2$ 基を含有する VDF / TrFE / CTFE ターポリマーの合成

一連の $(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2$ 基末端 VDF / TrFE / CTFE ターポリマーが、モノマーの供給比率および反応条件を変えた点を除き、実施例 15 で開述されているものと同様な手順に従って、 $((C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2)_3B$ 開始剤を用いることにより調製された。結果として得られたこれらのターポリマーを元素分析、 1H NMR、DSC、および固有粘度 (MEK、35) により分析した。表 2 はそれらの反応条件および実験結果をまとめたものである。

【0061】

【表 2】

表 2 $((C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2)_3B/O_2$ 開始剤により調製された
末端 $(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2$ 基を含有している
VDF / TrFE / CTFE ターポリマーの概要

Ex. No.	モノマー供給 比率(モル%)			ポリマー組成 (モル%)			融解温度		キュリー 温度*		(η) (MEK) (35°C)
	VDF	TrFE	CTFE	VDF	TrFE	CTFE	T _m (°C)	ΔH (J/g)	T _c (°C)	ΔH (J/g)	
16	71	25	4	70.5	19.5	10	119	24	26	0.3	0.42
17	71	26	3	71.8	20.2	8	121	21	25	0.4	0.72
18	71	27	2	72.2	21.3	6.5	127	24	24	0.8	0.55
19	64	32	4	63.1	25.4	11.5	114	18	なし	なし	0.49
20	54	42	4	58	33.1	8.9	124	21	なし	なし	0.63
21	50	47	3	56.2	36.5	7.3	126	20	なし	なし	0.73

*「なし」はキュリー温度が検出されなかったことを反映している。

【0062】

実施例 22 ~ 27

VDF / CTFE コポリマーの水素化による末端 $(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2$ 基を含有した VDF / TrFE / CTFE ターポリマーの合成

第 1 の工程は VDF / CTFE コポリマーの調製である。約 0.10 g (0.55 mmol) の $((C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2)_3B$ 開始剤を、磁気攪拌器を備えた 75 mL 容のオートクレーブにアルゴン雰囲気下に加えた。次いで、そのオートクレーブを液体窒素で冷却した後、そこに 19 g (0.59 モル) の VDF および 7.1 g (0.06

1 モル) の C T F E モノマーを真空蒸留した。得られた混合物を環境温度にまで温め、0.27 ミリモルの酸素をそのオートクレープに導入して、オルガノボランを酸化し、重合を開始させた。このバルク重合を環境温度で5時間続けた後、あらゆる未反応のモノマーを発散させた。結果として生じたコポリマー(11.3 g)を回収し、メタノールで洗い、真空オープン内において70℃で8時間乾燥させた。塩素分析および¹H NMR測定によれば、そのコポリマー組成物は、80.8モル%のVDFおよび19.2モル%のCTFEから成っていた。

【0063】

このVDF/CTFEコポリマーが水素化によりVDF/TrFE/CTFEターポリマーに更に変換された。1つの典型的な実施例においては、先に結果として得られた約1 gのVDF/CTFEコポリマー(80.8/19.2 mol%)が25 mLのTHF中に溶解され、この後、そのコポリマー溶液に0.206 mL(0.77 mmol)のトリ(n-ブチル)スズヒドريدおよび0.015 g(0.091 mmol)のAIBNが加えられた。この水素化反応は60℃で12時間行われた。溶媒を蒸発させた後、結果として得られたVDF/TrFE/CTFEターポリマーを多量のメタノールで洗い、乾燥させた。塩素分析および¹H NMR測定によれば、このターポリマー組成物は、80.8モル%のVDF、11.2モル%のTrFEおよび8.0モル%のCTFEから成っていた。表3は数種類のターポリマーの実験結果をまとめたものである。

【0064】

【表3】

表3 VDF/CTFE(80.8/19.2)コポリマーの水素化
により調製されたVDF/TrFE/CTFEターポリマーの
熱転移温度の概要

Ex. no.	水素化 (%)	コポリマー組成 VDF/TrFE/CTFE(モル比)	T _m (°C)	T _c (°C)
22	-	80.8/0/19.2	ゴム状	-
23	36	80.8/6.9/12.3	ゴム状	-
24	58	80.8/11.2/8.0	100	39
25	65	80.8/12.5/6.7	110	54
26	82	80.8/15.9/3.4	128	63
27	100	80.8/19.2/0	146	96

【0065】

実施例28~34

末端(C₂H₅O)(CH₃)₂SiCH₂CH₂基を含有するVDF/TrFE/CTFEターポリマーの合成

一連の(C₂H₅O)(CH₃)₂SiCH₂CH₂基末端VDF/TrFE/CTFEターポリマーが、開始剤、CTFEモノマー、モノマーの供給比率および反応条件を変えた点を除き、実施例15で開述されているものと同様な手順に従って、((C₂H₅O)(CH₃)₂SiCH₂CH₂)₃B開始剤を用いることにより調製された。結果として得られたこれらのターポリマーを元素分析、¹Hおよび¹⁹F NMR、DSC、ならびに固有粘度(MEK、35℃)により分析した。表4はそれらの実験結果をまとめたものである。見掛け上、この末端シラン基はこれらのターポリマーの特性に影響を及ぼさなかった。基本的には、鎖末端によってではなく、ターポリマーの組成によって決定される、高い誘電定数および環境Curie温度などの望ましい特性を鎖末端官能基化ターポリマーで得ることができる。

【0066】

実施例35~40

末端(C₂H₅O)(CH₃)₂SiCH₂CH₂基を含有するVDF/TrFE/CTFEターポリマーの合成

F E ターポリマーの合成

($(C_2H_5O)(CH_3)_2SiCH_2CH_2$)₃B 開始剤、CFE モノマー、モノマーの供給比率および反応条件を用いる点を除き、実施例 15 で開述されているものと同様な手順に従う。結果として得られた種々のターポリマーを元素分析、¹H および ¹⁹F NMR、DSC、ならびに固有粘度 (MEK、35) により分析した。一連の ($C_2H_5O)(CH_3)_2SiCH_2CH_2$ 基末端 VDF / TrFE / CFE ターポリマーが表 5 にまとめられている。

【 0 0 6 7 】

【表 4】

表5 (($C_2H_5O)(CH_3)_2SiCH_2CH_2$)₃B / O₂ 開始剤により
調製された末端 ($C_2H_5O)(CH_3)_2SiCH_2CH_2$ 基を含有する
VDF / TrFE / CFE ターポリマーの概要

Ex no.	組成(モル%)			融解温度		キュリー温度	
	VDF	TrFE	CFE	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
35	60.1	29.3	1,1-CFE/10.6	115.1	24.5	11.3	1.8
36	62.4	29.8	1,1-CFE/7.8	138.5	18.5	25.2	1.6
37	63.4	30.4	1,1-CFE/6.2	141.8	27.5	37.3	8.6
38	65.3	31.4	1,2-CFE/3.3	147.7	24.4	49.5	8.2
39	65.5	30.8	1,2-CFE/3.7	142.2	25.3	30.8	5.0
40	63.9	30.1	1,2-CFE/6.0	138.0	25.0	25.0	4.0

【 0 0 6 8 】

実施例 4 1 ~ 4 4

末端 ($C_2H_5O)(CH_3)_2SiCH_2CH_2$ 基を含有する VDF / TrFE / VC および VDF / TrFE / VF ターポリマーの合成

($(C_2H_5O)(CH_3)_2SiCH_2CH_2$)₃B 開始剤、ビニルクロリド (VC) またはビニルフルオリド (VF) モノマー、モノマーの供給比率および反応条件を用いる点を除き、実施例 15 で開述されているものと同様な手順に従う。一連の ($C_2H_5O)(CH_3)_2SiCH_2CH_2$ 基末端 VDF / TrFE / VC および VDF / TrFE / VF ターポリマーが表 6 にまとめられている。

【 0 0 6 9 】

【表 5】

表6 (($C_2H_5O)(CH_3)_2SiCH_2CH_2$)₃B / O₂ 開始剤により
調製された末端 ($C_2H_5O)(CH_3)_2SiCH_2CH_2$ 基を含有する
VDF / TrFE / VC および VDF / TrFE / VF ターポリマーの概要

Ex no.	組成(モル%)			融解温度		キュリー温度	
	VDF	TrFE	CFE	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
41	55.1	33.1	VC/11.8	103.0	18.2	14.0	2.1
42	58.3	34.7	VC/7.0	132.8	25.3	27.7	4.5
43	66.7	30.5	VF/2.8	161.1	29.9	81.1	16.4
44	53.8	38.8	VF/7.4	171.2	27.9	103.3	9.0

【 0 0 7 0 】

実施例 4 5 ~ 4 8

末端 ($C_2H_5O)(CH_3)_2SiCH_2CH_2$ 基を含有する VDF / TrFE / HFP ターポリマーの合成

10

20

30

40

50

($(C_2H_5O)(CH_3)_2SiCH_2CH_2$)₃B 開始剤、ヘキサフルオロプロペン(HFP)モノマー、モノマーの供給比率および反応条件を用いる点を除き、実施例15で開述されているものと同様な手順に従う。一連の($C_2H_5O)(CH_3)_2SiCH_2CH_2$ 基末端VDF/TrFE/HFPターポリマーが表7にまとめられている。

【0071】

【表6】

表7 (($C_2H_5O)(CH_3)_2SiCH_2CH_2$)₃B/ O_2 開始剤により調製された末端($C_2H_5O)(CH_3)_2SiCH_2CH_2$ 基を含有するVDF/TrFE/HFPターポリマーの概要

Ex no.	組成(モル%)			融解温度		キュリー温度	
	VDF	TrFE	HFP	Tm(°C)	ΔHm(J/g)	Tc(°C)	ΔHc(J/g)
45	52.6	46.6	0.8	139.3	23.2	49.5	9.3
46	54.3	43.8	1.8	128.3	18.0	40.6	4.1
47	55.2	42.4	2.5	129.1	15.6	35.6	2.6
48	63.1	29.	7.0	96.3	6.8	28.5	3.3

10

【0072】

実施例49

末端(C_2H_5O)₃ $SiCH_2CH_2$ 基を含有するVDF/TrFE/ $CF_2=CFCH_2CH_2Si(CH_3)_2H$ ターポリマーの合成

磁気攪拌器を備えた70ml容のステンレス製オートクレーブ内において対照ラジカル重合を実施した。アルゴン下において3.0gの $CF_2=CFCH_2CH_2Si(CH_3)_2H$ 、0.2gの((C_2H_5O)₃ $SiCH_2CH_2$)₃B、および20mlの CH_3CN を加えた後、20mlのVDFおよび7mlのTrFEを液体窒素温度においてそれらのモノマーを凝縮することにより真空下でその反応器内に導入した。この後、約15mlの O_2 を導入して重合を開始させた。そのオートクレーブを、ゆっくりと室温にまで温めた後、80℃において10時間油浴に浸漬した。未反応のモノマーを回収した後、そのスラリーを真空下において乾燥させることにより、45%の収率で5.5gの白色のポリマー粉末が得られた。塩素分析、ならびに¹Hおよび¹⁹F NMR測定によれば、そのターポリマーは、63.5モル%のVDF、35.5モル%のTrFEおよび1.0モル%の $CF_2=CFCH_2CH_2Si(CH_3)_2H$ から成る組成を持って、(C_2H_5O)₃ Si 基と $Si(CH_3)_2H$ 基との両方を含有している。このターポリマーは、DSC測定に基づく135℃のピーク融解温度、および0.72の固有粘度(MEK、35℃)を有していた。

30

【0073】

実施例50

末端(C_2H_5O)₃ $SiCH_2CH_2$ 基を含有するVDF/TrFE/ $CF_2=CFCH_2CH_2OSi(CH_3)_3$ ターポリマーの合成

実施例49の場合と同様な手順に従って、2.7gの $CF_2=CFCH_2CH_2OSi(CH_3)_3$ 、0.2gの((C_2H_5O)₃ $SiCH_2CH_2$)₃B、および20mlの CH_3CN をアルゴン下において加えた後、20mlのVDFおよび7mlのTrFEを真空下においてその反応器内に導入し、その後、15mlの O_2 を加えて重合を開始させた。そのオートクレーブを、ゆっくりと室温にまで温めた後、80℃において10時間油浴に浸漬した。未反応のモノマーを回収した後、そのスラリーを真空下において乾燥させることにより、63.9モル%のVDF、34.5モル%のTrFEおよび1.6モル%の $CF_2=CFCH_2CH_2OSi(CH_3)_3$ から成る組成を持って、(C_2H_5O)₃ Si 基と $Si(CH_3)_3$ 基との両方を含有する6.5gの白色のポリマーが得られた。このターポリマーは、DSC測定に基づく132℃のピーク融解温度、および0.76の固有粘度(MEK、35℃)を有していた。

40

50

【0074】

実施例 5 1

官能性アセチルペルオキシド開始剤による V D F / H F P の合成

エーテル溶液中における 10 ml (1.0×10^{-4} mol) の 2 - ブロモ - エチルアセチルペルオキシド触媒 (実施例 6 から得られたもの) を 75 ml 容のステンレス鋼製ボンベ (bomb) 反応器に注入した。この後、その溶媒を -30 における真空蒸留により取り除いた。その後、20 ml (0.19 mol) の V D F および 10 ml (0.1 mol) の H F P を液体 N₂ 温度において反応器内に真空凝縮させた。次いで、その反応器をゆっくりと 50 にまで温め、この重合温度に 18 時間維持した後、1 つまたは複数の未反応モノマーを真空除去した。この後、得られた 5 g (約 18 % の変換率) の V D F / H F P ポリマーをアセトン中に溶解し、水 / メタノールで数回沈殿させて不純物を取り除き、最後に 70 で真空乾燥させた。

10

【0075】

実施例 5 2 ~ 5 7

アセチルペルオキシド開始剤による V D F / T r F E / C T F E ターポリマーの合成

幾種類かの官能性ペルオキシド開始剤 (実施例 6 から得られたもの) についても調べた。副反応を最小限にするため、凝縮相における純粋なモノマーを有するバルクプロセスの使用を伴い、臭素および二重結合を担持した低温型のペルオキシド開始剤を選択した。表 8 は、3 種類のアセチルペルオキシド開始剤、即ち、(Br - CH₂CH₂OC(=O)O -)₂、(CH₂=CHCH₂OC(=O)O -)₂、および (CH₂=CHOC(=O)O -)₂ が関係した実験結果をまとめたものである。一般的に、モノマー変換率はかなり乏しくて、ポリマーの分子量は非常に低く、高濃度での (Br - CH₂CH₂OC(=O)O -)₂ 開始剤のみがまともな収率でポリマーをもたらす。結果として得られた種々のポリマーの赤外線スペクトルは、これらの官能性開始剤に存在するカルボニル基の特性ピークである 1780 cm⁻¹ 付近に弱い吸光度ピークを示す。

20

【0076】

【表 7】

表 8 3 種類の低温型ペルオキシド開始剤による重合結果の概要

Ex No.	開始剤*	モノマー (供給比率)**	重合条件		変換率 (%)
			触媒 (モル)	温度 / 時間	
52	A	VDF/TrFE/CTFE/54/42/4	1.0×10^{-3}	50°C/20h	15
53	A	VDF/TrFE/CTFE/54/42/4	4.0×10^{-3}	50°C/20h	31
54	B	VDF/TrFE/CTFE/54/42/4	4.0×10^{-3}	50°C/20h	5
55	B	VDF/TrFE/CTFE/54/42/4	4.0×10^{-3}	70°C/20h	微量
56	C	VDF/TrFE/53/47	1.0×10^{-3}	50°C/20h	5
57	C	VDF/TrFE/CTFE/54/42/4	4.0×10^{-3}	50°C/20h	8

30

*開始剤 A: (BR-CH₂CH₂OC(=O)O-)₂, B: (CH₂=CHCH₂OC(=O)O-)₂, C: (CH₂=CHOC(=O)O-)₂.

**モノマーの供給量: 25ML の VDF / 12ML の TrFE / 1.3ML の CTFE (54 / 42 / 4)、および 25ML の VDF / 12.5ML の TrFE (53 / 47)

40

【0077】

実施例 5 8 ~ 6 1

H₂O₂ 開始剤による V D F / T r F E / C T F E ターポリマーの合成

1 つの実施例においては、0.2 ml (1.8×10^{-3} mol) の過酸化水素水溶液 (30 wt %) および 100 ml のアセトニトリルを 200 ml 容の反応器内において混合した。この反応器を真空にして空気を除去した後、25 ml (0.24 mol) の V D F、12.5 ml (0.19 mol) の T r F E、および 1.3 ml (0.15 mol)

50

のCTFEを液体窒素温度において反応器内に真空蒸留した。次いで、その反応器を急速に100℃にまで加熱し、この温度で4時間維持した。その後、次いで、未反応のモノマーを真空回収し、そのポリマー溶液をメタノール/水混合物中において沈殿させることにより、白色の固体粉末を得た。次いで、そのポリマー固形物をアセトン中に溶解し、メタノール/水で数回沈殿させて不純物を取り除き、最後に70℃で真空乾燥することにより8.6g(32.6%の変換率)の生成物が得られた。¹H NMRおよび元素分析により測定されたこのターポリマーの組成は、VDF/TrFE/CTFE=62.9/30.3/6.8である。GPCにより測定したところ、ポリマーのモル平均分子量(Mn)は約25,000であり、分子量分布は2.0であった。表9は、ヒドロペルオキシド開始剤により調製された数種類のVDF/TrFE/CTFEターポリマーをまとめたものである。全体的に、これらのポリマーの収率は十分に良好であって、(H₂O₂)の濃度に依存し、このVDF/TrFE/CTFEターポリマーに対する最適値は約2%である。このポリマーの分子量は基本的に(触媒)/(モノマー)の比率によって制御され、比率が高くなればなるほど分子量は低くなる。結果として得られるポリマーは、低分子量(白色の軟質ワックス)から高分子量(白色の粉末)まで広範囲にわたる。

【0078】

【表8】

表9 H₂O₂開始剤により調製されたVDF/TrFE/CTFEターポリマーの概要

Ex no.	モノマー供給量 (モル比)	ポリマー組成 (モル比)	触媒 (H ₂ O ₂)/(M) (%)	変換率 (%)	Mn/Mw/PDI x10 ⁻³
58	54/42/4	63.0/30.4/6.6	10	60.9	3.1/6.8/2.2
59	54/42/4	60.2/32.6/7.2	5	77.5	6.6/11.9/1.8
60	54/42/4	69.5/24.7/5.8	2	90.0	10.0/16.3/1.6
61	54/42/4	62.9/30.3/6.8	0.4	51.6	14.7/29.6/2.0

重合条件:温度=100℃、時間=4時間、溶媒=100mlのアセトニトリル

【0079】

実施例62～66

AI BN / / , - ジョードペルフルオロブタン開始剤によるVDF/TrFE/CTFEターポリマーの合成

1つの典型的な反応においては、0.3g(1.83×10⁻³mol)のAI BN開始剤を30mlのアセトニトリル溶媒中に溶解し、75ml容のステンレス鋼製反応器に入れた。次いで、0.4g(0.84×10⁻³mol)のジョードペルフルオロブタン連鎖移動剤をその反応器内の溶液に加えた。その反応器を真空にして空気を除去した後、次いで、25ml(0.24mol)のVDF、12.5ml(0.19mol)のTrFE、および1.3ml(0.15mol)のCTFEモノマーを液体窒素温度において反応器内に真空蒸留した。その反応器を急速に80℃にまで加熱し、この温度で4時間維持した。未反応のモノマーを取り除いた後、そのポリマー溶液をメタノール/水混合物中において沈殿させ、アセトン中に溶解し、且つ、水/メタノール混合物で再沈殿させることにより2回精製した。得られた16.0g(48.5%の変換率)のポリマーの組成は68.7/25.5/5.8のVDF/TrFE/CTFEであり、モル平均分子量(Mn)は約20000であり、分子量分布は1.7であった。

【0080】

【表 9】

表10 AIBN/ α , ω -ジヨードペルフルオロブタンにより開始された
VDF/TrFE/CTFEターポリマーの概要

Ex. no.	ポリマー 組成	収率/ 時間 (h)	Mn/Mw $\times 10^{-3}$	ヨウ素/ 連鎖	融解温度		キュリー温度	
					T _m (°C)	ΔH (J/g)	T _c (°C)	ΔH_c (J/g)
62	69.3/23.2/7.5	26/3	9.6/18.2	2.0	113.7	20.9	23.7	3.3
63	62.9/29.4/7.7	30/4	9.8/19.0	2.0	118.2	23.2	27.6	4.9
64	72.7/21.3/6.0	36/6	11.1/19.1	1.6	117.9	24.3	28.6	5.1
65	67.7/26.7/5.6	51/8	16.1/35.7	1.8	125.3	26.9	32.5	7.0
66	67.2/27.6/5.2	65/10	20.2/32.1	1.8	126.0	27.6	33.0	6.3

重合条件: 重合温度=80℃、重合時間=4時間、溶媒=30mlのアセトニトリル、
AIBNの量=1.83 $\times 10^{-3}$ mol、I(CF₂)₂I=1.76 $\times 10^{-3}$ mol

【0081】

実施例 67

VDF/TrFE/CF₂=CFCH₂CH₂OHターポリマーの合成

VDF/TrFE/CF₂=CFCH₂CH₂OSi(CH₃)₃(63/35/2の
モル%比)ターポリマー(2g)を30mlのTHF中に溶解した。約10mlの6Nの
HCl/H₂O溶液を加えた後、その混合物を室温で5時間撹拌した。すべての揮発成分
を除去した後、得られたポリマーを30mlのメタノールで3回洗い、80℃において2
4時間真空下で乾燥させた。¹H NMRスペクトルに基づけば、O-Si(CH₃)₃
の-OHへの変換率は98%よりも大きかった。

【0082】

実施例 68

シンナモイル基を含有するVDF/TrFEコポリマーの合成

実施例 67 から得られたOH基を含有するVDF/TrFE/CF₂=CFCH₂CH₂
OHターポリマー(2g)を30mlのTHF中に溶解した。2.0gのピリジンおよ
び2.0gのシンナモイルクロリドを加えた後、その混合物を撹拌し、5時間還流させた
。すべての揮発成分を除去した後、得られたポリマーを30mlのメタノールで3回洗い
、80℃において24時間真空下で乾燥させた。¹H NMRスペクトルに基づけば、O
-Hの-O-C(=O)CH=CH-C₆H₅への変換率は95%よりも大きかった。

【0083】

実施例 69

紫外線照射によるシンナモイル基を含有したVDF/TrFEコポリマーの架橋

実施例 68 から得られたシンナモイル基を含有する約50mgのVDF/TrFEコポ
リマーを0.5mlのアセトン中に完全に溶解した。次いで、その均一なポリマー溶液を
30秒間紫外線照射に晒した。即座にその溶液中でゲル粒子が観測された。結果として生
じた不溶性ポリマーのFTIRスペクトルは、-O-C(=O)CH=CH-C₆H₅の
環状ブチル構造(架橋剤)への高い変換率(>85%)を示した。

【0084】

本発明の好適な実施形態およびその多能性(versatility)の例のみがこ
の開示で示され、説明されている。本発明は様々な他の組み合わせおよび環境において使
用することができ、また、本明細書で示されているとおりの発明概念の範囲内で変更また
は修正できることを理解すべきである。従って、例えば、当業者であれば、日常的な実験
を行うことにより、ここで開示されている特定の物質および手順に対する数多くの同等物
を認識し、またはそれらを確認することができよう。そのような同等物はこの発明の範囲
内であると見なされ、以下の特許請求項によりカバーされる。

【図 1 A】

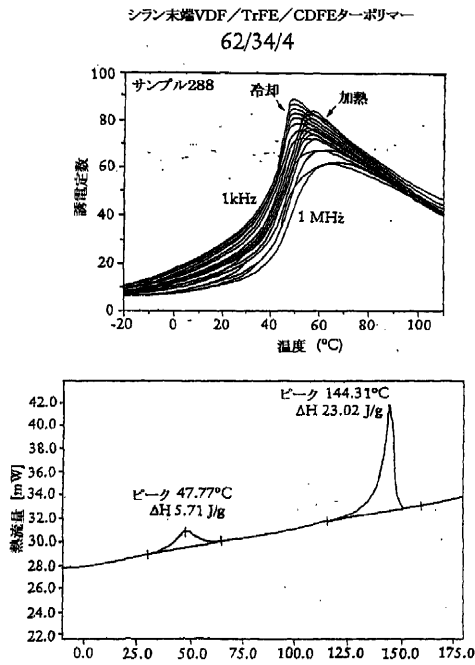


Figure 1A

【図 1 B】

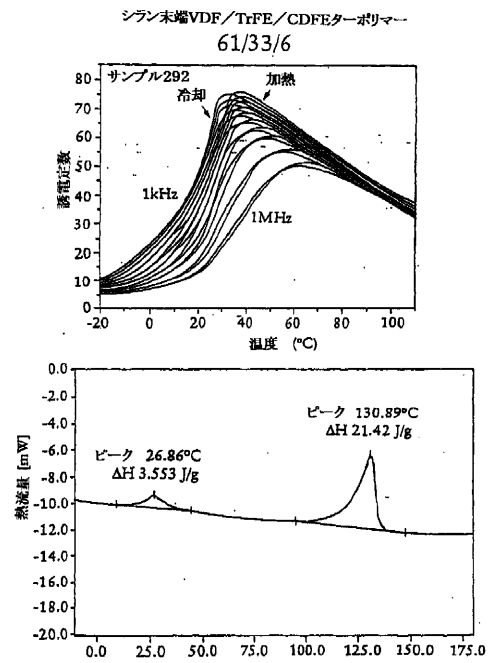


Figure 1B

【図 2】

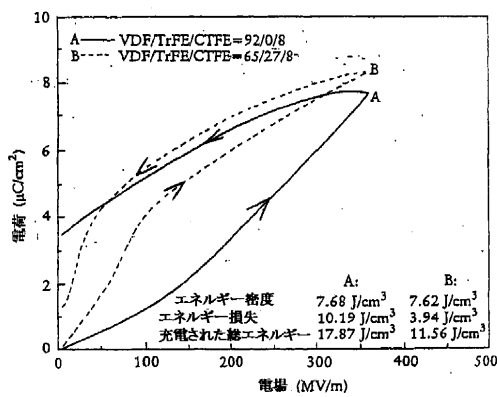


Figure 2

【図 3】

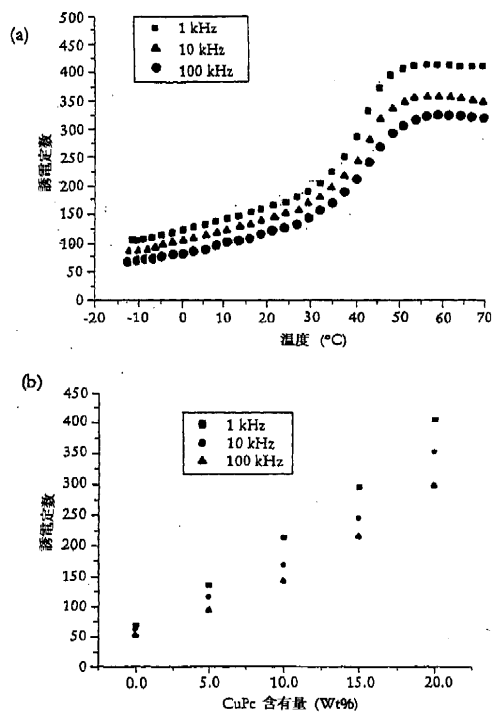


Figure 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2006/042473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F214/22 C08F8/00 C08L27/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 7 078 101 B1 (RAMOTOWSKI THOMAS S [US] ET AL) 18 July 2006 (2006-07-18) abstract; claims 1-8 figures 3,5 column 6	1-9, 11-14
X Y	US 6 355 749 B1 (CHUNG TZE-CHIANG [US] ET AL) 12 March 2002 (2002-03-12) abstract; claims 1-8 column 4, line 54 column 5, lines 15-36	1-14,21, 22 1-22
X	US 6 911 509 B1 (CHUNG TZE-CHIANG [US] ET AL) 28 June 2005 (2005-06-28) abstract; claims 1-11	21,22

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 2007

Date of mailing of the international search report

12/06/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31651 eponl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bergmans, Koen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/042473

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 329 471 B1 (MIZUIDE FUMIYO [JP] ET AL) 11 December 2001 (2001-12-11) abstract; claims 1-12	1-14, 21, 22
Y	WO 02/083780 A1 (PENN STATE RES FOUND [US]) 24 October 2002 (2002-10-24) abstract; claims 1-32	1-22
X	US 6 235 433 B1 (AMANO KOSUKE [JP] ET AL) 22 May 2001 (2001-05-22) abstract; claims 1-23	1, 15-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/042473

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 7078101	B1	18-07-2006	NONE	
US 6355749	B1	12-03-2002	NONE	
US 6911509	B1	28-06-2005	US 2006041090 A1	23-02-2006
US 6329471	B1	11-12-2001	DE 19911726 A1 JP 11269225 A	23-09-1999 05-10-1999
WO 02083780	A1	24-10-2002	NONE	
US 6235433	B1	22-05-2001	NONE	

フロントページの続き

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

(71)出願人 506280823

ダイキン・インスティテュート・オブ・アドバンスト・ケミストリー・アンド・テクノロジー・インコーポレイテッド

DAIKIN INSTITUTE OF ADVANCED CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, INC.

アメリカ合衆国、10962 ニュー・ヨーク州、オレンジバーグ、オリンピック・ドライブ、20

(74)代理人 100064746

弁理士 深見 久郎

(74)代理人 100085132

弁理士 森田 俊雄

(74)代理人 100083703

弁理士 仲村 義平

(74)代理人 100096781

弁理士 堀井 豊

(74)代理人 100109162

弁理士 酒井 將行

(74)代理人 100111246

弁理士 荒川 伸夫

(74)代理人 100124523

弁理士 佐々木 真人

(72)発明者 チュン, トゥゼ - チアン

アメリカ合衆国、16803 ペンシルベニア州、ステート・カレッジ、ティーベリー・レーン、781

(72)発明者 チャン, ジチャン

アメリカ合衆国、16803 ペンシルベニア州、ステート・カレッジ、パイロ・ブルバード、318、アパートメント・アイ

(72)発明者 チェン, シャンタオ

アメリカ合衆国、16803 ペンシルベニア州、ステート・カレッジ、パイロ・ブルバード、330、アパートメント・ディ

(72)発明者 久保 勝義

アメリカ合衆国、10543 ニュー・ヨーク州、ママロネック、グランド・ストリート、39、ナンバー・3309

(72)発明者 木河 浩司

アメリカ合衆国、10580 ニュー・ヨーク州、ライ、フォレスト・アベニュー、658

Fターム(参考) 4J002 BD141 BD142 DC006 DE066 DE096 DE106 DE136 DM006 EU026 FD206

GQ00

4J100 AC22Q AC22R AC23Q AC23R AC24P AC25Q AC25R AC26Q AC26R AC27Q

AC27R AC30Q AC30R AC31Q AC31R AC41Q AC41R AE39Q AE39R AL08Q

AL08R BB18Q BB18R CA04 CA05 DA01 DA55 DA57 FA03 FA05

JA43