

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6420313号
(P6420313)

(45) 発行日 平成30年11月7日 (2018. 11. 7)

(24) 登録日 平成30年10月19日 (2018. 10. 19)

(51) Int. Cl.

C O 8 F 214/22

(2006.01)

F I

C O 8 F 214/22

請求項の数 16 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2016-505875 (P2016-505875)	(73) 特許権者	505005522
(86) (22) 出願日	平成26年3月27日 (2014. 3. 27)		アルケマ フランス
(65) 公表番号	特表2016-514753 (P2016-514753A)		フランス国エフ92700コロンプ、リュ
(43) 公表日	平成28年5月23日 (2016. 5. 23)		・デスティエンヌ・ドルブ、420
(86) 国際出願番号	PCT/FR2014/050721	(73) 特許権者	502205846
(87) 国際公開番号	W02014/162080		サントル ナショナル ドゥ ラ ルシェ
(87) 国際公開日	平成26年10月9日 (2014. 10. 9)		ルシュ シアンティフィク
審査請求日	平成29年2月27日 (2017. 2. 27)		フランス国 パリ セデックス 16 リ
(31) 優先権主張番号	1352981		ュ ミシエール・アンジュ 3
(32) 優先日	平成25年4月3日 (2013. 4. 3)	(73) 特許権者	513127294
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		ユニベルシテ・ドウ・モンペリエ・2・シ
			アンス・エ・テクニク
			フランス国、エフ-34095・モンペリ
			エ・セデックス・5、プラス・ユージェー
			ヌ・パタイヨン、2

最終頁に続く

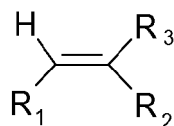
(54) 【発明の名称】 フッ化ビニリデンおよびトリフルオロエチレンを含有するコポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレンおよび少なくとも1つの第3のモノマーのランダム線状コポリマーであって、第3のモノマーが、100 g/molを超えるモル質量を有し、式：

【化 1】



10

[式中、 R_1 は水素原子またはフッ素原子を表し、 R_2 および R_3 は互いに独立して、 C_1 、 F 、 CF_3 、ホスホネート、カルボン酸、 SO_2X (ここで、 X は、 F 、 OK 、 ONa または OH を表す) または $Si(OR)_3$ (ここで、 R は、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す) から選ばれる]

に対応し、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン、、-ジフルオロアクリル酸および2-(トリフルオロ)メタクリル酸から選ばれる、ランダム線状コポリマー。

【請求項 2】

・フッ化ビニリデンモノマーから生じるユニットのモル割合が40%から90%までであり；

20

・トリフルオロエチレンモノマーから生じるユニットのモル割合が5%から50%までであり；および

・第3のモノマーから生じるユニットのモル割合が1%から20%までである、請求項1に記載のコポリマー。

【請求項3】

・フッ化ビニリデンモノマーから生じるユニットのモル割合が55%から80%までであり；

・トリフルオロエチレンモノマーから生じるユニットのモル割合が10%から40%までであり；および

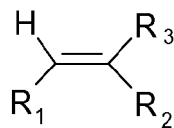
・第3のモノマーから生じるユニットのモル割合が2%から18%までである、請求項1に記載のコポリマー。

10

【請求項4】

フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、および、モル質量が100 g/molを超える少なくとも1つの第3のモノマーの反応混合物を共重合する段階を含むコポリマーを調製するための方法であって、第3のモノマーが、式：

【化2】



20

[式中、 R_1 は水素原子またはフッ素原子を表し、 R_2 および R_3 は互いに独立して、 Cl 、 F 、 CF_3 、および、ホスホネート基、カルボン酸基、 SO_2X 基（ここで、 X は、 F 、 OK 、 ONa または OH を表す）または $\text{Si}(\text{OR})_3$ 基（ここで、 R は、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す）から選択される官能基から選ばれる]

に対応し、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、、- ジフルオロアクリル酸および 2 - (トリフルオロ)メタクリル酸から選ばれ、反応混合物が連鎖移動剤を欠いている、コポリマーを調製するための方法。

【請求項5】

・反応混合物におけるフッ化ビニリデンのモル割合が40%から90%までであり；
・反応混合物におけるトリフルオロエチレンのモル割合が5%から50%までであり；
および

30

・反応混合物における第3のモノマーのモル割合が1%から20%までであり；
モル割合が、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレンおよび第3のモノマーの和に対するものである、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

・反応混合物におけるフッ化ビニリデンのモル割合が55%から80%までであり；
・反応混合物におけるトリフルオロエチレンのモル割合が10%から40%までであり；
および

・反応混合物における第3のモノマーのモル割合が2%から18%までであり；
モル割合が、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレンおよび第3のモノマーの和に対するものである、請求項4に記載の方法。

40

【請求項7】

反応混合物が、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、少なくとも1つの第3のモノマー、ラジカル開始剤ならびに溶媒および/または水の混合物からなる、請求項4から6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

反応混合物が、60 と 90 との間の反応開始のための温度まで加熱される、請求項4から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

50

反応混合物が、70 と 80 との間の反応開始のための温度にまで加熱される、請求項 4 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

反応混合物が、72 と 76 との間の反応開始のための温度にまで加熱される、請求項 4 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つのコポリマーを含むフィルム。

【請求項 12】

請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つのコポリマーを含むメンブラン

。

【請求項 13】

請求項 11 に記載のフィルムを含む圧電性デバイス。

【請求項 14】

請求項 11 に記載のフィルムを含む強誘電性デバイス。

【請求項 15】

請求項 11 に記載のフィルムを含む焦電性デバイス。

【請求項 16】

請求項 11 に記載のフィルムを含む被覆物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ化ビニリデン (VDF)、トリフルオロエチレン (TrFE) および少なくとも 1 つの第 3 のモノマーに基づくコポリマーに関し、また、これらのコポリマーを調製するための方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

フルオロポリマーは、光学、マイクロエレクトロニクスおよびメンブラン技術が介在して、塗料または特殊被覆から、漏出防止シールまでの多数の用途に対して注目すべき特性を有する化合物の一群である。これらのフルオロポリマーの中で、コポリマーが、それらの多様性、それらの形態、それらの並外れた特性およびそれらの汎用性のために特に好都合である。

【0003】

Yagi らによる論文、Polymer Journal、6、429 - 436 (1979) は、フッ化ビニリデンのトリフルオロエチレンとの従来の共重合を記載している。これらのコポリマーは、Higashihata らによる論文、Ferroelectrics、2、85 - 92 (1981) において議論されるように、特に好都合な圧電特性を示す。

【0004】

Wang らによる論文、Macromolecules、39、4268 - 4271 (2006)、Lu らによる論文、Macromolecules、39、6962 - 6968 (2006)、Lu らによる論文、J. Am. Chem. Soc.、128、8120 - 8121 (2006) および Zhang らによる論文、Macromolecules、40、783 - 785 (2007) は、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレンおよびクロロトリフルオロエチレン (CTFE) のターポリマーを、フッ化ビニリデンを CTFE と共重合し、続いて、CTFE ユニットの塩素原子を還元することによって調製するための方法を記載している。

【0005】

さらに、制御されたラジカル共重合技術、すなわち、ポリマーのモル質量および多分散性指数の制御を得ることを可能にする技術もまた提供されている。

【0006】

10

20

30

40

50

文献US 6 3 5 5 7 4 9は、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレンおよびモノマー（CTFEまたはHFPなど）のターポリマーを、酸素の存在下においてボラン化合物によって制御される共重合プロセスに従って調製することを記載している。同様に、Chungらによる論文、Macromolecules、35、7678-7684(2002)は、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレンおよび塩素化モノマー（CTFE、CDFE、すなわち2-クロロ-1,1-トリフルオロエチレン、VC、すなわち塩化ビニル、CFE、すなわち1,1-クロロフルオロエチレン）のターポリマーを、ボラン化合物によって制御される共重合に従って製造することも記載している。フッ素化モノマー（VF、すなわちフッ化ビニル、HFP）もまた、参照として使用される。この技術は、ボラン化合物の費用が大きいこと、および、ボラン化合物がもたらす爆発の危険性のために実際に行うことが困難である。

10

【0007】

制御されたラジカル共重合の他の方法は、キサントゲン酸化合物をMADIX（これは、「Macromolecular Design via Interchange of Xanthates」（ザンテートの相互交換を介した高分子設計）の略である。）という名のもとでの連鎖移動剤として使用することに基づいており、または、連鎖移動剤としてのヨウ素化合物によるものでもある。

【0008】

この分野における関連研究を要約する2つの総説が、Macromolecules、43、10163-10184(2010)において、また、Chem. Rev.、109、6632-6686(2009)において発表されている。

20

【0009】

文献US 2 0 0 8 / 0 0 8 1 1 9 5は、2つの官能性末端を示し、ボラン系移動剤またはジヨウ素系移動剤により制御される重合によって調製されるターポリマー（P(VDF-TrFE-CTFE)ターポリマーなど）を記載している。

【0010】

Liらによる論文、J. Appl. Polym. Sci.、122、3007-3015(2011)はP(VDF-TrFE-CTFE)ターポリマーの合成および結晶化を記載している。

【0011】

Saint Loupらによる論文、Macromolecules、35、1524-1536(2002)は、VDFおよびHFPの共重合を記載し、過酸化水素によって開始される、VDF、HFPおよびCTFEのターポリマー重合も記載している。

30

【0012】

P(VDF-TrFE-CFE)ターポリマーおよびP(VDF-TrFE-CTFE)ターポリマーの特性が、Xuらによる論文、Appl. Phys. Lett.、78、2360-2362(2001)、Jeongらによる論文、Appl. Phys. Lett.、85、4857-4859(2004)、Claudeらによる論文、Appl. Phys. Lett.、91、212904(2007)およびClaudeらによる論文、Chem. Mater.、20、2078-2080(2008)において調査される。

40

【0013】

Zhuらによる論文、Macromolecules、45、2937-2954(2012)は、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)ファミリーのいくつかのポリマーの強誘電特性、特に、P(VDF-TrFE-CDFE)ターポリマー、P(VDF-TrFE-CTFE)ターポリマー、P(VDF-TrFE-HFP)ターポリマーおよびP(VDF-TrFE-CFE)ターポリマーの強誘電特性を記載している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

50

【特許文献1】米国特許第6355749号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2008/0081195号明細書

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】Yagi, Polymer Journal, 6, 429-436 (1979)

【非特許文献2】Higashihata, Ferroelectrics, 2, 85-92 (1981)

【非特許文献3】Wang, Macromolecules, 39, 4268-4271 (2006)

10

【非特許文献4】Lu, Macromolecules, 39, 6962-6968 (2006)

【非特許文献5】Lu, J. Am. Chem. Soc., 128, 8120-8121 (2006)

【非特許文献6】Zhang, Macromolecules, 40, 783-785 (2007)

【非特許文献7】Chung, Macromolecules, 35, 7678-7684 (2002)

【非特許文献8】Macromolecules, 43, 10163-10184 (2010)

20

【非特許文献9】Chem. Rev., 109, 6632-6686 (2009)

【非特許文献10】Li, J. Appl. Polym. Sci., 122, 3007-3015 (2011)

【非特許文献11】Saint Loup, Macromolecules, 35, 1524-1536 (2002)

【非特許文献12】Xu, Appl. Phys. Lett., 78, 2360-2362 (2001)

【非特許文献13】Jeong, Appl. Phys. Lett., 85, 4857-4859 (2004)

【非特許文献14】Claude, Appl. Phys. Lett., 91, 212904 (2007)

30

【非特許文献15】Claude, Chem. Mater., 20, 2078-2080 (2008)

【非特許文献16】Zhu, Macromolecules, 45, 2937-2954 (2012)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

しかしながら、新規なフッ素化コポリマー、特に、VDFおよびTrFEに基づく新規なコポリマーを開発することが依然として求められている。

40

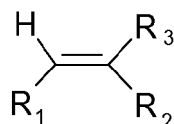
【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は第一に、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレンおよび少なくとも1つの第3のモノマーを共重合することによって得られるコポリマーであって、前記第3のモノマーが、100g/molを超えるモル質量を有し、式：

【0018】

【化 1】



[式中、 R_1 は水素原子またはフッ素原子を表し、 R_2 および R_3 は互いに独立して、 Cl 、 F 、 CF_3 、および、ホスホネート基、カルボン酸基、 SO_2X 基（ここで、 X は、 F 、 OK 、 ONa または OH を表す）または $\text{Si}(\text{OR})_3$ 基（ここで、 R は、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す）から選択される官能基から選ばれる] に対応するコポリマーに関する。

10

【0019】

一実施形態によれば、第3のモノマーは、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン、ジフルオロアクリル酸、2-(トリフルオロ)メタクリル酸、ビニルホスホン酸ジメチル、プロモトリフルオロエチレン、トリフルオロ酢酸ビニル、イタコン酸および2-(トリフルオロメチル)アクリル酸 t -ブチルから選ばれる。

【0020】

一実施形態によれば、

・フッ化ビニリデンモノマーから生じるユニットのモル割合は40%から90%までであり、好ましくは55%から80%までである；

20

・トリフルオロエチレンモノマーから生じるユニットのモル割合は5%から50%までであり、好ましくは10%から40%までである；および

・少なくとも1つの第3のモノマーから生じるユニットのモル割合は1%から20%までであり、好ましくは2%から18%までである。

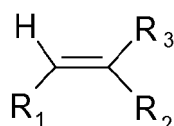
【0021】

本発明の別の主題は、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、および、モル質量が 100 g/mol を超える少なくとも1つの第3のモノマーの反応混合物を共重合する段階を含むコポリマーを調製するための方法であって、第3のモノマーが式：

【0022】

【化 2】

30



[式中、 R_1 は水素原子またはフッ素原子を表し、 R_2 および R_3 は互いに独立して、 Cl 、 F 、 CF_3 およびホスホネート基、カルボン酸基、 SO_2X 基（ X は、 F 、 OK 、 ONa または OH を表す）または $\text{Si}(\text{OR})_3$ 基（ R は、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す）から選択される官能基から選ばれる] に対応する、コポリマーを調製するための方法である。

【0023】

40

一実施形態によれば、第3のモノマーは、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン（すなわち 1234yf）、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン、ジフルオロアクリル酸、2-(トリフルオロ)メタクリル酸、ビニルホスホン酸ジメチル、プロモトリフルオロエチレン、トリフルオロ酢酸ビニル、イタコン酸および2-(トリフルオロメチル)アクリル酸 t -ブチルから選ばれる。

【0024】

一実施形態によれば、

・反応混合物におけるフッ化ビニリデンのモル割合は40%から90%までであり、好ましくは55%から80%までである；

・反応混合物におけるトリフルオロエチレンのモル割合は5%から50%までであり、

50

好ましくは 10% から 40% までである ; および

・ 反応混合物における第 3 のモノマーのモル割合は 1% から 20% までであり、好ましくは 2% から 18% までであり ;

該モル割合は、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレンおよび第 3 のモノマーの和に対するものである。

【0025】

一実施形態によれば、反応混合物は連鎖移動剤を欠いている。

【0026】

一実施形態によれば、反応混合物は、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、少なくとも 1 つの第 3 のモノマー、ラジカル開始剤ならびに溶媒および / または水の混合物を本質的に含み、好ましくは、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、少なくとも 1 つの第 3 のモノマー、ラジカル開始剤ならびに溶媒および / または水の混合物からなる。

10

【0027】

一実施形態によれば、反応混合物は、60 と 90 との間の反応開始のための温度にまで、好ましくは 70 と 80 との間の反応開始のための温度にまで、より好ましくは 72 と 76 との間の反応開始のための温度にまで加熱される。

【0028】

一実施形態によれば、上記のコポリマーは上述の方法によって調製される。

【0029】

本発明の別の主題は、少なくとも 1 つの上記のようなコポリマーを含むフィルムまたはメンブランである。

20

【0030】

本発明の別の主題は、そのようなフィルムを含む圧電性デバイスである。

【0031】

本発明の別の主題は、そのようなフィルムを含む強誘電性デバイスである。

【0032】

本発明の別の主題は、そのようなフィルムを含む焦電性デバイスである。

【0033】

本発明の別の主題は、そのようなフィルムを含む被覆物である。

【0034】

本発明によって最新技術において存在する必要性を満たすことができる。

30

【0035】

本発明は、圧電性化合物、強誘電性化合物または焦電性化合物を製造するために特に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図 1 a】ポリ (V D F - t e r - T r F E - t e r - 1 2 3 4 y f) ターポリマー (実施例 1 を参照) の d_6 - アセトン中での 1H - NMR スペクトル (20 、 400 MHz) を示す図である。

【図 1 b】同じターポリマーの d_6 - アセトン中での ^{19}F - NMR スペクトル (20 、 400 MHz) を示す図である。

40

【図 2 a】ポリ (V D F - t e r - T r F E - t e r - 1 2 3 4 y f) ターポリマー (実施例 2 を参照) の d_6 - アセトン中での 1H - NMR スペクトル (20 、 400 MHz) を示す図である。

【図 2 b】同じターポリマーの d_6 - アセトン中での ^{19}F - NMR スペクトル (20 、 400 MHz) を示す図である。

【図 3 a】ポリ (V D F - t e r - T r F E - t e r - 1 2 3 4 y f) ターポリマー (実施例 3 を参照) の d_6 - アセトン中での 1H - NMR スペクトル (20 、 400 MHz) を示す図である。

【図 3 b】同じターポリマーの d_6 - アセトン中での ^{19}F - NMR スペクトル (20

50

、400MHz)を示す図である。

【図4a】ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)ターポリマー(実施例4を参照)の d_6 -アセトン中での ^1H -NMRスペクトル(20、400MHz)を示す図である。

【図4b】同じターポリマーの d_6 -アセトン中での ^{19}F -NMRスペクトル(20、400MHz)を示す図である。

【図5a】ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)ターポリマー(実施例5を参照)の d_6 -アセトン中での ^1H -NMRスペクトル(20、400MHz)を示す図である。

【図5b】同じターポリマーの d_6 -アセトン中での ^{19}F -NMRスペクトル(20、400MHz)を示す図である。 10

【図6a】ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン)ターポリマー(実施例6を参照)の d_6 -アセトン中での ^1H -NMRスペクトル(20、400MHz)を示す図である。

【図6b】同じターポリマーの d_6 -アセトン中での ^{19}F -NMRスペクトル(20、400MHz)を示す図である。

【図7a】ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-ビニルホスホン酸ジメチル)ターポリマー(実施例7を参照)の d_6 -アセトン中での ^1H -NMRスペクトル(20、400MHz)を示す図である。

【図7b】同じターポリマーの d_6 -アセトン中での ^{19}F -NMRスペクトル(20、400MHz)を示す図である。 20

【図8a】ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-イタコン酸)ターポリマー(実施例8を参照)の d_6 -アセトン中での ^1H -NMRスペクトル(20、400MHz)を示す図である。

【図8b】同じターポリマーの d_6 -アセトン中での ^{19}F -NMRスペクトル(20、400MHz)を示す図である。

【図9a】ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-ジフルオロアクリル酸)ターポリマー(実施例9を参照)の d_6 -アセトン中での ^1H -NMRスペクトル(20、400MHz)を示す図である。

【図9b】同じターポリマーの d_6 -アセトン中での ^{19}F -NMRスペクトル(20、400MHz)を示す図である。 30

【発明を実施するための形態】

【0037】

次に、下記の記載においてより詳しく、また、黙示的に限定されることなく、本発明が記載される。

【0038】

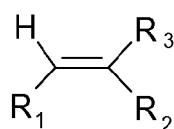
本発明は、TrFEと、VDFと、少なくとも1つの第3のモノマーとの間における重合反応によるコポリマーの調製を提供する。

【0039】

用語「コポリマー」は本明細書では、化学的に異なる少なくとも3つのタイプのコモノマーの共重合から生じるポリマーを意味する。第3のモノマーは、TrFEおよびVDFとは異なるものであり、100g/molを超えるモル質量を示し、式： 40

【0040】

【化3】



[式中、 R_1 は水素原子またはフッ素原子を表し、 R_2 および R_3 は互いに独立して、 C_1 、 F 、 CF_3 、および、ホスホネート基、カルボン酸基、 SO_2X 基(ここで、 X は、 50

F、OK、ONaまたはOHを表す)またはSi(OR)₃基(ここで、Rは、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を表す)から選択される官能基から選ばれる]に対応する。「官能基」は、本明細書では、少なくとも2個の原子を含み、これらの原子のうちの少なくとも1個がCおよびHとは異なる、原子の群を意味するものと理解される。

【0041】

一実施形態によれば、本発明のコポリマーは、3つの異なるモノマーからなるターポリマーである。

【0042】

別の実施形態によれば、本発明のコポリマーは、異なる構造を有する4つのモノマーから構成される。

【0043】

本発明によるコポリマーはランダム状および線状である。

【0044】

好ましくは、第3のモノマーは150 g/mol以下のモル質量を示し、特に、145 g/mol以下または140 g/mol以下のモル質量を示す。

【0045】

一実施形態によれば、第3のモノマーは、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン(すなわち1234yf)、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン、
、
-ジフルオロアクリル酸、2-(トリフルオロ)メタクリル酸、ビニルホスホン酸ジメチル、プロモトリフルオロエチレン、トリフルオロ酢酸ビニル、イタコン酸および2-(トリフルオロメチル)アクリル酸t-ブチルから選ばれる。

【0046】

重合反応は好ましくは、制御されたラジカル重合とは対照的に、従来型のものである。すなわち、重合は、連鎖移動剤を用いることなく行われる。

【0047】

「連鎖移動剤」は、重合反応において連鎖移動を引き起こすことができる物質を意味するものと理解される。連鎖移動は、成長するポリマー鎖の末端における反応性ラジカル、別の分子への移動である。キサントゲン酸化合物、ヨウ素化合物またはボラン化合物は連鎖移動剤の例である。AmeduriおよびBoutevinによる、Well Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applicationsと題される著作、発行: Elsevier、Amsterdam(2004)を参照することができる。

【0048】

従来型の重合反応によって、特に、制御されたラジカル重合よりも大きい多分散性指数を得ることができる。

【0049】

重合反応はラジカル開始剤の存在下で行われる。後者は、例えば、tert-ブチルペルオキシビバレート(すなわちTBPI)、tert-アミルペルオキシビバレート、ビス(4-(tert-ブチル)シクロヘキシル)ペルオキシジカルボネート、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムもしくは過硫酸カリウム、ベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、tert-ブチルペルオキシドまたは2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサンであってもよい。

【0050】

反応は、例えば、1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン、アセトニトリル、メチルエチルケトン、炭酸ジメチル、2,2,2-トリフルオロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、酢酸メチル、酢酸エチル、シクロヘキサノン、水およびこれらの混合物から選ばれる溶媒において行われる。

【0051】

反応は好ましくは、10 から200 までの温度、好ましくは35 から170 までの温度、および10 barから120 barまでの圧力、好ましくは20 barから8

10

20

30

40

50

0 barまでの圧力において行われる。最適な温度の選定は、使用される開始剤に依存する。一般に、反応は、開始剤の半減期がおよそ1時間である温度で、少なくとも6時間行われる。

【0052】

60 と90 との間における反応温度が、好ましくは70 と80 との間における反応温度が、より特には72 と76 との間における反応温度がいくつかの実施形態では適切である。

【0053】

好ましい実施形態によれば、ターポリマーにおけるVDFユニットのモル割合は、40 %から90 %までであり、好ましくは55 %から80 %までである。

10

【0054】

好ましい実施形態によれば、ターポリマーにおけるTrFEユニットのモル割合は、5 %から50 %までであり、好ましくは10 %から40 %までである。

【0055】

好ましい実施形態によれば、ターポリマーにおける第3のモノマーから生じるユニットのモル割合は、1 %から20 %までであり、好ましくは2 %から18 %までである。

【0056】

得られるターポリマーのモル質量は、好ましくは20000 g/molから100000 g/molまでであり、より好ましくは20000 g/molから80000 g/molまでである。モル質量が大きいほど、得られる材料の特性が良好になる。

20

【0057】

得られるターポリマーの多分散性指数は、好ましくは1.4から3.5までであり、より好ましくは1.48から2.5までである。

【0058】

本発明に従って得られるコポリマーは、特に電解質の製造においてまたはメンブランの製造において有用である。本発明に従って得られるコポリマーはまた、圧電性デバイス、強誘電性デバイスまたは焦電性デバイスの製造において、また、被覆物の製造においても有用である。

【実施例】

【0059】

30

下記の実施例により、本発明が、限定されることなく例示される。

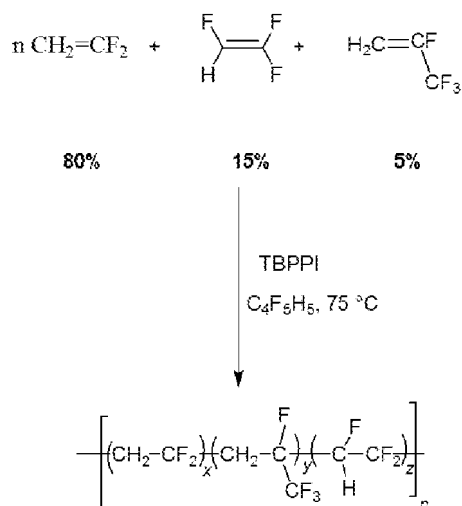
[実施例1]

ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)の合成(VDF:80%; TrFE:15%; 1234yf:5%-初期モル比)

ポリマーのポリ(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)の合成が下記のスキームに従って行われる:

【0060】

【化 4】



10

圧力計、破裂板、ガスの導入および放出のためのバルブを備える100mlのParrr Hastelloyオートクレープでラジカル重合を行う。調節された電子デバイスにより、オートクレープの攪拌および加熱の両方が制御される。この耐漏洩性を確認するために、反応器を1時間、30barの窒素に加圧する。

20

【0061】

窒素が放出されると、反応器を40分間にわたって真空下に置き、その後、ラジカル開始剤(TBPPI、0.589g、すなわち3.38mmol)および溶媒(60mlの1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン)を導入する。続いて、反応器を-60℃に冷却し(アセトン/液体窒素の混合物)、その後、1234yf(1.5g、すなわち0.02mol)、TrFE(3g、すなわち0.038mol)およびVDF(13.0g、すなわち0.203mol)を連続して反応器に導入する。

【0062】

反応器を徐々に74℃に加熱し、圧力および温度の変化を記録する。重合中、反応が発熱性であるために反応器内部の圧力の増大が認められ、その後、圧力の低下が認められ、これは、ガス状フッ素化モノマーが転化し、所望のターポリマーが得られることによりもたらされる。74℃で、圧力は34barに近い(78℃まで温度の急速な増大が認められる)。この発熱に続く時間中、圧力が34barから12barに変化し、温度は74℃で維持される。

30

【0063】

反応および冷却の後、反応器を氷の中に30分間放置し、その後、排気する(これは、未反応のフッ素化モノマーの放出を可能にする)。反応器を開栓後、溶媒を蒸留によって留去し、その後、生成物を冷ペンタンから沈殿させ、ろ別し、最少量のアセトンに再溶解し、再沈殿させ、ろ別し、恒量になるまで真空下で乾燥する(10⁻²bar、60℃)。ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)ターポリマーは白色粉末の形態であり、これを、¹H-NMR分光法(図1a)および¹⁹F-NMR分光法(図1b)によって特性決定する。重量収率(収集されたターポリマーの重量/反応器に導入されたモノマーの重量の和)は62%である。

40

【0064】

[実施例2]

ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)の合成(VDF:70%; TrFE:25%; 1234yf:5%-初期モル比)

ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)ポリマーの合成を実施例1の場合と同じプロトコルに従って行う。

50

【0065】

詳しくは、TBPPi (0.672 g、すなわち3.86 mmol) および60 mlの1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンを100 mlのHC-276反応器にそれぞれ導入して該反応器で上記のように操作する。続いて、反応器を-60 に冷却し(アセトン/液体窒素の混合物)、その後、1234yf (1.66 g、すなわち0.014 mol) およびTrFE (5.94 g、すなわち0.072 mol)、次いでVDF (13 g、すなわち0.203 mol)を連続して反応器に導入する。

【0066】

反応器を徐々に74 に加熱し、圧力および温度の変化を記録する。重合中、反応器内部の圧力の増大が認められ、その後、圧力の低下が認められ、これは、ガス状フッ素化モノマーが転化し、ターポリマーが得られることによりもたらされる。74 で、圧力は37 barに近い(76 まで発熱)。この発熱に続く時間中に、圧力が13 barに低下し、温度は74 で維持される。

10

【0067】

上記の通り、反応および冷却の後、反応器を氷の中に30分間放置し、その後、排気する。開栓後、溶媒を留去する。生成物を冷ペンタンから沈殿させ、ろ別し、真空下で14時間乾燥する(10^{-2} bar、60)。ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)ターポリマーは白色粉末の形態であり、これを、 ^1H -NMR分光法(図2a)および ^{19}F -NMR分光法(図2b)によって特性決定する。重量収率は88%である。

20

【0068】

[実施例3]

ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)の合成(VDF:57%; TrFE:33%; 1234yf:10%-初期モル比)

ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)ポリマーの合成を実施例1の場合と同じプロトコルに従って行う。

【0069】

詳しくは、TBPPi (0.689 g、すなわち5.48 mmol) および60 mlの1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンを100 mlのHC-276反応器にそれぞれ導入し、該反応器で上記のように操作する。続いて、反応器を-60 に冷却し(アセトン/液体窒素の混合物)、その後、1234yf (5 g、すなわち0.043 mol) およびトリフルオロエチレンTrFE (11 g、すなわち0.134 mol)、次いでVDF (15 g、すなわち0.234 mol)を反応器に導入する。

30

【0070】

反応器を徐々に74 に加熱する。重合中、反応が発熱性であるため反応器内部の圧力の増大が認められ、その後、圧力の低下が認められ、これは、ガス状フッ素化モノマーが転化し、所望のポリマーが得られることによりもたらされる。74 で、圧力は38 barに近い(76 まで発熱)。この発熱に続く時間中に、圧力が17 barに低下し、温度は74 で維持される。

40

【0071】

上記の通り、反応および冷却の後、反応器を氷の中に30分間放置し、その後、排気する。開栓後、溶媒を留去する。生成物を冷ペンタンから沈殿させ、ろ別し、再溶解し、再沈殿させ、真空下で14時間乾燥する(10^{-2} bar、60)。ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)ターポリマーは白色粉末の形態であり、これを、 ^1H -NMR分光法(図3a)および ^{19}F -NMR分光法(図3b)によって特性決定する。重量収率は58%である。

【0072】

[実施例4]

ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)の合成(VDF:60%; TrFE:35%; 1234yf:5%-初期モル比)

50

ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)ポリマーの合成を実施例1の場合と同じプロトコルに従って行う。

【0073】

詳しくは、TBPPI(0.604g、すなわち3.47mmol)および60mlの1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンを100mlのHC-276反応器にそれぞれ導入し、該反応器で上記のように操作する。反応器を冷却した後、1234yf(1.49g、すなわち0.013mol)、TrFE(7.47g、すなわち0.091mol)、その後、VDF(10g、すなわち0.156mol)を連続して反応器に導入する。

【0074】

上記のように、反応器を74に加熱し、これにより、反応器内部の圧力の増大、その後、圧力の低下があり、これは、ガス状フッ素化モノマーが転化して、所望のターポリマーが得られたことによるものである。74で、圧力は22barに近い(76まで発熱)。この発熱に続く時間中に、圧力が8barに低下し、温度は74で維持される。

【0075】

上記の通り、反応および冷却の後、反応器を氷の中に30分間放置し、その後、排気する。開栓後、溶媒を留去する。生成物を冷ペンタンから沈殿させ、ろ別し、真空下で14時間乾燥する(10⁻²bar、60)。ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)ターポリマーは白色粉末の形態であり、これを、¹H-NMR分光法(図4a)および¹⁹F-NMR分光法(図4b)によって特性決定する。重量収率は72%である。

【0076】

[実施例5]

ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)の合成(VDF:58%; TrFE:39%; 1234yf:3%-初期モル比)

ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)ポリマーの合成を実施例1の場合と同じプロトコルに従って行う。

【0077】

詳しくは、TBPPI(0.659g、すなわち3.78mol)および60mlの1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンを100mlのHC-276反応器にそれぞれ導入し、該反応器で上記のように操作する。続いて、反応器を冷却し、その後、1234yf(2g、すなわち0.017mol)およびTrFE(16g、すなわち0.195mol)、次いでVDF(10g、すなわち0.296mol)を反応器に導入する。

【0078】

反応器を徐々に74に加熱し、重合中に、33barに近い圧力の増大の後、10barに低下し、温度は74で維持される。上記のように、冷却後、反応器を冷却し、その後、排気する。開栓し、溶媒を蒸留した後、ターポリマーを冷ペンタンから沈殿させ、ろ別し、真空下で乾燥する(10⁻²bar、60)。

【0079】

ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-1234yf)ターポリマーは白色粉末の形態であり、これを、¹H-NMR分光法(図5a)および¹⁹F-NMR分光法(図5b)によって特性決定する。収率は69%である。

【0080】

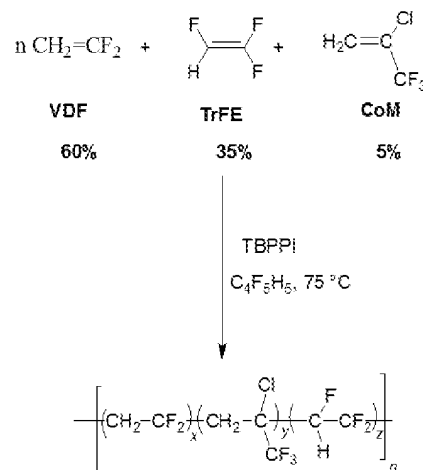
[実施例6]

ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン)ターポリマーの合成(VDF:60%; TrFE:35%; コモノマー:5%-初期モル比)

ポリ(VDF-ter-TrFE-ter-2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン)ポリマーの合成が下記のスキームに従って行われる:

【0081】

【化 5】



10

この重合を、TBPPi (0.604 g、すなわち 3.47 mol) および 60 ml の 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンを反応器にそれぞれ導入し 100 ml の反応器で上記のように行う。続いて、反応器を冷却し、その後、2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (1.71 g、すなわち 0.013 mol) および TrFE (7.47 g、すなわち 0.091 mol)、次いで VDF (10 g、すなわち 0.156 mol) を連続して反応器に導入する。

20

【0082】

反応器を 74 に加熱する。重合中、反応器内部の圧力の増大が認められ (25 bar)、その後、圧力の低下が認められ (12 bar)、温度は 74 で維持される。

【0083】

上記のように、冷却後、反応器を冷却し、その後、排気し、開栓する。続いて、溶媒を留去し、その後、ターポリマーを冷ペンタンから沈殿させ、ろ別し、再溶解し、再沈殿させ、真空下で 14 時間乾燥する (10⁻² bar、60)。ポリ (VDF - ter - TrFE - ter - CoM) ターポリマーは白色粉末の形態であり、これを、¹H - NMR 分光法 (図 6 a) および ¹⁹F - NMR 分光法 (図 6 b) によって特性決定する。重量収率は 87 % である。

30

【0084】

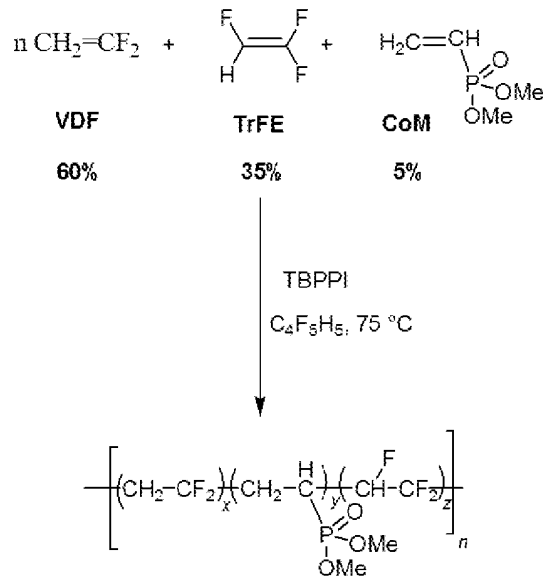
[実施例 7]

ポリ (VDF - ter - TrFE - ter - ビニルホスホン酸ジメチル) ターポリマーの合成 (VDF : 60 % ; TrFE : 35 % ; コモノマー : 5 % - 初期モル比)

ポリ (VDF - ter - TrFE - ter - ビニルホスホン酸ジメチル) ポリマーの合成が下記のスキームに従って行われる :

【0085】

【化 6】



10

前述の実施例での場合のように、100 ml の HC - 276 反応器を排気し、真空下に置き、TBPPI (0.604 g、すなわち 3.47 mol)、ビニルホスホン酸ジメチル (1.76 g、すなわち 0.013 mol) および 60 ml の 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンをそれぞれ反応器に導入する。続いて、反応器を冷却し、その後、TrFE (7.47 g、すなわち 0.091 mol)、次いで VDF (10 g、すなわち 0.156 mol) を続いて反応器に移す。

20

【0086】

反応器を徐々に 74 に加熱する。重合中、反応器内部の圧力の増大が認められ (22 bar)、その後、圧力の低下が認められる (17 bar)。

【0087】

反応後、反応器を冷却し、排気し、その後、開栓し、続いて溶媒を留去する。生成物を冷ペンタンから沈殿させ、ろ別し、真空下で 14 時間乾燥する (10^{-2} bar、60)。ポリ (VDF - ter - TrFE - ter - coM) ターポリマーは透明なエラストマーの形態であり、これを、 ^1H - NMR 分光法 (図 7a) および ^{19}F - NMR 分光法 (図 7b) によって特性決定する。重量収率は 26% である。

30

【0088】

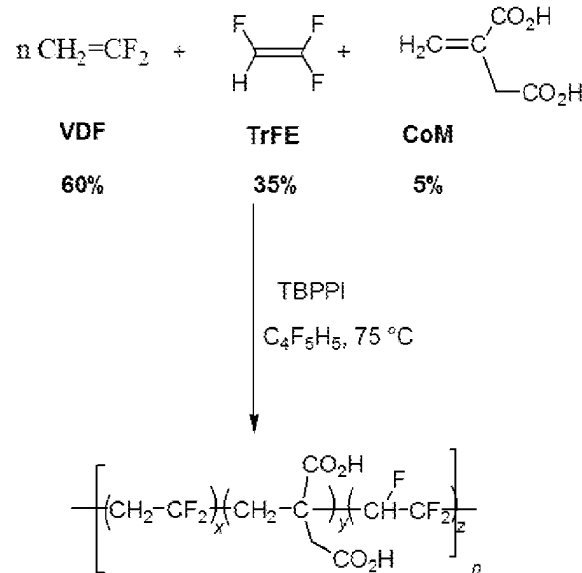
[実施例 8]

ポリ (VDF - ter - TrFE - ter - イタコン酸) ターポリマーの合成 (VDF : 60% ; TrFE : 35% ; コモノマー : 5% - 初期モル比)

ポリ (VDF - ter - TrFE - ter - イタコン酸) ポリマーの合成が下記のスキームに従って行われる：

【0089】

【化 7】



10

TBPPI (0.604 g、すなわち 3.47 mol)、イタコン酸 (1.69 g、すなわち 0.013 mol)、50 ml の 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンおよび 10 ml の蒸留水を 100 ml の HC - 276 反応器にそれぞれ導入する。続いて、反

20

【0090】

反応器を徐々に 74 に加熱し、25 bar への圧力の増大、その後、13 bar への低下が記録される。

【0091】

反応および冷却の後、反応器を排気し、その後、開栓する。溶媒を留去する。生成物を冷ペンタンから沈殿させ、ろ別し、真空下で 14 時間乾燥する (10^{-2} bar、60)。ポリ(VDF - ter - TrFE - ter - coM) ポリマーは灰白色のエラストマーの形態であり、これを、 ^1H - NMR 分光法 (図 8 a) および ^{19}F - NMR 分光法 (

30

【0092】

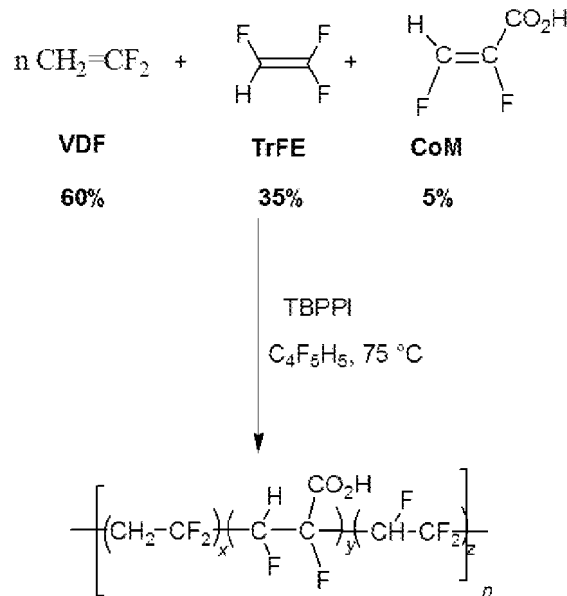
[実施例 9]

ポリ(VDF - ter - TrFE - ter - , - ジフルオロアクリル酸) ターポリマーの合成 (VDF : 60% ; TrFE : 35% ; コモノマー : 5% - 初期モル比)

ポリ(VDF - ter - TrFE - ter - , - ジフルオロアクリル酸) ポリマーの合成が下記のスキームに従って行われる：

【0093】

【化 8】



10

上記のように、100mlのHC-276反応器を真空下に置き、その後、TBPPI (0.604g、すなわち3.47mol)、 α -ジフルオロアクリル酸 (1.40g、すなわち0.013mol) および60mlの1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンをそれぞれ導入する。続いて、反応器を冷却し、その後、TrFE (7.47g、すなわち0.091mol)、次いでVDF (10g、すなわち0.156mol) を連続して反応器に導入する。

20

【0094】

反応器を徐々に74℃に加熱し、圧力の増大が認められ(26bar)、その後、8barに低下する。

【0095】

反応および冷却の後、反応器を排気し、その後、開栓する。続いて、溶媒を留去する。生成物を冷ペンタンから沈殿させ、ろ別し、真空下で14時間乾燥する(10⁻²bar、60℃)。ポリ(VDF-ter-TrFE-ter- α -ジフルオロアクリル酸)ターポリマーは灰白色のエラストマーの形態であり、これを、¹H-NMR分光法(図9a)および¹⁹F-NMR分光法(図9b)によって特性決定する。重量収率は79%である。

30

【0096】

前述の合成の条件および結果が下記の表にまとめられる：

【0097】

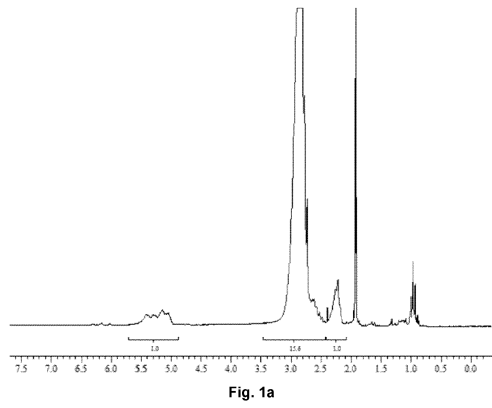
【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
VDF init. (%)	80	70	57	60	58	60	60	60	60
TrFE init. (%)	15	25	33	35	39	35	35	35	35
CoM init. (%)	5	5	10	5	3	5	5	5	5
VDF fin. (%)	81	76	61	66	65	65	50	65	65
TrFE fin. (%)	10	16	23	27	30	33	32	25	30
CoM fin. (%)	9	8	16	7	5	2	18	10	5
TBPPI (%)	1	1	1	1	0.5	1	1	1	1
P _{max} (bar)	34	37	25	20	33	25	25	22	25
ΔP (bar)	22	24	16	15	23	13	3	5	13
収率(%)	62	88	58	72	69	87	26	44	79
M _n (g/mol)	20 000	30 300	22 400	22 200	31 600	26 000	15 000	nd	nd
PDI	1.62	1.49	1.65	1.52	1.48	1.69	1.72	nd	nd
Td _{10%} (°C)	403	406	391	380	389	390	nd	nd	nd
T _g (°C)	-40	-25	-15	-39	-19	-22	nd	nd	nd
T _m (°C)	111	106	41/109	36/105	28/116	54/127	nd	nd	nd
T _c (°C)	86	93	28/94	24/87	25/97	39/110	nd	nd	nd

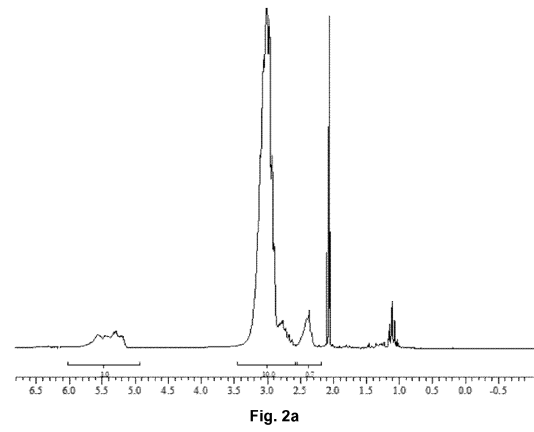
【 0 0 9 8 】

この表において、VDF init.、TrFE init.およびCoM init.の3行は、反応混合物におけるモノマーのそれぞれのモル組成を表す；VDF fin.、TrFE fin.およびCoM fin.の3行は、合成されたターポリマーにおけるユニットのそれぞれのモル組成を表す；TBPPIの行は、使用された開始剤のモル割合を表す；P_{max}の行は、重合中に反応器内で到達した最大圧力を表す；ΔPの行は、反応中の発熱後で認められた圧力の低下を表す；収率の行は、得られた重量収率を表す；M_nの行は、ポリメタクリル酸メチル標準のサイズ排除クロマトグラフィーによって測定されたターポリマーの数平均モル質量を表す；PDIの行は、同じ方法によって測定された多分散性指数を表す；Td_{10%}の行は、10 / 分での空気条件下の熱重量分析によって測定されたターポリマーの分解温度（10%の重量減少）を表す；T_gの行は、示差走査熱量測定法（DSC）によって測定されたターポリマーのガラス転移温度を表す；T_mの行は、示差走査熱量測定法（DSC）によって測定されたターポリマーの融解温度を表す；およびT_cの行は、示差走査熱量測定法（DSC）によって測定されたターポリマーの結晶化温度を表す。

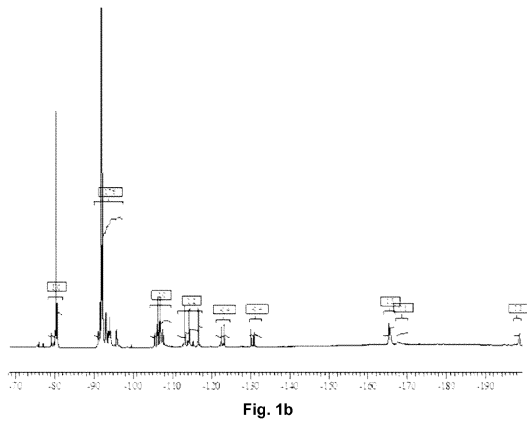
【図 1 a】



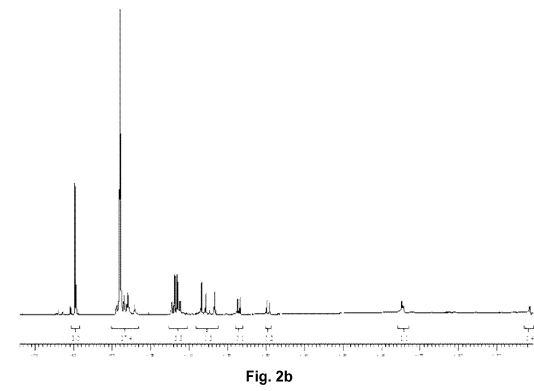
【図 2 a】



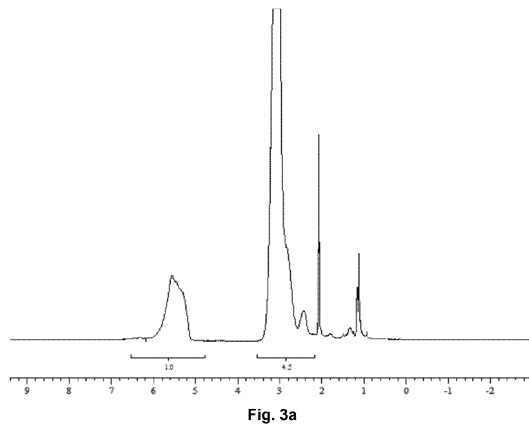
【図 1 b】



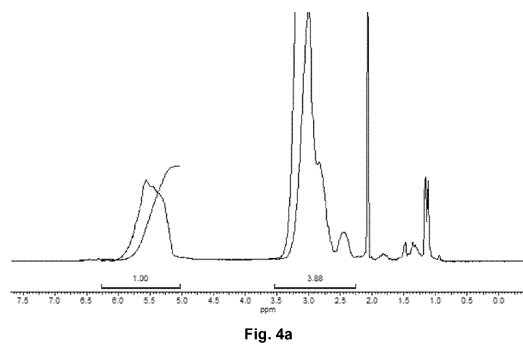
【図 2 b】



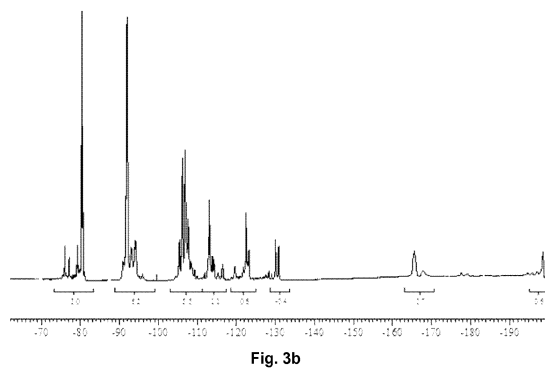
【図 3 a】



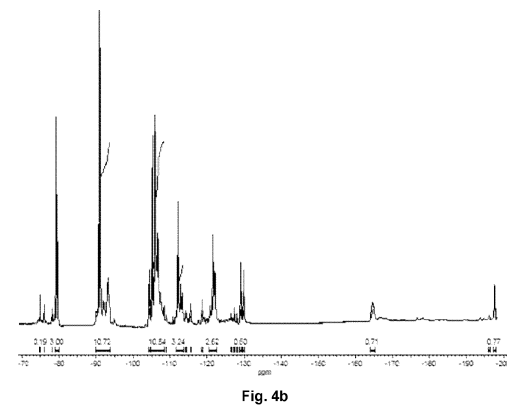
【図 4 a】



【図 3 b】



【図 4 b】



【図 5 a】

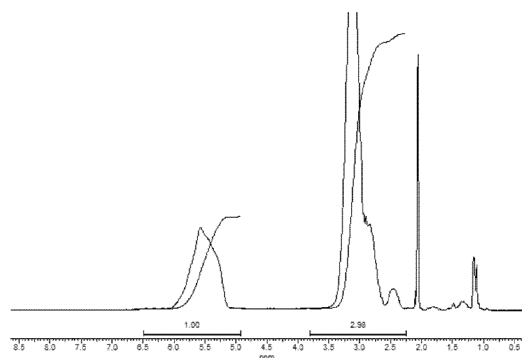


Fig. 5a

【図 6 a】

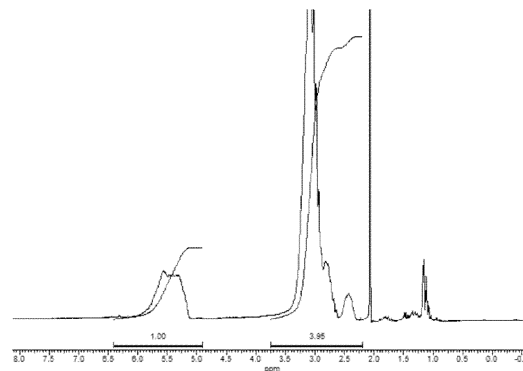


Fig. 6a

【図 5 b】

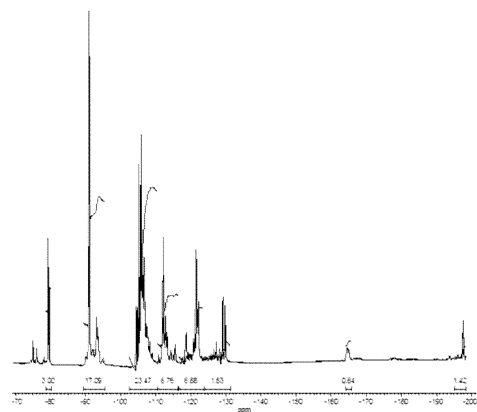


Fig. 5b

【図 6 b】

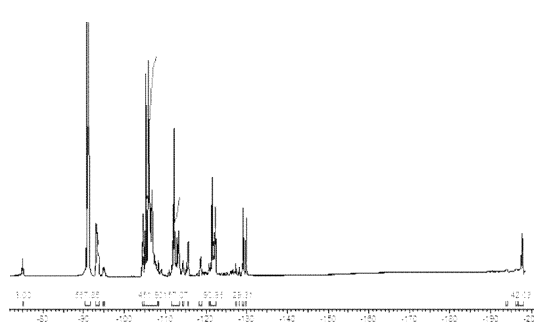


Fig. 6b

【図 7 a】

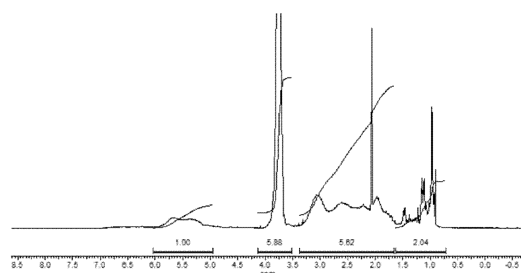


Fig. 7a

【図 8 a】

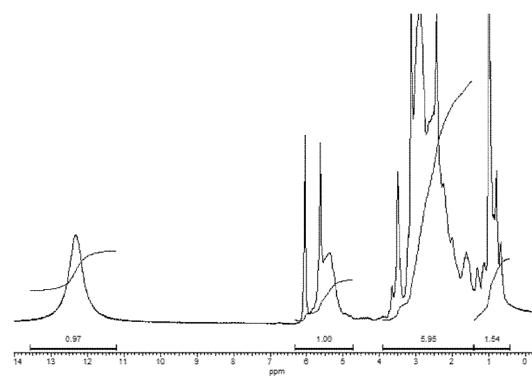


Fig. 8a

【図 7 b】

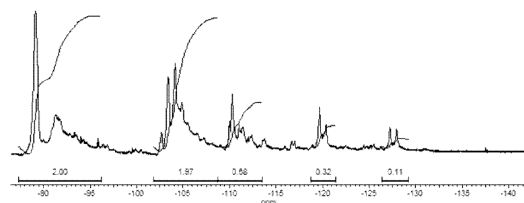


Fig. 7b

【図 8 b】

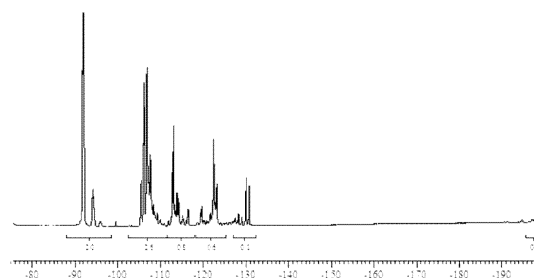


Fig. 8b

【図 9 a】

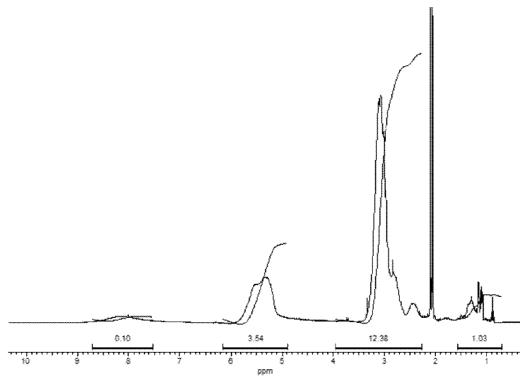


Fig. 9a

【図 9 b】

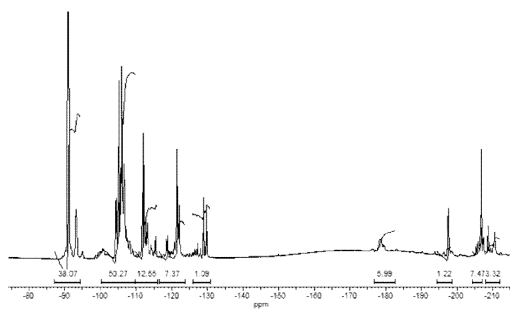


Fig. 9b

フロントページの続き

(74)代理人 110001173

特許業務法人川口国際特許事務所

(72)発明者 アメディール, ブルーノ

フランス国、3 4 0 0 0・モンペリエ、リュ・ルイ・ルミュー・2 6

(72)発明者 アラディーン, アリ

レバノン国、ベイルート、アイ・シロム、リュ・バラケ、パティマン・ヌーレディン、プルミエ・エタジュ

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特表2015-514854(JP,A)

特開平04-311711(JP,A)

特表2011-527375(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 214/22

CAplus/REGISTRY(STN)