(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7574190号
(P7574190)

(45)発行日　令和6年10月28日(2024.10.28)

(24)登録日　令和6年10月18日(2024.10.18)

(51)国際特許分類

		FI	
C08F	*8/00 (2006.01)*	C08F	8/00
C09D	*11/106 (2014.01)*	C09D	11/106
C09D	*127/22 (2006.01)*	C09D	127/22

請求項の数　26　（全26頁）

(21)出願番号　特願2021-534696(P2021-534696)
(86)(22)出願日　令和1年12月16日(2019.12.16)
(65)公表番号　特表2022-514267(P2022-514267A)
(43)公表日　令和4年2月10日(2022.2.10)
(86)国際出願番号　PCT/FR2019/053075
(87)国際公開番号　WO2020/128266
(87)国際公開日　令和2年6月25日(2020.6.25)
審査請求日　令和4年11月10日(2022.11.10)
(31)優先権主張番号　1873054
(32)優先日　平成30年12月17日(2018.12.17)
(33)優先権主張国・地域又は機関
フランス(FR)

(73)特許権者　505005522
アルケマ フランス
フランス国 コロンブ、９２７００ リュ、デスティエンヌ、ドルブ、４２０
(73)特許権者　514058706
ユニヴェルシテ・ドゥ・ボルドー
フランス・Ｆ－３３０００・ボルドー・プラース・ペイ・ベルラン・３５
(73)特許権者　513277212
アンスティチュ ポリテクニーク ドゥ ボルドー
フランス国 エフ－３３４０２ タランス セデックス， アヴェニュー デュ ドクタ アルベール シュヴァイツァー， １
(73)特許権者　311016455

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　分極性基を含む電気活性フルオロポリマー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

－式（Ｉ）のフッ素化単位：

（Ｉ）－ＣＸ$_1$Ｘ$_2$－ＣＸ$_3$Ｘ$_4$－

（式中、Ｘ$_1$、Ｘ$_2$、Ｘ$_3$及びＸ$_4$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び、１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択される）と、

－式（ＩＩＩ）のフッ素化単位：

（ＩＩＩ）－ＣＸ$_A$Ｘ$_B$－ＣＸ$_C$Ｚ－

（式中、Ｘ$_A$、Ｘ$_B$及びＸ$_C$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び、１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択され、Ｚは、式－Ｙ－Ａｒ－Ｒ（式中、Ｙは、Ｏ原子又はＳ原子又はＮＨ基を表し、Ａｒは、アリール基を表し、Ｒは、１～３０個の炭素原子を含む単座基又は二座基である）の分極性基である）と

を含み、

式（Ｉ）の単位が、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン及びそれらの組み合わせから選択されるモノマーに由来し、

５Ｊ／ｇ以上の融解熱を有する

コポリマー。

【請求項２】

６Ｊ／ｇ以上の融解熱を有する、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項３】
式（Ｉ）のフッ素化単位が、フッ化ビニリデンモノマーに由来する単位及びトリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の両方を含む、請求項１又は２に記載のコポリマー。
【請求項４】
単位の総量に対する式（Ｉ）のフッ素化単位のモル割合が、９９％未満である、請求項１～３の一項に記載のコポリマー。
【請求項５】
式（ＩＩ）のフッ素化単位：
（ＩＩ）－ＣＸ$_5$Ｘ$_6$－ＣＸ$_7$Ｚ’－
（式中、Ｘ$_5$、Ｘ$_6$及びＸ$_7$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び、１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択され、Ｚ’はＣｌ、Ｂｒ及びＩから選択される）
をさらに含む、請求項１～４の一項に記載のコポリマー。
【請求項６】
式（ＩＩ）のフッ素化単位が、クロロトリフルオロエチレン及びクロロフルオロエチレンから選択されるモノマーに由来する、請求項５に記載のコポリマー。
【請求項７】
式（ＩＩ）のフッ素化単位が、１－クロロ－１－フルオロエチレンに由来する、請求項６に記載のコポリマー。
【請求項８】
単位の総量に対する式（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の単位の総モル割合が、少なくとも１％である、請求項５～７の一項に記載のコポリマー。
【請求項９】
基Ａｒが、Ｙに対してオルト位、及び／又はＹに対してメタ位、及び／又はＹに対してパラ位で基Ｒにより置換される、請求項１～８の一項に記載のコポリマー。
【請求項１０】
基Ｒが、カルボニル官能基を含む、請求項１～９の一項に記載のコポリマー。
【請求項１１】
基Ａｒがメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒが非置換ベンゾイル基であるか、又は基Ａｒがパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒが非置換ベンゾイル基であるか、又はＡｒがパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒがヒドロキシル基でパラ位で置換されたベンゾイル基であるか、又は基Ａｒがメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒがアセチル基であるか、又は基Ａｒがパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはアセチル基であるか、又は基Ａｒがオルト位で置換されたフェニルであり、基Ｒがヒドロキシル基でカルボニル基にα置換されたフェニルアセチル基であるか、又は基Ａｒがメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒがヒドロキシル基でカルボニル基に対してα置換されたフェニルアセチル基であるか、又は基Ａｒがオルト位で置換されたフェニルであり、基Ｒがホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒがメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒがホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒがパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒがホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒがオルト位及びメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒがフタロイル基である、請求項１０に記載のコポリマー。
【請求項１２】
リラクサー強誘電体である、請求項１～１１のいずれか一項に記載のコポリマー。
【請求項１３】
請求項１～１２の一項に記載のコポリマーの調製方法であって、
－式（Ｉ）のフッ素化単位：
（Ｉ）－ＣＸ$_1$Ｘ$_2$－ＣＸ$_3$Ｘ$_4$－
（式中、Ｘ$_1$、Ｘ$_2$、Ｘ$_3$及びＸ$_4$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び、１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択さ

れる）と、
式（ＩＩ）のフッ素化単位：
（ＩＩ）－ＣＸ$_5$Ｘ$_6$－ＣＸ$_7$Ｚ’－
（式中、Ｘ$_5$、Ｘ$_6$及びＸ$_7$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び、１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択され、Ｚ’はＣｌ、Ｂｒ及びＩから選択される）と
を含む出発コポリマーを提供することと、
－前記出発コポリマーを、式ＨＹ－Ａｒ－Ｒ（式中、Ｙは、Ｏ原子又はＳ原子又はＮＨ基を表し、Ａｒは、アリール基を表し、Ｒは、１～３０個の炭素原子を含む単座基又は二座基である）の分極性分子と接触させることと
を含む、調製方法。
【請求項１４】
前記接触させることが、溶媒中で行われる、請求項１３に記載の方法。
【請求項１５】
前記出発コポリマーを前記分極性分子と接触させる前に、前記分極性分子を塩基と反応させる工程をさらに含む、請求項１３及び１４のいずれかに記載の方法。
【請求項１６】
前記出発コポリマーを前記分極性分子と接触させることが、２０～１２０℃の温度で行われる、請求項１３～１５の一項に記載の方法。
【請求項１７】
請求項１～１２の一項に記載の第１のコポリマーと、前記第１のコポリマーとは異なる第２のコポリマーとを含む組成物であって、前記第２のコポリマーもまた請求項１～１１の一項に記載のものであるか、又は前記第２のコポリマーが、分極性基を含まず、
式（Ｉ）のフッ素化単位：
（Ｉ）－ＣＸ$_1$Ｘ$_2$－ＣＸ$_3$Ｘ$_4$－
（式中、Ｘ$_1$、Ｘ$_2$、Ｘ$_3$及びＸ$_4$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び、１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択される）と、
－式（ＩＩ）のフッ素化単位：
（ＩＩ）－ＣＸ$_5$Ｘ$_6$－ＣＸ$_7$Ｚ’－
（式中、Ｘ$_5$、Ｘ$_6$及びＸ$_7$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び、１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択され、Ｚ’はＣｌ、Ｂｒ及びＩから選択される）と
を含む、組成物。
【請求項１８】
前記第２のコポリマーの式（Ｉ）のフッ素化単位が、フッ化ビニリデン及び／又はトリフルオロエチレンから選択されるモノマーに由来する、請求項１７に記載の組成物。
【請求項１９】
前記第２のコポリマーが、フッ化ビニリデンモノマーに由来する式（Ｉ）のフッ素化単位及びトリフルオロエチレンモノマーに由来する式（Ｉ）のフッ素化単位の両方を含む、請求項１７又は１８に記載の組成物。
【請求項２０】
前記第２のコポリマーが、クロロトリフルオロエチレン及びクロロフルオロエチレンから選択されるモノマーに由来する式（ＩＩ）のフッ素化単位を含む、請求項１７～１９の一項に記載の組成物。
【請求項２１】
前記第２のコポリマーが、１－クロロ－１－フルオロエチレンに由来する式（ＩＩ）のフッ素化単位を含む、請求項２０に記載の組成物。
【請求項２２】
量を前記第１のコポリマー及び前記第２のコポリマーの合計に対して表して、５％～９

５重量％の第１のコポリマー及び５％～９５重量％の第２のコポリマーを含む、請求項１７～２１の一項に記載の組成物。
【請求項２３】
請求項１～１２の一項に記載のコポリマーを含むか、又は請求項１７～２２の一項に記載の組成物を含む、液体ビヒクル中のコポリマーの溶液又は分散液であるインク。
【請求項２４】
フィルムを製造する方法であって、請求項１～１２の一項に記載のコポリマー、又は請求項１７～２２の一項に記載の組成物、又は請求項２３に記載のインクを基材上に堆積させることを含む方法。
【請求項２５】
請求項２４に記載の方法を介して得られたフィルム。
【請求項２６】
請求項２５に記載のフィルムを含む電子デバイス。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、分極性基を含む電気活性フルオロポリマー、その調製方法、及びそれから製造されるフィルムに関する。
【背景技術】
【０００２】
電気活性フルオロポリマー又はＥＡＦＰは、主にポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）の誘導体である。これに関しては、論文、Ｖｉｎｙｌｉｄｅｎｅ ｆｌｕｏｒｉｄｅ－ａｎｄ ｔｒｉｆｌｕｏｒｏｅｔｈｙｌｅｎｅ－ｃｏｎｔａｉｎｉｎｇ ｆｌｕｏｒｉｎａｔｅｄ ｅｌｅｃｔｒｏａｃｔｉｖｅ ｃｏｐｏｌｙｍｅｒｓ．Ｈｏｗ ｄｏｅｓ ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ｉｍｐａｃｔ ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ？ ｂｙ Ｓｏｕｌｅｓｔｉｎ ｅｔ ａｌ．，ｉｎ Ｐｒｏｇ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．２０１７（ＤＯＩ：１０．１０１６／ｊ．ｐｒｏｇｐｏｌｙｍｓｃｉ．２０１７．０４．００４）を参照されたい。これらのポリマーは、特に興味深い誘電特性及び電気機械特性を有する。フッ化ビニリデン（ＶＤＦ）及びトリフルオロエチレン（ＴｒＦＥ）モノマーから形成されたフッ素化コポリマーは、それらの圧電特性、焦電特性及び強誘電特性のために特に興味深い。それらは、特に、機械的又は熱的エネルギーの電気エネルギーへの変換、又はその逆を可能にする。
【０００３】
これらのフッ素化コポリマーのいくつかはまた、塩素、臭素又はヨウ素置換基を有する別のモノマー、特にクロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）又はクロロフルオロエチレン（ＣＦＥ）から得られる単位を含む。このようなコポリマーは、有用な一連の特性、すなわちリラクサー強誘電性（温度の関数としての比誘電率最大値を特徴とし、これはブロードであり、電界の周波数に依存する）、高比誘電率、高飽和分極、及び半結晶性形態を有する。
【０００４】
ＥＡＦＰは、ポリマー材料としては相対的に高い誘電率（１０を超える）を有する。高い誘電率は、これらのポリマーを電子デバイス、特に有機電子デバイス、より具体的には電界効果トランジスタ又は電気熱量デバイスの製造に使用することを可能にする。例えば、誘電率の高いポリマーを使用することにより、半導体層を導電性にするために必要なゲートに印加する必要がある電圧を低減することによって、トランジスタの消費電力を低減することが可能になる。
【０００５】
Ｅｌｌｉｎｇｆｏｒｄ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｒａｐｉｄ Ｃｏｍｍｕｎ．２０１８（ｐ．１８００３４０）の総説は、変性誘電エラストマーに関する。この総説は、これらのポリマーの誘電率を改善するために、鎖に沿って極性官能基をグラフトすることによって誘電エラストマーを変性させるための様々な戦略を提示している。グラフ

ト化は、ヒドロシリル化によって、チオールの二重結合への付加によって、アルキンとアジドとの間のクリックケミストリーによって、又は原子移動ラジカル重合によって行うことができる。

【０００６】

Ｗａｎｇ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．２０１８（ｐａｇｅｓ ５６９０－５７５４）の総説は、フレキシブルトランジスタの高誘電率材料に関する。ＥＡＦＰは、このカテゴリーの材料の１つである。

【０００７】

Ｌｉ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ａｄｖ．Ｍａｔｅｒ．２００９（ｐａｇｅｓ ２１７－２２１）の論文は、著しく改善された電気エネルギー密度を有する、強誘電ポリマーとTiO_2ナノ粒子とのナノコンポジットに関し、該強誘電ポリマーはＶＤＦコポリマーである。

【０００８】

Ｗａｎｇ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｊ．Ｐｏｌ．Ｓｃｉ．Ｐａｒｔ Ｂ Ｐｏｌｙｍ．Ｐｈｙｓ．２０１１（ｐａｇｅｓ １４２１－１４２９）の論文には、電気エネルギー貯蔵用のポリマーナノコンポジットが記載されている。この論文によれば、ナノコンポジットは、ＰＶＤＦ系ポリマー及びセラミックフィラーを含み得る。

【０００９】

ＵＳ ７４０２２６４は、分極性フラグメントを有するポリマーから製造された複合材と、外部刺激が加えられたときの複合材料の電気機械的機能のためにポリマーに組み込まれたカーボンナノチューブとを含む電気活性材料を記載している。ポリマーは、とりわけ、ＰＶＤＦ又はＰ（ＶＤＦ－ＴｒＦＥ）コポリマーであり得る。

【００１０】

Ｚｈａｎｇ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｎａｔｕｒｅ ２００２（ｐａｇｅｓ ２８４－２８７）の論文は、高比誘電率を有する有機複合アクチュエータ材料を記載している。複合材料は、Ｐ（ＶＤＦ－ＴｒＦＥ）と、さらにポリマー中に分散させた銅フタロシアニンオリゴマーとを含む。

【００１１】

ＵＳ ２０１６／０１４５４１４は、緩和特性を有する少なくとも１種の強誘電性有機ポリマー（とりわけ、ＰＶＤＦであり得る）と、少なくとも１種のフタラート型可塑剤とを含む複合材に関する。

【００１２】

Ｙｉｎ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｅｕｒ．Ｐｏｌｙｍ．Ｊ．２０１６（ｐａｇｅｓ ８８－９８）の論文は、改善された電気機械性能を有する可塑剤による変性電歪ポリマーを記載している。したがって、Ｐ（ＶＤＦ－ＴｒＦＥ－ＣＴＦＥ）がポリマーとして使用され、ビス（２－エチルヘキシル）フタレートが可塑剤として使用される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１３】

【文献】米国特許第７４０２２６４号明細書

【文献】米国特許出願第２０１６／０１４５４１４号

【非特許文献】

【００１４】

【文献】Ｖｉｎｙｌｉｄｅｎｅ ｆｌｕｏｒｉｄｅ－ ａｎｄ ｔｒｉｆｌｕｏｒｏｅｔｈｙｌｅｎｅ－ｃｏｎｔａｉｎｉｎｇ ｆｌｕｏｒｉｎａｔｅｄ ｅｌｅｃｔｒｏａｃｔｉｖｅ ｃｏｐｏｌｙｍｅｒｓ．Ｈｏｗ ｄｏｅｓ ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ｉｍｐａｃｔ ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ？ ｂｙ Ｓｏｕｌｅｓｔｉｎ ｅｔ ａｌ．，ｉｎ Ｐｒｏｇ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．２０１７（ＤＯＩ：１０．１０１６／ｊ．ｐｒｏｇｐｏｌｙｍｓｃｉ．２０１７．０４．００４）

【文献】Ｅｌｌｉｎｇｆｏｒｄ ｅｔ ａｌ． ｉｎ Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｒａｐｉｄ Ｃｏｍｍｕｎ．２０１８（ｐ．１８００３４０）

【文献】Ｗａｎｇ　ｅｔ　ａｌ．ｉｎ　Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．２０１８（ｐａｇｅｓ　５６９０－５７５４）
【文献】Ｌｉ　ｅｔ　ａｌ．ｉｎ　Ａｄｖ．Ｍａｔｅｒ．２００９（ｐａｇｅｓ　２１７－２２１）
【文献】Ｗａｎｇ　ｅｔ　ａｌ．ｉｎ　Ｊ．Ｐｏｌ．Ｓｃｉ．Ｐａｒｔ　Ｂ　Ｐｏｌｙｍ．Ｐｈｙｓ．２０１１（ｐａｇｅｓ　１４２１－１４２９）
【文献】Ｚｈａｎｇ　ｅｔ　ａｌ．ｉｎ　Ｎａｔｕｒｅ　２００２（ｐａｇｅｓ　２８４－２８７）
【文献】Ｙｉｎ　ｅｔ　ａｌ．ｉｎ　Ｅｕｒ．Ｐｏｌｙｍ．Ｊ．２０１６（ｐａｇｅｓ　８８－９８）

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１５】
特に有機トランジスタなどの用途、電気熱量デバイス及びアクチュエータにおいて、これらのポリマーの特性を最適化するために、改善された誘電特性を有する電気活性フルオロポリマーを提供する必要が依然としてある。
【課題を解決するための手段】
【００１６】
本発明は、第１に、
－式（Ｉ）のフッ素化単位：
（Ｉ）－ＣＸ$_1$Ｘ$_2$－ＣＸ$_3$Ｘ$_4$－
（式中、Ｘ$_1$、Ｘ$_2$、Ｘ$_3$及びＸ$_4$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び、１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択される）と、
－式（ＩＩＩ）のフッ素化単位：
（ＩＩＩ）－ＣＸ$_A$Ｘ$_B$－ＣＸ$_C$Ｚ－
（式中、Ｘ$_A$、Ｘ$_B$及びＸ$_C$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び、１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択され、Ｚは、式－Ｙ－Ａｒ－Ｒ（式中、Ｙは、Ｏ原子又はＳ原子又はＮＨ基を表し、Ａｒは、アリール基、好ましくはフェニル基を表し、Ｒは、１～３０個の炭素原子を含む単座基又は二座基である）の分極性基である）；
を含み、
５Ｊ／ｇ以上の融解熱を有する
コポリマーに関する。
【００１７】
特定の実施形態では、コポリマーは、６Ｊ／ｇ以上、好ましくは８Ｊ／ｇ以上の融解熱を有する。
【００１８】
特定の実施形態では、式（Ｉ）の単位は、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン及びそれらの組み合わせから選択されるモノマーに由来する。
【００１９】
特定の実施形態では、式（Ｉ）のフッ素化単位は、フッ化ビニリデンモノマーに由来する単位及びトリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の両方を含み、トリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の割合は、フッ化ビニリデンモノマー及びトリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の合計に対して、好ましくは１５～５５ｍｏｌ％である。
【００２０】
特定の実施形態では、単位の総量に対する式（Ｉ）のフッ素化単位のモル割合は、９９％未満、好ましくは９５％未満である。
【００２１】
特定の実施形態では、コポリマーはまた、式（ＩＩ）のフッ素化単位を含む：

（ＩＩ）－ＣＸ$_5$Ｘ$_6$－ＣＸ$_7$Ｚ’－

（式中、Ｘ$_5$、Ｘ$_6$及びＸ$_7$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び、１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択され、Ｚ’はＣｌ、Ｂｒ及びＩから選択される）。

【００２２】

特定の実施形態では、式（ＩＩ）のフッ素化単位は、クロロトリフルオロエチレン及びクロロフルオロエチレン、特に１－クロロ－１－フルオロエチレンから選択されるモノマーに由来する。

【００２３】

特定の実施形態では、単位の総量に対する式（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の単位の総モル割合は、少なくとも１％、好ましくは少なくとも５％である。

【００２４】

特定の実施形態では、基Ａｒは、Ｙに対してオルト位、及び／又はＹに対してメタ位、及び／又はＹに対してパラ位で基Ｒにより置換される。

【００２５】

特定の実施形態では、基Ｒはカルボニル官能基を含み、好ましくは、アセチル基、置換又は非置換のベンゾイル基、置換又は非置換のフェニルアセチル基、フタロイル基、及びホスフィンオキシドアシル基（ホスフィンは、メチル基、エチル基及びフェニル基から選択される１つ以上の基で置換されている）から選択される。

【００２６】

特定の実施形態では、基Ａｒはメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒは非置換ベンゾイル基であるか、又は基Ａｒはパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒは非置換ベンゾイル基であるか、又はＡｒはパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはヒドロキシル基でパラ位で置換されたベンゾイル基であるか、又は基Ａｒはメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはアセチル基であるか、又は基Ａｒはパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはアセチル基であるか、又は基Ａｒはオルト位で置換されたフェニルであり、基Ｒはヒドロキシル基でカルボニル基にα置換されたフェニルアセチル基であるか、又は基Ａｒはメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはヒドロキシル基でカルボニル基に対してα置換されたフェニルアセチル基であるか、又は基Ａｒはオルト位で置換されたフェニルであり、基Ｒはホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒはメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒはパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒはオルト位及びメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはフタロイル基である。

【００２７】

本発明はまた、上記コポリマーの調製方法であって、

－式（Ｉ）のフッ素化単位：

（Ｉ）－ＣＸ$_1$Ｘ$_2$－ＣＸ$_3$Ｘ$_4$－

（式中、Ｘ$_1$、Ｘ$_2$、Ｘ$_3$及びＸ$_4$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び、１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択される）と、

式（ＩＩ）のフッ素化単位：

（ＩＩ）－ＣＸ$_5$Ｘ$_6$－ＣＸ$_7$Ｚ’－

（式中、Ｘ$_5$、Ｘ$_6$及びＸ$_7$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び、１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択され、Ｚ’はＣｌ、Ｂｒ及びＩから選択される）と

を含む出発コポリマーを提供することと、

－前記出発コポリマーを、式ＨＹ－Ａｒ－Ｒ（式中、Ｙは、Ｏ原子又はＳ原子又はＮＨ基を表し、Ａｒは、アリール基、好ましくはフェニル基を表し、Ｒは、１～３０個の炭素原子を含む単座基又は二座基である）の分極性分子と接触させることと

を含む、調製方法に関する。

【００２８】
特定の実施形態では、接触させることは、好ましくは、ジメチルスルホキシド；ジメチルホルムアミド；ジメチルアセトアミド；ケトン、特に、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロペンタノン；フラン、特に、テトラヒドロフラン；エステル、特に、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート；カーボネート、特にジメチルカーボネート；及びホスフェート、特にリン酸トリエチルから選択される溶媒中で行われる。
【００２９】
特定の実施形態では、本方法はまた、出発コポリマーを分極性分子と接触させる前に、この分極性分子を塩基と反応させる工程を含み、該塩基は好ましくは炭酸カリウムである。
【００３０】
特定の実施形態では、出発コポリマーを分極性分子と接触させることは、２０～１２０℃、好ましくは３０～９０℃の温度で行われる。
【００３１】
本発明は、上記の第１のコポリマーと、該第１のコポリマーとは異なる第２のコポリマーとを含む組成物であって、該第２のコポリマーもまた上記の通りのものであるか、又は第２のコポリマーが分極性基を含まず、
－式（Ｉ）のフッ素化単位：
（Ｉ）－ＣＸ$_1$Ｘ$_2$－ＣＸ$_3$Ｘ$_4$－
（式中、Ｘ$_1$、Ｘ$_2$、Ｘ$_3$及びＸ$_4$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び、１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択される）と、
－式（ＩＩ）のフッ素化単位：
（ＩＩ）－ＣＸ$_5$Ｘ$_6$－ＣＸ$_7$Ｚ’－
（式中、Ｘ$_5$、Ｘ$_6$及びＸ$_7$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び、１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択され、Ｚ’はＣｌ、Ｂｒ及びＩから選択される）と
を含む、組成物。
【００３２】
特定の実施形態では、第２のコポリマーの式（Ｉ）のフッ素化単位は、フッ化ビニリデン及び／又はトリフルオロエチレンから選択されるモノマーに由来する。
【００３３】
特定の実施形態では、第２のコポリマーは、フッ化ビニリデンモノマーに由来する式（Ｉ）のフッ素化単位及びトリフルオロエチレンモノマーに由来する式（Ｉ）のフッ素化単位の両方を含み、トリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の割合は、好ましくは、フッ化ビニリデンモノマー及びトリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の合計に対して、好ましくは１５～５５ｍｏｌ％である。
【００３４】
特定の実施形態では、第２のコポリマーは、クロロトリフルオロエチレン及びクロロフルオロエチレン、特に１－クロロ－１－フルオロエチレンから選択されるモノマーに由来する式（ＩＩ）のフッ素化単位を含む。
【００３５】
特定の実施形態では、組成物は、含有量を第１のコポリマー及び第２のコポリマーの合計に対して表して、５％～９５重量％の第１のコポリマー及び５％～９５重量％の第２のコポリマーを含み、好ましくは３０％～７０重量％の第１のコポリマー及び３０％～７０重量％の第２のコポリマーを含む。
【００３６】
本発明はまた、液体ビヒクル中のコポリマーの溶液又は分散物である、上記のコポリマーを含むか、又は上記の組成物を含むインクに関する。
【００３７】

本発明はまた、フィルムを製造する方法であって、上記コポリマー又は上記組成物又は上記インクを基材上に堆積させることを含む方法に関する。

【００３８】

本発明はまた、上記方法を介して得られるフィルムに関する。

【００３９】

本発明はまた、上記フィルムを含む電子デバイスであって、好ましくは、電界効果トランジスタ、メモリデバイス、コンデンサ、センサ、アクチュエータ、電気機械マイクロシステム、電気熱量デバイス及び触覚デバイスから選択される、電子デバイスに関する。

【００４０】

本発明は、先行技術の欠点を克服可能にする。より具体的には、本発明は、特に有機トランジスタなどの用途、電気熱量デバイス及びアクチュエータにおいて、これらのポリマーの特性を最適化するために、改善された誘電特性を有する電気活性フルオロポリマーを提供する。

【００４１】

これは、分極性基を有する単位を含むコポリマーの使用によって達成される。これらのコポリマーは、分極性基で全体的又は部分的に置換される脱離基（Ｃｌ、Ｂｒ又はＩ）を有するコポリマーから調製され得る。この置換は、コポリマーと、分極性基を含む分極性分子とを反応させるだけでよい。

【００４２】

高い双極子モーメントを有する分極性基の存在は、分子の分極を増加させることを可能にし、それはその誘電率を増加させ、したがって分極性基を有さない同じポリマーと比較した場合にその誘電特性を改善する。しかしながら、ポリマー中に分極性基が過剰な割合で存在すると、ポリマーの結晶性が不十分であるため、誘電率が低下する。本発明によるコポリマーは、５Ｊ／ｇ以上の高い融解熱を有するという事実に起因して、分極性基の存在にもかかわらず十分な結晶性を有する。

【００４３】

有利には、分極性基を有する変性ポリマーを、未変性ポリマー、すなわち式（Ｉ）の単位を含むポリマー、又は式（Ｉ）及び式（ＩＩ）の単位を含み、式（ＩＩＩ）の単位は含まないポリマーと組み合わせてもよい。

【００４４】

また、有利には、分極性基を有する第１の変性ポリマーを、第１のポリマーとは異なる、分極性基を有する第２の変性ポリマーと組み合わせてもよい。

【００４５】

これらの２つの実施形態は、単一のポリマーよりも広い温度範囲にわたって安定な高誘電率のポリマー組成物を得ることを可能にするので、特に有利である。この有利な特徴は、異なるポリマーが異なる温度で誘電率最大値を有し得るという事実に起因する。

【図面の簡単な説明】

【００４６】

【図１】４－ヒドロキシベンゾフェノンによる変性の前（破線）及び後（実線）のフルオロポリマーの、赤外吸収スペクトルを示すグラフである。波数（cm^{-1}）を、ｘ軸上に報告する。

【図２】４－ヒドロキシベンゾフェノンによる変性の前及び後のフルオロポリマーの、^{1}H　ＮＭＲスペクトルを示すグラフである。化学シフト（ｐｐｍ）をｘ軸上に報告する。

【図３】４－ヒドロキシベンゾフェノンによる変性の前及び後のフルオロポリマーの、走査熱量測定分析サーモグラムである。熱流束（発熱方向上向き）をｙ軸に報告し、温度（℃）をｘ軸に報告する。

【図４】４－ヒドロキシベンゾフェノンによる変性の前及び後のフルオロポリマーに関する、１ｋＨｚにおける温度の関数としての誘電率の変化を示すグラフである。誘電率をｙ軸に報告し、温度（℃）をｘ軸に報告する。

【図５】２－ヒドロキシアントラキノンによる変性の前及び後のフルオロポリマーの、走

査熱量測定分析サーモグラムである。熱流束（発熱方向上向き）をｙ軸に報告し、温度（℃）をｘ軸に報告する。
【図６】２－ヒドロキシアントラキノンによる変性の前及び後のフルオロポリマーの、１ｋＨｚにおける温度の関数としての誘電率の変化を示すグラフである。誘電率をｙ軸に報告し、温度（℃）をｘ軸に報告する。
【発明を実施するための形態】
【００４７】
ここで、以下の説明において、本発明を非限定的に、より詳細に説明する。
【００４８】
本発明は、これ以降ＦＰポリマーと呼ばれるフルオロポリマーの使用に基づく。これらのＦＰポリマーは、出発ポリマーとして使用することができ、分極性基をグラフト化するために変性させることができ、このように変性されたフルオロポリマーを、これ以降、ＭＦＰポリマーと称する。
【００４９】
ＦＰポリマー
本発明によれば、ＦＰポリマーは、
－式（Ｉ）のフッ素化単位：
（Ｉ）－ＣＸ$_1$Ｘ$_2$－ＣＸ$_3$Ｘ$_4$－
（式中、Ｘ$_1$、Ｘ$_2$、Ｘ$_3$及びＸ$_4$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び、１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択される）と、
－式（ＩＩ）のフッ素化単位：
（ＩＩ）－ＣＸ$_5$Ｘ$_6$－ＣＸ$_7$Ｚ’－
（式中、Ｘ$_5$、Ｘ$_6$及びＸ$_7$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び、１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択され、Ｚ’はＣｌ、Ｂｒ及びＩから選択される）と
を含む。
【００５０】
式（Ｉ）のフッ素化単位は、式ＣＸ$_1$Ｘ$_2$＝ＣＸ$_3$Ｘ$_4$のモノマーに由来し、式（ＩＩ）のフッ素化単位は、式ＣＸ$_5$Ｘ$_6$＝ＣＸ$_7$Ｚ’のモノマーに由来する。
【００５１】
式（Ｉ）のフッ素化単位は、少なくとも１つのフッ素原子を含む。
【００５２】
式（Ｉ）のフッ素化単位は、好ましくは５個以下の炭素原子、より好ましくは４個以下の炭素原子、より好ましくは３個以下の炭素原子を含み、及びより好ましくは２個の炭素原子を含む。
【００５３】
ある特定の実施形態では、Ｘ$_1$、Ｘ$_2$、Ｘ$_3$及びＸ$_4$の各基は、独立して、Ｈ若しくはＦ原子、又はＨ及びＦから選択される１つ以上の置換基を任意選択的に含むメチル基を表す。
【００５４】
ある特定の実施形態では、Ｘ$_1$、Ｘ$_2$、Ｘ$_3$及びＸ$_4$の各基は、独立して、Ｈ又はＦ原子を表す。
【００５５】
特に好ましくは、式（Ｉ）のフッ素化単位は、フッ化ビニル（ＶＦ）、フッ化ビニリデン（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ピレン（ＨＦＰ）、トリフルオロプロペン、特に、３，３，３－トリフルオロプロペン、テトラフルオロプロペン、特に２，３，３，３－テトラフルオロプロペン又は１，３，３，３－テトラフルオロプロペン、ヘキサフルオロイソブチレン、パーフルオロブチルエチレン、ペンタフルオロプロペン、特に、１，１，３，３，３－ペンタフルオロプロペン又は１，２，３，３，３－ペンタフルオロプロペン、パーフルオロア

ルキルビニルエーテル、特に、一般式Ｒｆ－Ｏ－ＣＦ－ＣＦ$_2$（式中、Ｒｆは、アルキル基、好ましくは、Ｃ１－Ｃ４のアルキル基（好ましい例は、パーフルオロプロピルビニルエーテルすなわちＰＰＶＥ、及びパーフルオロメチルビニルエーテルすなわちＰＭＶＥである）である）のものから選択されるフッ素化モノマーに由来する。

【００５６】

式（Ｉ）のフッ素化単位を含む最も好ましいフルオロモノマーは、フッ化ビニリデン（ＶＤＦ）及びトリフルオロエチレン（ＴｒＦＥ）である。

【００５７】

式（ＩＩ）のフッ素化単位は、少なくとも１つのフッ素原子を含む。

【００５８】

式（ＩＩ）のフッ素化単位は、好ましくは５個以下の炭素原子、より好ましくは４個以下の炭素原子、より好ましくは３個以下の炭素原子を含み、より好ましくは２個の炭素原子を含む。

【００５９】

特定の実施形態では、Ｘ$_5$、Ｘ$_6$及びＸ$_7$の各基は、独立して、Ｈ若しくはＦ原子、又は、１つ以上のフッ素置換基を任意選択的に含むＣ１－Ｃ３アルキル基を表し、好ましくは、Ｈ若しくはＦ原子、又は、１つ以上のフッ素置換基を任意選択的に含むＣ１－Ｃ２アルキル基、より好ましくはＨ若しくはＦ原子、又は、１つ以上のフッ素置換基を任意選択的に含むメチル基を表し、Ｚ’はＣｌ、Ｉ及びＢｒから選択することができる。

【００６０】

特定の実施形態では、Ｘ$_5$、Ｘ$_6$及びＸ$_7$の各基は、独立して、Ｈ若しくはＦ原子、又は、Ｈ及びＦから選択される１つ以上の置換基を任意選択的に含むメチル基を表し、Ｚ’はＣｌ、Ｉ及びＢｒから選択することができる。

【００６１】

ある特定の実施形態では、Ｘ$_5$、Ｘ$_6$及びＸ$_7$の各基は、独立して、Ｈ又はＦ原子を表し、Ｚ’は、Ｃｌ、Ｉ及びＢｒから選択することができる。

【００６２】

特に好ましくは、式（ＩＩ）のフッ素化単位は、ブロモトリフルオロエチレン、クロロフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン及びクロロトリフルオロプロペンから選択されるフルオロモノマーに由来する。クロロフルオロエチレンは、１－クロロ－１－フルオロエチレン又は１－クロロ－２－フルオロエチレンのいずれかを示し得る。１－クロロ－１－フルオロエチレン異性体が好ましい。クロロトリフルオロプロペンは、好ましくは、１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン又は２－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペンである。

【００６３】

式（ＩＩ）のフッ素化単位を含む最も好ましいフルオロモノマーは、クロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）及びクロロフルオロエチレン、特に１－クロロ－１－フルオロエチレン（ＣＦＥ）である。

【００６４】

特定の実施形態では、ＦＰポリマーは、式（Ｉ）のフッ素化単位及び式（ＩＩ）のフッ素化単位からなる。

【００６５】

特定の好ましい変形例では、ＦＰポリマーはＰ（ＶＤＦ－ＣＴＦＥ）コポリマーである。

【００６６】

特定の好ましい変形例では、ＦＰポリマーはＰ（ＴｒＦＥ－ＣＴＦＥ）コポリマーである。

【００６７】

さらに他の変形例では、いくつかの異なるフルオロモノマーに由来する式（Ｉ）のフッ素化単位がＦＰポリマー中に存在してもよい。

【００６８】

ＦＰポリマーは、好ましくは、ＶＤＦ、ＴｒＦＥ及びＣＴＦＥに同時に由来する単位を含む。

【００６９】

特定の好ましい変形例では、ＦＰポリマーはＰ（ＶＤＦ－ＴｒＦＥ－ＣＴＦＥ）ターポリマーである。

【００７０】

又は、ＦＰポリマーは、ＶＤＦ、ＴｒＦＥ及びＣＦＥに同時に由来する単位を含み得る。

【００７１】

特定の変形例では、ＦＰポリマーはＰ（ＶＤＦ－ＴｒＦＥ－ＣＦＥ）ターポリマーであり得る。

【００７２】

さらに他の変形例では、いくつかの異なるフルオロモノマーに由来する式（ＩＩ）のフッ素化単位がＦＰポリマー中に存在してもよい。

【００７３】

さらに他の変形形態では、１つ以上の追加のモノマーに由来する単位、さらに上記のものがＦＰポリマー中に存在してもよい。

【００７４】

ＴｒＦＥに由来する単位の割合は、ＶＤＦ及びＴｒＦＥに由来する単位の合計に対して、好ましくは５～９５ｍｏｌ％であり、特に５～１０ｍｏｌ％、又は１０～１５ｍｏｌ％、又は１５～２０ｍｏｌ％；又は２０～２５ｍｏｌ％、又は２５～３０ｍｏｌ％；又は３０～３５ｍｏｌ％、又は３５～４０ｍｏｌ％、又は４０～４５ｍｏｌ％、又は４５～５０ｍｏｌ％、又は５０～５５ｍｏｌ％、又は５５～６０ｍｏｌ％、又は６０～６５ｍｏｌ％、又は６５～７０ｍｏｌ％、又は７０～７５ｍｏｌ％、又は７５～８０ｍｏｌ％、又は８０～８５ｍｏｌ％、又は８５～９０ｍｏｌ％、又は９０～９５ｍｏｌ％である。１５～５５ｍｏｌ％の範囲が特に好ましい。

【００７５】

ＦＰポリマー中の式（Ｉ）のフッ素化単位の（単位の総量に対する）割合は、９９ｍｏｌ％未満、好ましくは９５ｍｏｌ％未満であり得る。

【００７６】

ＦＰポリマー中の式（Ｉ）のフッ素化単位の（単位の総量に対する）割合は、例えば、１～２ｍｏｌ％、又は２～３ｍｏｌ％、又は３～４ｍｏｌ％、又は４～５ｍｏｌ％、又は５～６ｍｏｌ％、又は６～７ｍｏｌ％、又は７～８ｍｏｌ％、又は８～９ｍｏｌ％、又は９～１０ｍｏｌ％、又は１０～１２ｍｏｌ％、又は１２～１５ｍｏｌ％、又は１５～２０ｍｏｌ％、又は２０～２５ｍｏｌ％、又は２５～３０ｍｏｌ％、又は３０～４０ｍｏｌ％、又は４０～５０ｍｏｌ％、又は５０～６０ｍｏｌ％、又は６０～７０ｍｏｌ％、又は７０～８０ｍｏｌ％、又は８０～９０ｍｏｌ％、又は９０～９５ｍｏｌ％、又は９５～９９ｍｏｌ％の範囲であり得る。

【００７７】

ＦＰポリマー中の式（ＩＩ）のフッ素化単位の（単位の総量に対する）割合は、少なくとも１ｍｏｌ％、好ましくは少なくとも５ｍｏｌ％であり得る。

【００７８】

ＦＰポリマー中の式（ＩＩ）のフッ素化単位の（単位の総量に対する）割合は、例えば、１～２ｍｏｌ％、又は２～３ｍｏｌ％、又は３～４ｍｏｌ％、又は４～５ｍｏｌ％、又は５～６ｍｏｌ％、又は６～７ｍｏｌ％、又は７～８ｍｏｌ％、又は８～９ｍｏｌ％、又は９～１０ｍｏｌ％、又は１０～１２ｍｏｌ％、又は１２～１５ｍｏｌ％、又は１５～２０ｍｏｌ％、又は２０～２５ｍｏｌ％、又は２５～３０ｍｏｌ％、又は３０～４０ｍｏｌ％、又は４０～５０ｍｏｌ％、又は５０～６０ｍｏｌ％、又は６０～７０ｍｏｌ％、又は７０～８０ｍｏｌ％、又は８０～９０ｍｏｌ％、又は９０～９５ｍｏｌ％、又は９５～９９ｍｏｌ％、又は９９～９９．５ｍｏｌ％の範囲であり得る。

【００７９】

ＦＰポリマー中の単位のモル組成は、赤外分光法又はＲａｍａｎ分光法などの様々な手段によって決定することができる。蛍光Ｘ線分光法などの炭素、フッ素及び塩素又は臭素又はヨウ素元素の元素分析の従来の方法は、ポリマーの質量組成を明確に計算可能にし、それによってモル組成を推定することができる。

【００８０】

適切な重溶媒中のポリマー溶液の分析によって、多核、特にプロトン（^{1}Ｈ）及びフッ素（^{19}Ｆ）、ＮＭＲ技術を使用することもできる。ＮＭＲスペクトルは、多核プローブを備えたＦＴ－ＮＭＲ分光計で記録される。次いで、１つ又は他の核によって生成されたスペクトル中の、様々なモノマーによって示される特定のシグナルが同定される。したがって、例えば、ＴｒＦＥに由来する単位は、プロトンＮＭＲにおいて、ＣＦＨ基に特異的な特定のシグナル（約５ｐｐｍ）を示す。同じことがＶＤＦのＣＨ$_{2}$基（３ｐｐｍを中心とする広い未分解ピーク）にも当てはまる。２つのシグナルの相対積分は、２つのモノマーの相対的存在量、すなわちＶＤＦ／ＴｒＦＥモル比を示す。

【００８１】

同様に、例えば、ＴｒＦＥの－ＣＦＨ基は、フッ素ＮＭＲにおいて特徴的で十分に単離されたシグナルを示す。プロトンＮＭＲ及びフッ素ＮＭＲで得られた様々なシグナルの相対積分の組み合わせは、その解答が、様々なモノマーに由来する単位のモル濃度を提供する連立方程式をもたらす。

【００８２】

最後に、例えば、塩素又は臭素又はヨウ素などのヘテロ原子の元素分析と、ＮＭＲ分析とを組み合わせることが可能である。したがって、ＣＴＦＥに由来する単位の含有量は、例えば、元素分析により塩素含有量を測定することにより決定することができる。

【００８３】

したがって、当業者は、あいまいさなく、必要な精度でＦＰポリマーの組成を決定可能にする一連の方法又は方法の組み合わせを利用可能である。

【００８４】

ＦＰポリマーは、好ましくはランダムで線状である。

【００８５】

これは有利には熱可塑性であり、（フルオロエラストマーとは対照的に）エラストマー性ではないか、又はあまりエラストマー性ではない。

【００８６】

ＦＰポリマーは、均一であっても不均一であってもよい。均一なポリマーは均一な鎖構造を有し、様々なモノマーに由来する単位の統計的分布は鎖間でほとんど変化しない。不均一ポリマーでは、鎖は、多峰性又は拡散型の、様々なモノマーに由来する単位の分布を有する。したがって、不均一ポリマーは、所与の単位においてより豊富である鎖を含み、及びこの単位においてより乏しい鎖を含む。不均一ポリマーの例は、ＷＯ２００７／０８０３３８に見られる。

【００８７】

ＦＰポリマーは電気活性ポリマーである。

【００８８】

特に好ましくは、０～１５０℃、好ましくは１０～１４０℃の誘電率最大値を有する。強誘電ポリマーの場合、この最大値は「キュリー温度」と呼ばれ、強誘電相から常誘電相への転移に相当する。この温度最大値又は転移温度は、示差走査熱量測定又は誘電分光法によって測定することができる。

【００８９】

ポリマーは、好ましくは９０～１８０℃、より詳細には１００～１７０℃の融点を有する。融点は、１０℃／分の加熱勾配での第２の加熱において、規格ＡＳＴＭ　Ｄ３４１８－１５に従って示差走査熱量測定によって測定することができる。

【００９０】

ＦＰポリマーの製造

ＦＰポリマーは、乳化重合、懸濁重合、及び溶液重合などの任意の公知の方法を用いて製造することができるが、ＷＯ２０１０／１１６１０５に記載の方法を使用することが好ましいと思われる。この方法は、高分子量及び適切な構造化のポリマーを得ることを可能にする。

【００９１】

簡潔に言えば、好ましい方法は以下の工程を含む：

－式（Ｉ）の単位をもたらすフルオロモノマーのみを含む初期混合物（式（ＩＩ）の単位をもたらすフルオロモノマーは含まない）を、水を含む撹拌オートクレーブに入れること；

－オートクレーブを重合温度に近い所定の温度に加熱すること；

－水と混合したラジカル重合開始剤をオートクレーブに注入して、オートクレーブ内の圧力を好ましくは少なくとも８０バールに到達させ、式（Ｉ）の単位をもたらすフッ素化モノマーの水中懸濁液を形成すること；

－式（Ｉ）の単位をもたらすフッ素化モノマーと式（ＩＩ）の単位をもたらすフッ素化モノマー（及び任意選択的に追加のモノマー）の第２の混合物をオートクレーブに注入すること；

－重合反応が始まるとすぐに、前記第２の混合物をオートクレーブ反応器に連続的に注入して、圧力を本質的に一定のレベル、好ましくは少なくとも８０バールに維持すること。

【００９２】

ラジカル重合開始剤は、特に、ペルオキシジカーボネート型の有機過酸化物であってもよい。これは、一般に、モノマー投入総量１キログラム当たり０．１～１０ｇの量で使用される。使用量は、好ましくは０．５～５ｇ／ｋｇである。

【００９３】

初期混合物は、有利には、所望の最終ポリマーの割合に等しい割合で式（Ｉ）の単位をもたらすフッ素化モノマーのみを含む。

【００９４】

第２の混合物は、有利には、初期混合物及び第２の混合物を含む、オートクレーブに導入されたモノマーの全組成が所望の最終ポリマーの組成に等しいか又はほぼ等しくなるように調整された組成を有する。

【００９５】

初期混合物に対する第２の混合物の重量比は、好ましくは０．５～２、より好ましくは０．８～１．６である。

【００９６】

初期混合物及び第２の混合物を用いてこの方法を実施することにより、本方法はしばしば予測不可能である反応開始段階から独立したものになる。このようにして得られたポリマーは、外皮（ｃｒｕｓｔ）又は皮（ｓｋｉｎ）のない粉末の形態である。

【００９７】

オートクレーブ反応器内の圧力は、好ましくは８０～１１０バールであり、温度は、好ましくは４０℃～６０℃のレベルに維持される。

【００９８】

第２の混合物をオートクレーブに連続的に注入することができる。これは、例えば圧縮機又は２つの連続する圧縮機を使用して、オートクレーブに注入される前に、一般にオートクレーブ内の圧力よりも高い圧力まで圧縮することができる。

【００９９】

合成後、ポリマーを洗浄し、乾燥させることができる。

【０１００】

ポリマーの重量平均モル質量Ｍｗは、好ましくは少なくとも１００００ｇ．ｍｏｌ$^{-1}$、好ましくは少なくとも２００００ｇ．ｍｏｌ$^{-1}$、より好ましくは少なくとも３００００ｇ．ｍｏｌ$^{-1}$、又は少なくとも４００００ｇ．ｍｏｌ$^{-1}$である。これは、反応器内の温度などの特定の方法パラメータを変更することによって、又は移動剤を添加する

ことによって調整することができる。
【０１０１】
分子量分布は、多孔度が漸増する３つのカラムのセットを用い、溶離液としてジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）を用いてＳＥＣ（サイズ排除クロマトグラフィー）によって推定することができる。固定相はスチレン－ＤＶＢゲルである。検出方法は、屈折率の測定に基づいており、ポリスチレン標準を用いて較正が行われる。サンプルをＤＭＦに０．５ｇ／ｌで溶解し、０．４５μｍナイロンフィルターに通して濾過する。
【０１０２】
ＭＦＰポリマー
ＭＦＰポリマーは、式－Ｙ－Ａｒ－Ｒ（式中、Ｙは、Ｏ原子、又はＳ原子、又はＮＨ基を表し、Ａｒは、アリール基、好ましくはフェニル基を表し、Ｒは、１～３０個の炭素原子を含む単座基、又は二座基である）の分極性基をポリマー鎖に組み込むように、ウイリアムソン反応に従って式ＨＹ－Ａｒ－Ｒの分極性分子と反応させることによってＦＰポリマーから製造することができる。
【０１０３】
したがって、分極性分子は、脱離基（Ｃｌ、Ｂｒ又はＩ）を完全に又は好ましくは部分的にのみ置換することによって反応する。
【０１０４】
このようにして、式（ＩＩＩ）：
（ＩＩＩ）－CX_AX_B－CX_CＺ－
（式中、X_A、X_B及びX_Cはそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び、１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択され、Ｚは式－Ｙ－Ａｒ－Ｒの分極性基である）
の単位を含むポリマーが得られる。
【０１０５】
このポリマーはまた、好ましくは、上記の式（Ｉ）及び式（ＩＩ）のフッ素化単位を含む。
【０１０６】
「単座基」という用語は、この基Ｒの１個の原子のみを介して基Ａｒに結合する基を意味する。
【０１０７】
「二座基」という用語は、この基Ｒの２つの異なる原子を介して、好ましくは基Ａｒの２つの異なる位置で基Ａｒに結合する基を意味する。
【０１０８】
特定の実施形態では、基Ａｒは、Ｙに対してオルト位、及び／又はＹに対してメタ位、及び／又はＹに対してパラ位で基Ｒで置換されてもよい。
【０１０９】
基Ｒは、特に、２～２０個の炭素原子、又は３～１５個の炭素原子、又は４～１０個の炭素原子、より好ましくは６～８個の炭素原子を含み得る。
【０１１０】
基Ｒは、置換又は非置換であり得るアルキル又はアリール又はアリールアルキル又はアルキルアリール鎖を含み得る。基Ｒは、Ｏ、Ｎ、Ｓ、Ｐ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉから選択される１つ以上のヘテロ原子を含み得る。
【０１１１】
基Ｒは好ましくはカルボニル官能基を含み、好ましくはアセチル基、置換又は非置換のベンゾイル基、置換又は非置換のフェニルアセチル基、フタロイル基、及びホスフィンオキシドアシル基（ホスフィンは、特に、メチル基、エチル基及びフェニル基から選択される１つ以上の基で任意選択的に置換されている）から選択することができる。
【０１１２】
特定の実施形態では、基Ａｒ上の唯一の置換基は基Ｒである。他の実施形態では、１～

３０個の炭素原子を含む１つ（又はそれ以上）の追加の置換基を含んでもよい。追加の置換基は、Ｏ、Ｎ、Ｓ、Ｐ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉから選択される１つ以上のヘテロ原子を含んでもよい。さらに、追加の置換基は、例えば、脂肪族炭素系鎖であってもよい。又は、追加の置換基は、置換若しくは非置換アリール基、好ましくはフェニル基、又は芳香族若しくは非芳香族複素環であってもよい。

【０１１３】

特定の実施形態では、基Ａｒはメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒは非置換ベンゾイル基であるか、又は基Ａｒはパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒは非置換ベンゾイル基であるか、又はＡｒはパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはヒドロキシル基でパラ位で置換されたベンゾイル基であるか、又は基Ａｒはメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはアセチル基であるか、又は基Ａｒはパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはアセチル基であるか、又は基Ａｒはオルト位で置換されたフェニルであり、基Ｒはヒドロキシル基でカルボニル基にα置換されたフェニルアセチル基であるか、又は基Ａｒはメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはヒドロキシル基でカルボニル基に対してα置換されたフェニルアセチル基であるか、又は基Ａｒはオルト位で置換されたフェニルであり、基Ｒはホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒはメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒはパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒはオルト位及びメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはフタロイル基である。

【０１１４】

好ましくは、Ｙは酸素原子である。

【０１１５】

したがって、分極性分子は、例えば、３－ヒドロキシベンゾフェノン、４－ヒドロキシベンゾフェノン、１－ヒドロキシアントラキノン、２－ヒドロキシアントラキノン、３－ヒドロキシアセトフェノン、４－ヒドロキシアセトフェノン、４，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシベンゾイン、４－ヒドロキシベンゾイン、エチル－（４－ヒドロキシ－２，６－ジメチルベンゾイル）フェニルホスフィネート及び（４－ヒドロキシ－４，６－トリメチルベンゾイル）（２，４，６トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシドから選択され得る。

【０１１６】

分極性分子はまた、以下から選択することもできる：２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン（フェニル基もまたカルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でヒドロキシル基で置換されている）；２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ位でヒドロキシル基で置換されている）；２，４，６－トリメチルベンゾイルエチルフェニルホスフィネート（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ位でヒドロキシル基で置換されている）；１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でヒドロキシル基で置換されている）；ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキシド（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ又はパラ位でヒドロキシル基で置換されている）；１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト又はメタ位でヒドロキシル基で置換されている）；２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でヒドロキシル基で置換されている）；２－メチル－１［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノプロパン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト又はメタ位でヒドロキシル基で置換されている）；２，４－ジエチルチオキサントン（チオキサントン基もヒドロキシル基で置換されている）。

【０１１７】

又は、ＹはＮＨ基であってもよい。

【０１１８】
したがって、分極性分子はまた、以下から選択することもできる：２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン（フェニル基もまたカルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でアミン基で置換されている）；２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ位でアミン基で置換されている）；２，４，６－トリメチルベンゾイルエチルフェニルホスフィネート（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ位でアミン基で置換されている）；１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でアミン基で置換されている）；ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキシド（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ又はパラ位でアミン基で置換されている）；１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト又はメタ位でアミン基で置換されている）；２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でアミン基で置換されている）；２－メチル－１［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノプロパン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト又はメタ位でアミン基で置換されている）；２，４－ジエチルチオキサントン（チオキサントン基もアミン基で置換されている）。

【０１１９】
又は、Ｙは硫黄原子であってもよい。

【０１２０】
したがって、分極性分子はまた、以下から選択することもできる：２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン（フェニル基もまたカルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でチオール基で置換されている）；２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ位でチオール基で置換されている）；２，４，６－トリメチルベンゾイルエチルフェニルホスフィネート（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ位でチオール基で置換されている）；１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でチオール基で置換されている）；ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキシド（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ又はパラ位でチオール基で置換されている）；１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト又はメタ位でチオール基で置換されている）；２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でチオール基で置換されている）；２－メチル－１［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノプロパン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト又はメタ位でチオール基で置換されている）；２，４－ジエチルチオキサントン（チオキサントン基もチオール基で置換されている）。

【０１２１】
ＦＰポリマーは、ＦＰポリマーが溶解された溶媒中でＦＰポリマーと分極性分子とを接触させることによってＭＦＰポリマーに変換され得る。

【０１２２】
使用される溶媒は、特に、ジメチルホルムアミド；ジメチルアセトアミド；ジメチルスルホキシド；ケトン、特にアセトン、メチルエチルケトン（又はブタン－２－オン）、メチルイソブチルケトン及びシクロペンタノン；フラン、特にテトラヒドロフラン；エステル、特に酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート；カーボネート、特にジメチルカーボネート；及びホスフェート、特にリン酸トリエチルであってよい。これらの化合物の混合物も使用することができる。

【０１２３】
分極性分子を脱プロトン化し、式－Ｙ－Ａｒ－Ｒ（式中、Ｙ、Ａｒ及びＲは上記で定義した通りである）の分極性アニオンを形成するために、分極性分子を溶媒中のＦＰポリマーと接触させる前に塩基と反応させてもよい。
【０１２４】
分極性分子を脱プロトン化するために使用される塩基は、９～１２．５、好ましくは１０～１２のｐＫａを有し得る。
【０１２５】
分極性分子を脱プロトン化するために使用される塩基は、好ましくは炭酸カリウム、炭酸カルシウム及び炭酸ナトリウムから選択され、好ましくは炭酸カリウムである。
【０１２６】
塩基は、分極性分子に対して１～１．２５当量、又は１．２５～１．５当量、又は１．５～２．０当量、又は２．０～３．０当量、又は３．０～４．０当量、又は４．０～５．０当量、又は５．０～６．０当量、又は６．０～７．０当量、又は７．０～８．０当量のモル量で使用され得る。
【０１２７】
分極性分子と塩基との反応は、上述のように、溶媒中で行うことができる。
【０１２８】
分極性分子と塩基との反応に使用される溶媒は、ＦＰポリマーを分極性分子と接触させるために使用される溶媒と同じであっても、異なっていてもよい。好ましくは、分極性分子と塩基との反応に使用される溶媒は、ＦＰポリマーを分極性分子と接触させるために使用される溶媒と同じである。
【０１２９】
分極性分子と塩基との反応は、２０～８０℃、より好ましくは３０～７０℃の温度で行うことができる。
【０１３０】
分極性分子と塩基との反応の持続時間は、例えば、５分～５時間、好ましくは１５分～２時間、より好ましくは３０分～１時間であり得る。
【０１３１】
特定の実施形態では、分極性分子を塩基と反応させる工程の後に、過剰の塩基を除去する工程を行ってもよい。
【０１３２】
反応媒体中に導入されるＦＰポリマーの濃度は、例えば１～２００ｇ／ｌ、好ましくは５～１００ｇ／ｌ、より好ましくは１０～５０ｇ／ｌであり得る。
【０１３３】
反応媒体中に導入される分極性分子の量は、ポリマー中の分極性基の所望の置換度に応じて調整することができる。したがって、この量は、０．１～０．２モル当量（ＦＰポリマー中に存在する脱離基Ｃｌ、Ｂｒ又はＩに対して、反応媒体中に導入された分極性基）；又は０．２～０．３モル当量；又は０．３～０．４モル当量；又は０．４～０．５モル当量；又は０．５～０．６モル当量；又は０．６～０．７モル当量；又は０．７～０．８モル当量；又は０．８～０．９モル当量；又は０．９～１．０モル当量；又は１．０～１．５モル当量；又は１．５～２モル当量；又は２～５モル当量；又は５～１０モル当量；又は１０～５０モル当量であり得る。
【０１３４】
ＦＰポリマーと分極性分子との反応は、撹拌しながら行うことが好ましい。
【０１３５】
ＦＰポリマーと分極性分子との反応は、好ましくは２０～１２０℃、より好ましくは３０～９０℃、より詳細には４０～８０℃の温度で行われる。
【０１３６】
ＦＰポリマーと分極性分子との反応の持続時間は、例えば、１５分～９６時間、好まし

くは１時間～８４時間、より好ましくは２時間～７２時間であり得る。
【０１３７】
所望の反応時間に達したら、ＭＦＰポリマーを非溶媒、例えば脱イオン水から沈殿させることができる。その後、これを濾過し、乾燥させることができる。
【０１３８】
ＭＦＰポリマーの組成は、上述のように元素分析及びＮＭＲによって、また赤外分光法によっても特徴付けることができる。特に、芳香族及びカルボニル官能基に特徴的な原子価振動バンドが１５００～１９００ｃｍ$^{-1}$の間で観察される。
【０１３９】
特定の実施形態では、出発ＦＰポリマーの脱離基Ｃｌ、Ｂｒ又はＩのすべてが、ＭＦＰポリマーでは分極性基で置換される。
【０１４０】
代替的及び優先的には、出発ＦＰポリマーの脱離基Ｃｌ、Ｂｒ又はＩは、ＭＦＰポリマーでは部分的にのみ分極性基で置換される。
【０１４１】
したがって、分極性基で置換された脱離基（例えば、ＣＴＦＥ又はＣＦＥを使用する場合の基Ｃｌ）のモル割合は、０．２～５ｍｏｌ％；又は５～１０ｍｏｌ％；又は１０～２０ｍｏｌ％；又は２０～３０ｍｏｌ％；又は３０～４０ｍｏｌ％；又は４０～５０ｍｏｌ％；又は５０～６０ｍｏｌ％；又は６０～７０ｍｏｌ％；又は７０～８０ｍｏｌ％；又は８０～９０ｍｏｌ％；又は９０～９５ｍｏｌ％；又は９５ｍｏｌ％超であり得る。
【０１４２】
したがって、ＭＦＰポリマーにおいて、脱離基（Ｃｌ又はＢｒ又はＩ）を含む残留構造単位の（ポリマー中の構造単位の総量に対する）割合は、例えば、０．１～０．５ｍｏｌ％；又は０．５～１ｍｏｌ％；又は１～２ｍｏｌ％；又は２～３ｍｏｌ％；又は３～４ｍｏｌ％；又は４～５ｍｏｌ％；又は５～６ｍｏｌ％；又は６～７ｍｏｌ％；又は７～８ｍｏｌ％；又は８～９ｍｏｌ％；又は９～１０ｍｏｌ％；又は１０～１２ｍｏｌ％；又は１２～１５ｍｏｌ％；又は１５～２０ｍｏｌ％；又は２０～２５ｍｏｌ％；又は２５～３０ｍｏｌ％；又は３０～４０ｍｏｌ％；又は４０～５０ｍｏｌ％であり得る。１～１５ｍｏｌ％、好ましくは２～１０ｍｏｌ％の範囲が特に好ましい。
【０１４３】
又は、ＭＦＰポリマーは、脱離基（Ｃｌ又はＢｒ又はＩ）を含むすべての構造単位が変性されている。
【０１４４】
したがってまた、ＭＦＰポリマーにおいて、分極性基を含む構造単位の（ポリマー中の構造単位の総量に対する）割合は、例えば、０．１～０．５ｍｏｌ％；又は０．５～１ｍｏｌ％；又は１～２ｍｏｌ％；又は２～３ｍｏｌ％；又は３～４ｍｏｌ％；又は４～５ｍｏｌ％；又は５～６ｍｏｌ％；又は６～７ｍｏｌ％；又は７～８ｍｏｌ％；又は８～９ｍｏｌ％；又は９～１０ｍｏｌ％；又は１０～１２ｍｏｌ％；又は１２～１５ｍｏｌ％；又は１５～２０ｍｏｌ％；又は２０～２５ｍｏｌ％；又は２５～３０ｍｏｌ％；又は３０～４０ｍｏｌ％；又は４０～５０ｍｏｌ％であり得る。０．２～１５ｍｏｌ％、好ましくは０．５～１０ｍｏｌ％の範囲が特に好ましい。
【０１４５】
ＭＦＰポリマーは半結晶性ポリマーである。
【０１４６】
ＭＦＰポリマーは、５Ｊ／ｇ以上、好ましくは６Ｊ／ｇ以上、より好ましくは８Ｊ／ｇ以上の融解熱を特徴とする。
【０１４７】
したがって、ＭＦＰポリマーは、５～７Ｊ／ｇ；又は７～９Ｊ／ｇ；又は９～１２Ｊ／ｇ；又は１２～１５Ｊ／ｇ；又は１５～２０Ｊ／ｇ；又は２０～２５Ｊ／ｇ；又は２５～３０Ｊ／ｇの融解熱を有し得る。融解熱は、規格ＡＳＴＭ　Ｄ３４１８に従って示差走査

熱量測定によって決定することができる。

【０１４８】

ＭＦＰポリマーは、２０以上、好ましくは３０以上、より好ましくは４０以上の誘電率を特徴とし得る。変性ポリマーの誘電率は、例えば、１ｋＨｚ及び２５℃において、２０～２５；又は２５～３０；又は３０～３５；又は３５～４０；又は４０～４５；又は４５～５０；又は５０～５５；又は５５～６０；又は６０～６５；又は６５～７０；又は７０～７５；又は７５～８０；又は８０～８５；又は８５～９０；又は９０～９５；又は９５～１００；又は１００～１１０；又は１１０～１２０；又は１２０～１３０；又は１３０～１４０；又は１４０～１５０であり得る。

【０１４９】

比誘電率は、規格ＡＳＴＭＤ１５０の勧告に従って、材料の静電容量を測定することができるインピーダンスメータを使用して測定することができる。比誘電率は、以下の式に従って求められる：

【０１５０】

【数１】

[数 1]

$$\varepsilon_r = \frac{t \cdot C}{A \cdot \varepsilon_0};$$

（式中、ｔはフィルムの厚さであり、Ａは、２つの電極の重ね合わせによって画定されるフィルムの分析された部分の面積であり、ε_0は真空誘電率であり、及びＣは材料の静電容量である。）前記材料は、２つの導電性電極の間に配置される。

【０１５１】

フィルムの作製

本発明によるフルオロポリマーフィルムは、基材上に、１種以上のＭＦＰポリマーのみ、又は少なくとも１種のＦＰポリマー及び少なくとも１種のＭＦＰポリマーのいずれかを堆積させることによって調製することができる。

【０１５２】

１種以上のＭＦＰポリマーのみが使用される場合、脱離基の分極性基による置換は部分的であることが好ましい。少なくとも１種のＦＰポリマーが少なくとも１種のＭＦＰポリマーと組み合わせて使用される場合、ＭＦＰポリマーの脱離基の一部のみ又は全部が分極性基で置換されていてもよい。

【０１５３】

特に、ＦＰポリマーは、検討中のＦＰポリマーから得られたＭＦＰポリマーと組み合わせることができる。ＦＰポリマーは、ＭＦＰポリマーと組み合わせるＦＰポリマーとは異なるＦＰポリマーから得られるＭＦＰポリマーと組み合わせてもよい。

【０１５４】

好ましい実施形態によれば、本発明によるフィルムは、広い温度範囲にわたって安定した誘電率を有するポリマーのブレンドを得るために、異なるキュリー温度を有するポリマー（ＭＦＰ及び／又はＦＰ）から調製される。

【０１５５】

少なくとも１種のＦＰポリマーが少なくとも１種のＭＦＰポリマーと組み合わされる場合、ＦＰポリマー及びＭＦＰポリマーの全体に対するＦＰポリマーの質量割合は、特に５％～１０％；又は１０％～２０％；又は２０％～３０％；又は３０％～４０％；又は４０％～５０％；又は５０％～６０％；又は６０％～７０％；又は７０％～８０％；又は８０％～９０％；又は９０％～９５％。であり得る。

【０１５６】

ＭＦＰ（又はＭＦＰ及びＦＰ）ポリマーはまた、１種以上の他のポリマー、特にフルオロポリマー、より具体的にはＰ（ＶＤＦ－ＴｒＦＥ）コポリマーなどと組み合わされても

よい。
【０１５７】
基材は、特に、ガラス、シリコン、ポリマー材料又は金属表面であってもよい。
【０１５８】
堆積を行うために、１つの好ましい方法は、ポリマーを液体ビヒクルに溶解又は懸濁させて、その後基材上に堆積される「インク」組成物を形成することからなる。
【０１５９】
液体ビヒクルは、好ましくは溶媒である。この溶媒は、好ましくは以下から選択される：ジメチルホルムアミド；ジメチルアセトアミド；ジメチルスルホキシド；ケトン、特に、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロペンタノン；フラン、特に、テトラヒドロフラン；エステル、特に、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート；カーボネート、特にジメチルカーボネート；及びホスフェート、特にリン酸トリエチル。これらの化合物の混合物も使用することができる。
【０１６０】
液体ビヒクル中のポリマーの総質量濃度は、特に０．１％～３０％、好ましくは０．５％～２０％であり得る。
【０１６１】
インクは、特に表面張力調整剤、レオロジー調整剤、耐老化性調整剤、接着調整剤、顔料又は染料、及びフィラー（ナノフィラーを含む）から選択される１種以上の添加剤を、任意選択的に含んでもよい。好ましい添加剤は、特に、インクの表面張力を変更する共溶媒である。特に、溶液の場合、この化合物は、使用される溶媒と混和性の有機化合物であり得る。インク組成物はまた、ポリマーの合成に使用された１種以上の添加剤を含有してもよい。
【０１６２】
堆積は、特に、スピンコーティング、スプレーコーティング、バーコーティング、ディップコーティング、ロールツーロール印刷、スクリーン印刷、平版印刷又はインクジェット印刷によって行われ得る。
【０１６３】
堆積後、液体ビヒクルを蒸発させる。
【０１６４】
このように構成されたフルオロポリマー層は、特に、１０ｎｍ～１ｍｍ、好ましくは１００ｎｍ～５００μｍ、より好ましくは１５０ｎｍ～２５０μｍ、より好ましくは５００ｎｍ～５０μｍの厚さを有し得る。
【０１６５】
特定の実施形態では、本発明によるフルオロポリマーフィルムは、そのリラクサー強誘電特性を維持することができる。したがって、このフィルムは、２０ＭＶ／ｍ未満の抗電界を特徴とし得る。
【０１６６】
フルオロポリマーフィルムはまた、３０ｍＣ／ｍ^{2}未満、好ましくは２０ｍＣ／ｍ^{2}未満、好ましくは１５ｍＣ／ｍ^{2}未満の残留分極を特徴とし得る。
【０１６７】
フルオロポリマーフィルムはまた、１５０ＭＶ／ｍの電界、２５℃で測定して、３０ｍＣ／ｍ^{2}超の、好ましくは４０ｍＣ／ｍ^{2}超の、好ましくは５０ｍＣ／ｍ^{2}超の自発分極を特徴とし得る。
【０１６８】
抗電界及び残留分極の測定値は、材料の分極曲線を測定することによって得ることができる。前記フィルムを２つの導電性電極の間に配置し、次いで正弦波電界を印加する。前記フィルムを通過する電流を測定することにより、分極曲線にアクセスすることができる。
【０１６９】

電子デバイスの製造

本発明によるフィルムは、電子デバイスの層として使用することができる。

【０１７０】

したがって、１つ以上の追加の層、例えばポリマー、半導体材料又は金属の１つ以上の層を、それ自体公知の方法で、本発明のフィルムを備えた基材上に堆積させることができる。

【０１７１】

「電子デバイス」という用語は、電子回路において１つ以上の機能を実行することができる単一の電子部品、又は電子部品のセットのいずれかを意味する。

【０１７２】

特定の変形例によれば、電子デバイスは、より具体的には、光電子デバイス、すなわち、電磁放射線を放射、検出、又は制御することができるデバイスである。

【０１７３】

本発明が関連する電子デバイス又は適切な場合には光電子デバイスの例は、トランジスタ（特に電界効果トランジスタ）、チップ、バッテリ、光起電力電池、発光ダイオード（ＬＥＤ）、有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）、センサ、アクチュエータ、変圧器、触覚デバイス、電気機械マイクロシステム、電気熱量デバイス、及び検出器である。

【０１７４】

好ましい変形例によれば、本発明によるフィルムは、有機トランジスタにおける誘電体層として、又は電気熱量デバイスにおける活性層として使用することができる。

【０１７５】

別の変形例によれば、本発明によるフィルムは、２つの金属電極又はポリマー電極の間に含まれる活性層として、センサ、特に圧電センサに使用することができる。

【０１７６】

電子デバイス及び光電子デバイスは、多数の電子デバイス、機器又はサブアセンブリのアイテム、並びにテレビ、携帯電話、剛性又は可撓性スクリーン、薄膜光起電力モジュール、光源、エネルギー変換器、及びセンサなどの多数の物体及び用途において使用され、それらに統合される。

【実施例】

【０１７７】

以下の実施例は、本発明を限定することなく例示する。

【０１７８】

０．６ｇの、モル組成６１．７／２８．３／１０のＰ（ＶＤＦ－ＴｒＦＥ－ＣＴＦＥ）ターポリマーを第一シュレンクチューブに入れ、続いて１０ｍＬのアセトンを入れた。ポリマーが溶解するまで混合物を撹拌した。４－ヒドロキシベンゾフェノン又は２－ヒドロキシアントラキノン、炭酸カリウム及び１５ｍＬのアセトンを、第２のシュレンクチューブ内で不活性雰囲気下、５０℃において１時間撹拌した。第２の溶液を室温に冷却した後、（第２の）シュレンクチューブの内容物を１μｍのＰＴＦＥフィルターを通して濾過し、第１のシュレンクチューブに移し、第１のシュレンクチューブを５０℃～８０℃の間の温度において４時間～３日間加熱した。次いで、溶液を冷却し、数滴の塩酸で酸性化した水から２回沈殿させた。次いで、綿状白色固体をエタノールで２回及びクロロホルムで２回洗浄した。変性ポリマーを６０℃の真空オーブン中で一晩乾燥させた。

【０１７９】

様々な変性ポリマーを調製し、結果を以下の表に示す。

【０１８０】

【表１】

[表1]

サンプル名	FP	反応時間	反応温度(℃)	分極性分子	分極性分子の当量数	モノマー単位の置換度(%)	融解熱(J/g)	25℃及び1kHzにおけるk
A	P(VDF-TrFE-CTFE) 61.7/28.3/10	-	-	-	-	0	14	33
B-1	P(VDF-TrFE-CTFE) 61.7/28.3/10	4時間	50	4-ﾋﾄﾞﾛｷｼﾍﾞﾝｿﾞﾌｪﾉﾝ	0.3	0.4	8	43
B-2	P(VDF-TrFE-CTFE) 61.7/28.3/10	4時間	50	4-ﾋﾄﾞﾛｷｼﾍﾞﾝｿﾞﾌｪﾉﾝ	0.5	1	5	38
B-3	P(VDF-TrFE-CTFE) 61.7/28.3/10	3日	50	4-ﾋﾄﾞﾛｷｼﾍﾞﾝｿﾞﾌｪﾉﾝ	0.5	6.5	0	12
C-1	P(VDF-TrFE-CTFE) 61.7/28.3/10	3日	80	2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｱﾝﾄﾗｷﾉﾝ	0.1	0.6	10	50
C-2	P(VDF-TrFE-CTFE) 61.7/28.3/10	3日	80	2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｱﾝﾄﾗｷﾉﾝ	0.3	2.3	3	19
C-3	P(VDF-TrFE-CTFE) 61.7/28.3/10	1日	80	2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｱﾝﾄﾗｷﾉﾝ	0.5	6.0	0	15
C-4	P(VDF-TrFE-CTFE) 61.7/28.3/10	3日	80	2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｱﾝﾄﾗｷﾉﾝ	0.5	12.3	0	8

【０１８１】

分極性分子の当量数は、モノマー単位の総数から算出される。

【０１８２】

モノマー単位の置換度は、ポリマー中のモノマー単位の総数に対する、分極性基を有するモノマー単位の数に対応する割合に相当する。置換度は、^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルの様々なシグナルの積分から計算される。７～８ｐｐｍの間のシグナルは、ポリマーの変性後の芳香族核のプロトンに対応し、５～６ｐｐｍの間のシグナルは、ＴｒＦＥ単位のプロトンに対応する。

【０１８３】

モノマー単位の置換度は、以下の式によって定義される。

【０１８４】

【数２】

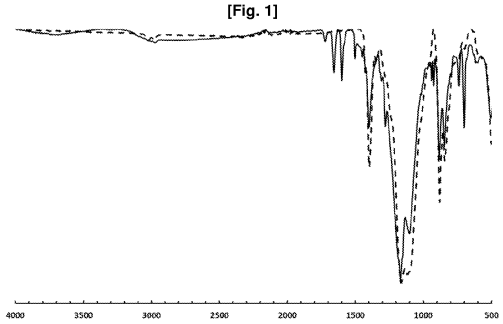
[数 2]

$$\frac{\int_{7\,ppm}^{8\,ppm} \text{芳香族核のプロトン／1分子当たりのArプロトンの数}}{\int_{5\,ppm}^{6\,ppm} \text{TrFEのCHF} \quad + \frac{1}{2}\int_{2.2\,ppm}^{3.7\,ppm} \text{VDFの}CH_2 \quad + 2\int_{6\,ppm}^{6.7\,ppm} \text{二重結合のCH}}$$

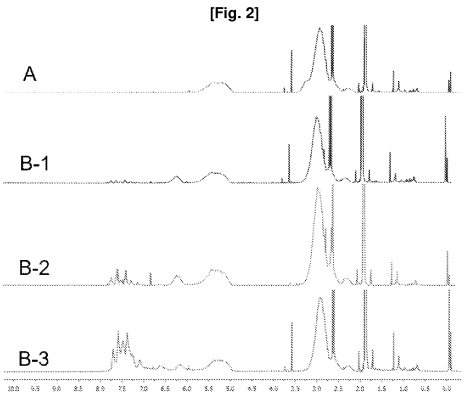
【０１８５】
Ｐ（ＶＤＦ－ＴｒＦＥ－ＣＴＦＥ）ターポリマーの場合、十分な融解熱と組み合わせた分極性基の部分的な置換は、未変性ポリマーと比較して誘電率の増加を得ることを可能にすることが観察される。しかしながら、分極性基の置換度がさらに大きくなると、誘電率が低下する結果となる。
【０１８６】
ポリマーＢ－３の赤外スペクトルを測定し（実線）、変性前のポリマーＡ（破線）と比較した。
【０１８７】
結果は、図１のグラフに見ることができる。ポリマーＡの変性後、１５００～１７００ｃｍ$^{-1}$の間でベンゾフェノンの特徴的なバンドの出現が観察される。
【０１８８】
ポリマーＡ、Ｂ－１、Ｂ－２及びＢ－３の液体^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルも測定した。
【０１８９】
結果は、図２のグラフに見ることができる。ポリマーＡの変性後、ポリマーの変性後の芳香族核のプロトンに対応する７～８ｐｐｍの間で特徴的なシグナル（未変性ポリマーＡと比較したポリマーＢ－１、Ｂ－２及びＢ－３）の出現が観察される。分極性基のフェノール官能基のプロトンに対応する８～１０ｐｐｍの間のシグナルが存在しないことにより、ポリマーへの基のグラフト化が確認される。
【０１９０】
図３は、未変性ポリマーＡ並びに変性ポリマーＢ－１、Ｂ－２及びＢ－３の、１０℃／分での－２５℃～２００℃の間の第２の温度勾配の走査熱量測定分析サーモグラムである。置換度が大きくなると、融解熱及び融点の低下が観察される。これは、結晶化を妨げる分極性基の立体障害により、置換度が大きくなると結晶化度が低下することを示している。
【０１９１】
１ｋＨｚにおける温度の関数としての、未変性ポリマーＡ及び変性ポリマーＢ－１の誘電率の変化を図４に示す。未変性ポリマーＡに対して０．４の置換度（ポリマーＢ－１）で誘電率の大幅な増加が観察される。
【０１９２】
図５は、未変性ポリマーＡ並びに変性ポリマーＣ－１、Ｃ－２、Ｃ－３及びＣ－４の、１０℃／分での－２５℃～２００℃の間の第２の温度勾配の走査熱量測定分析サーモグラムである。置換度が大きくなると、融解熱及び融点の低下が観察される。これは、結晶化を妨げる分極性基の立体障害により、置換度が大きくなると結晶化度が低下することを示している。
【０１９３】
１ｋＨｚにおける温度の関数としての、未変性ポリマーＡ及び変性ポリマーＣ－１～Ｃ－４の誘電率の変化を図６に示す。未変性ポリマーＡに対して０．６の置換度（ポリマーＣ－１）で誘電率の大幅な増加が観察される。他方で、高い置換度（ポリマーＣ－２、Ｃ－３及びＣ－４）で誘電率の低下が観察される。この低下は、結晶性の特定の喪失に関連していると思われる。

【図面】

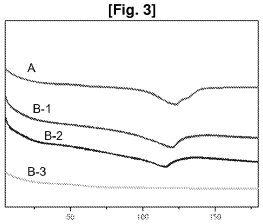
【図１】



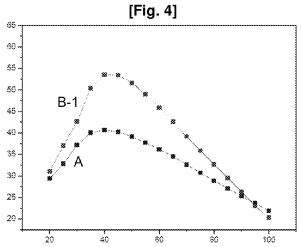
【図２】



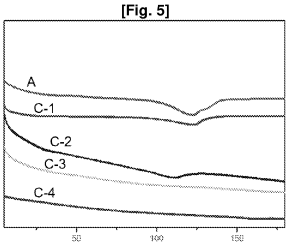
【図３】



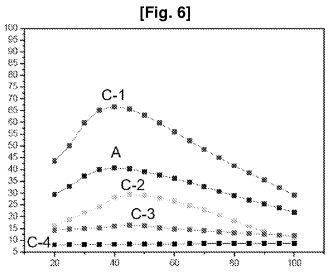
【図４】



【図５】



【図６】



フロントページの続き

サントル ナシオナル ドゥ ラ ルシェルシェ シアンティフィク
ＣＥＮＴＲＥ ＮＡＴＩＯＮＡＬ ＤＥ ＬＡ ＲＥＣＨＥＲＣＨＥ ＳＣＩＥＮＴＩＦＩＱＵＥ
フランス国，エフ－７５７９４ パリ セデックス １６，リュ ミシェル－アンジュ，３
(74)代理人 110001173
弁理士法人川口國際特許事務所
(72)発明者 ドミンゲス・ドス・サントス，ファブリス
フランス国、９２７０５・コロンブ・セデックス、リュ・デスティエンヌ・ドルブ・４２０、アルケマ・フランス
(72)発明者 スレスタン，ティボー
フランス国、６９４９３・ピエール－ベニット・セデックス、ベ・ペ・６３、リュ・アンリ・モワサン、セ・エール・エール・ア（アルケマ）
(72)発明者 アドジオアヌー，ジョルジュ
フランス国、３３８５０・レオニャン、シュマン・コキーヤ・１５８
(72)発明者 クルテ，エリク
フランス国、３３１３０・ベグル、リュ・アルベール・エ・エリザベス・デュペイロン・６６
(72)発明者 ブロション，シリル
フランス国、３３７００・メリニャック、アブニュ・ドゥ・ベルダン・４８４、アパルトマン・８５
(72)発明者 カリトシス，コンスタンティノス
フランス国、３３０００・ボルドー、クール・ドゥ・ラルゴンヌ・１６６、クルース・ユニベルシテ・ドゥ・ボルドー、メゾン・アンテルナショナル

審査官 松元 洋
(56)参考文献 特開２００５－１７１１２３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００８／０３８６８２（WO，Ａ１）
国際公開第２００４／０１６６６５（WO，Ａ１）
(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ ８／００ － ８／５０
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）