(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0103531
(43) 공개일자 2021년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 214/22 (2006.01) *C08F 214/24* (2006.01)
C08F 8/26 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08L 27/16 (2006.01) *C09D 11/106* (2014.01)
(52) CPC특허분류
C08F 214/22 (2013.01)
C08F 214/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7022420
(22) 출원일자(국제) 2019년12월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년07월15일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2019/053075
(87) 국제공개번호 WO 2020/128266
국제공개일자 2020년06월25일
(30) 우선권주장
1873054 2018년12월17일 프랑스(FR)

(71) 출원인
아르끄마 프랑스
프랑스공화국, 에프-92700 꼴롱브, 뤼 데스띠엔느 도르브 420
엥스티튀 폴리테크니크 드 보르도
프랑스, 에프-33400 탈랑스 세덱스, 아브뉘 뒤 독퇴흐 알베르트 슈바이처, 1
(뒷면에 계속)
(72) 발명자
도밍게즈 도 산토스, 파브리스
프랑스 92705 꼴롱브 세덱스 뤼 데스띠엔느 도르브 420 아르끄마 프랑스
술레스틴, 티보
프랑스 69493 삐에흐-베니뜨 세덱스 뤼 앙리 무아상 비피 63 씨알알에이 (아르끄마)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **분극성 기를 포함하는 전기활성 플루오르화된 폴리머**

(57) 요 약

본 발명은 하기 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛 및 및 하기 화학식 (III)의 유닛을 포함하는 코폴리머로서, 융해 엔탈피가 5 J/g 이상인 코폴리머에 관한 것이다:

(I) $-CX_1X_2-CX_3X_4-$

(III) $-CX_AX_B-CX_CZ-$

상기 식에서, 각각의 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 H, F 및 임의적으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며, 각각의 X_A, X_B 및 X_C는 H, F 및 임의적으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며, Z는 화학식 -Y-Ar-R의 분극성 기(Y는 O 원자 또는 S 원자 또는 NH 기를 나타내고, Ar은 아릴기, 바람직하게는 페닐기를 나타내고, R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 한자리 또는 두자리 기임)이다. 본 발명은 또한 이 코폴리머를 제조하기 위한 방법, 이 코폴리머를 포함하는 조성물, 및 상기 코폴리머로부터 수득된 잉크 및 필름에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C08F 8/26 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
C08L 27/16 (2013.01)
C09D 11/106 (2013.01)
H01L 41/193 (2013.01)
H01L 41/317 (2013.01)
H01L 51/004 (2013.01)
H01L 51/0043 (2013.01)
H01L 51/0558 (2013.01)

(71) 출원인
썽뜨르 나쇼날르 드 라 르쉐르쉐 씨엉띠삐끄
프랑스, 75016 파리, 뤼 미셸-앙쥐 3
유니베르시떼 드 보르도
프랑스 에프-33000 보르도 쁠라스 뻬이 베를랑 35

(72) 발명자
하지오아누, 조르주
프랑스 33850 레오녕 슈망 꼬끼야 158
끌루테, 에릭
프랑스 33130 베글르 뤼 알베르 에 엘리사벳 뒤페롱 66
브호숑, 시릴
프랑스 33700 메히냑 애브니 드 베흐덩 484 아파터마 85
칼리치스, 콘스탄티노스
프랑스 33000 보르도 꾸흐 드 라흐곤느 166 크루스 유니베르시테 드 보르도 메종 인떼르나시오날

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛 및 하기 화학식 (III)의 유닛을 포함하는 코폴리머로서, 융해열이 5 J/g 이상인, 코폴리머:

(I) $-CX_1X_2-CX_3X_4-$

(III) $-CX_AX_B-CX_CZ-$

상기 식에서,

각각의 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 H, F 및 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되거나 플루오르화되지 않은 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며,

각각의 X_A, X_B 및 X_C는 H, F 및 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되거나 플루오르화되지 않은 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며,

Z는 화학식 -Y-Ar-R의 분극성 기(Y는 O 원자 또는 S 원자 또는 NH 기를 나타내고, Ar은 아릴기, 바람직하게는 페닐기를 나타내고, R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 한자리 또는 두자리 기임)이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 융해열이 6 J/g 이상, 바람직하게는 8 J/g 이상인, 코폴리머.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 (I)의 유닛이 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 이들의 조합으로부터 선택되는 모노머로부터 유도되는, 코폴리머.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛이 비닐리덴 플루오라이드 모노머로부터 유도된 유닛 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛 둘 모두를 포함하고, 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛의 비율은 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛의 합에 대해 바람직하게는, 15 내지 55 몰%인, 코폴리머.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛의 몰 비율이 유닛의 총량에 대해 99% 미만 및 바람직하게는 95% 미만인, 코폴리머.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛을 또한 포함하는 코폴리머:

(II) $-CX_5X_6-CX_7Z'-$

상기 식에서,

각각의 X_5, X_6 및 X_7은 H, F 및 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되거나 플루오르화되지 않은 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며,

Z'는 Cl, Br 및 I로부터 선택된다.

청구항 7

제6항에 있어서, 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛이 클로로트리플루오로에틸렌 및 클로로플루오로에틸렌, 특히

1-클로로-1-플루오로에틸렌으로부터 선택되는 단량체로부터 유도되는, 코폴리머.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 화학식 (II) 및 (III)의 유닛의 총 몰 비율이 유닛의 총량에 대해 적어도 1%, 및 바람직하게는 적어도 5%인, 코폴리머.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, Ar 기가 Y에 대해 오르토 위치, 및/또는 Y에 대해 메타 위치, 및/또는 Y에 대해 파라 위치에서 R 기로 치환되는, 코폴리머.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, R 기가 카르보닐 작용기(carbonyl function)를 포함하고, 바람직하게는 아세틸기, 치환되거나 비치환되는 벤조일기, 치환되거나 비치환되는 페닐아세틸기, 프탈로일기 및 포스핀 옥사이드 아실기로부터 선택되고; 포스핀은 메틸기, 에틸기 및 페닐기로부터 선택되는 하나 이상의 기로 치환되는, 코폴리머.

청구항 11

제10항에 있어서, Ar 기가 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 비치환되는 벤조일기이거나, Ar 기가 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 비치환되는 벤조일기이거나, Ar 기가 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 파라 위치에서 하이드록실기로 치환되는 벤조일기이거나, Ar 기가 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 아세틸기이거나, Ar 기가 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 아세틸기이거나, Ar 기가 오르토 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 카르보닐기에 대해 α에서 하이드록실기로 치환되는 페닐아세틸기이거나, Ar 기가 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 카르보닐기에 대해 α에서 하이드록실기로 치환되는 페닐아세틸기이거나, Ar 기가 오르토 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기가 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기가 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기가 오르토 및 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 프탈로일기인, 코폴리머.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 코폴리머가 릴랙서 강유전체(relaxor ferroelectric)인, 코폴리머.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 코폴리머를 제조하는 방법으로서,

하기 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛 및 및 하기 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛을 포함하는 출발 코폴리머를 제공하는 단계; 및

출발 코폴리머를 화학식 HY-Ar-R의 분극성 분자와 접촉하도록 위치시키는 단계(Y는 O 원자 또는 S 원자 또는 NH 기를 나타내고, Ar은 아릴기, 바람직하게는 페닐기를 나타내고, R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 한자리 또는 두자리 기임)를 포함하는, 방법:

(I) $-CX_1X_2-CX_3X_4-$

(II) $-CX_5X_6-CX_7Z'-$

상기 식에서,

각각의 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 H, F 및 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되거나 플루오르화되지 않은 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며,

각각의 X_5, X_6 및 X_7은 H, F 및 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되거나 플루오르화되지 않은 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며,

Z'는 Cl, Br 및 I로부터 선택된다.

청구항 14

제13항에 있어서, 접촉하도록 위치시키는 단계가 바람직하게는, 디메틸 설폭사이드; 디메틸포름아미드; 디메틸아세트아미드; 케톤, 특히 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 사이클로펜타논; 푸란, 특히 테트라하이드로푸란; 에스테르, 특히 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트; 카르보네이트, 특히 디메틸 카르보네이트; 및 포스페이트, 특히 트리에틸 포스페이트로부터 선택되는 용매에서 수행되는, 방법.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 출발 코폴리머를 분극성 분자와 접촉하도록 위치시키기 전에 분극성 분자를 염기와 반응시키는 단계로서, 염기는 바람직하게는 탄산칼륨인 단계를 또한 포함하는, 방법.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 출발 코폴리머를 분극성 분자와 접촉하도록 위치시키는 단계가 20 내지 120℃ 및 바람직하게는, 30 내지 90℃의 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 17

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 제1 코폴리머 및 제1 코폴리머와 상이한 제2 코폴리머를 포함하는 조성물로서,

제2 코폴리머는 또한 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따르거나, 제2 코폴리머는 분극성 기를 함유하지 않으며, 하기 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛 및 하기 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛을 포함하는, 조성물:

(I) $-CX_1X_2-CX_3X_4-$

(II) $-CX_5X_6-CX_7Z'-$

상기 식에서,

각각의 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 H, F 및 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되거나 플루오르화되지 않은 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며,

각각의 X_5, X_6 및 X_7은 H, F 및 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되거나 플루오르화되지 않은 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며,

Z'는 Cl, Br 및 I로부터 선택된다.

청구항 18

제17항에 있어서, 제2 코폴리머의 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛이 비닐리덴 플루오라이드 및/또는 트리플루오로에틸렌으로부터 선택되는 모노머로부터 유도되는, 조성물.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 제2 코폴리머가 비닐리덴 플루오라이드 모노머로부터 유도된 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛 둘 모두를 포함하고, 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛의 비율은 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛의 합에 대해 바람직하게는, 15 내지 55 몰%인, 조성물.

청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 코폴리머가 클로로트리플루오로에틸렌 및 클로로플루오로에틸렌, 특히 1-클로로-1-플루오로에틸렌으로부터 선택되는 모노머로부터 유도된 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛을 포함하는, 조성물.

청구항 21

제17항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 5 중량% 내지 95 중량%의 제1 코폴리머 및 5 중량% 내지 95 중량%의 제2 코폴리머; 바람직하게는 30 중량% 내지 70 중량%의 제1 코폴리머 및 30 중량% 내지 70 중량%의 제2 코폴리머를 포함하며; 양은 제1 코폴리머와 제2 코폴리머의 합에 대해 표현되는, 조성물.

청구항 22

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 코폴리머를 포함하거나 제17항 내지 제21항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 잉크로서, 액체 비히클 중 코폴리머(들)의 용액 또는 분산액인 잉크.

청구항 23

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 코폴리머 또는 제17항 내지 제21항 중 어느 한 항에 따른 조성물 또는 제22항에 따른 잉크를 기판 상에 증착시키는 것을 포함하는 필름 제조 방법.

청구항 24

제23항에 따른 방법을 통해 얻은 필름.

청구항 25

제24항에 따른 필름을 포함하는 전자 디바이스로서, 전자 디바이스는 바람직하게는 전계-효과 트랜지스터, 메모리 디바이스(memory device), 콘덴서(condenser), 센서(sensor), 액추에이터(actuator), 전기기계 마이크로시스템, 전기열량 디바이스 및 햅틱 디바이스(haptic device)로부터 선택되는, 전자 디바이스.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 분극성 기(polarizable group)를 포함하는 전기활성 플루오로폴리머, 이를 제조하기 위한 방법 및 이로부터 제조된 필름에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기활성 플루오로폴리머 또는 EAFP는 주로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)의 유도체이다. 이와 관련하여 논문 [*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)]을 참조한다. 이러한 폴리머는 특히 흥미로운 유전 및 전기기계적 특성을 가지고 있다. 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 및 트리플루오로에틸렌(TrFE) 모노머로부터 형성된 플루오르화된 코폴리머는 이들의 압전, 초전 및 강유전 특성으로 인해 특히 흥미롭다. 특히 이들은 역학적 또는 열 에너지가 전기 에너지로 또는 그 반대로 변환되게 한다.

[0003] 이러한 플루오르화된 코폴리머의 일부는 또한 염소, 브롬 또는 요오드 치환체를 함유하는 또 다른 모노머, 및 특히 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) 또는 클로로플루오로에틸렌(CFE)로부터 수득된 유닛을 포함한다. 이러한 코폴리머는 유용한 특성 세트, 즉 릴랙서 강유전체 특성(광범위하고 전계의 주파수에 의존적인, 온도의 함수로서의 유전 상수 최대값을 특징으로 함), 고유전 상수, 고포화 분극 및 반결정질 형태를 갖는다.

[0004] EAFP는 폴리머 물질에 대해 상대적으로 높은 유전체 유전율(10 초과)을 갖는다. 높은 유전체 유전율은 이들 폴리머가 전자 디바이스, 특히 유기 전자 디바이스 및 더욱 특히, 전계 효과 트랜지스터 또는 전기열량 디바이스의 제조에 사용되게 한다. 예를 들어, 유전체 유전율이 높은 폴리머를 사용하면 반도체 층을 전도성으로 만드는 데 필요한 게이트에 인가되어야 하는 전압을 줄여 트랜지스터의 전력 소비를 줄일 수 있다.

[0005] 보고서[Ellingford et al. *Macromol. Rapid Commun.* 2018 (p.1800340)]는 개질된 유전체 엘라스토머에 관한 것이다. 이러한 보고서는 이러한 폴리머의 유전체 유전율을 향상시키기 위해 사슬을 따라 극성 기(polar function)를 그래프팅하여 유전체 엘라스토머를 개질시키기 위한 다양한 전략을 제시한다. 그래프팅은 하이드로실릴화, 이중 결합에의 티올 첨가, 알킨과 아지드 사이의 클릭 화학 또는 원자-전달 라디칼 중합에 의해 수행될 수 있다.

[0006] 보고서[Wang et al. *Chem. Rev.* 2018 (pages 5690-5754)]는 가요성 트랜지스터를 위한 유전체 유전율이 높은 물질에 관한 것이다. EAFP는 이러한 범주의 물질에 속한다.

[0007] 논문[Lie et al. *Adv. Mater.* 2009 (pages 217-221)]은 전기 에너지 밀도가 상당히 개선된 TiO_2 나노입자를 갖는 강유전성 폴리머의 나노복합체에 관한 것으로, 강유전성 폴리머는 VDF 코폴리머이다.

[0008] 논문 [Wang et al. *J. Pol. Sci. Part B Polym. Phys.* 2011 (pages 1421-1429)]은 전기 에너지 저장을 위한 폴리머 나노복합체를 설명한다. 이 논문에 따르면, 나노복합체는 PVDF-기반 폴리머 및 세라믹 필러를 포함할 수 있다.

[0009] US 7 402 264는 외부 자극이 가해질 때 복합체의 전기기계적 기능을 위해 폴리머에 혼입된 탄소 나노 튜브 및 분극성 단편을 갖는 폴리머로 제조된 복합체를 포함하는 전기활성 물질을 설명한다. 폴리머는 특히 PVDF 또는 P(VDF-TrFE) 코폴리머일 수 있다.

[0010] 논문 [Zhang et al. *Nature* 2002 (pages 284-287)]은 유전 상수가 높은 유기 복합 액추에이터 물질을 기술한다. 복합 물질은 P(VDF-TrFE)를 포함하며, 또한 폴리머에 분산된 구리 프탈로시아닌 올리고머를 포함한다.

[0011] US 2016/0145414는 특히 PVDF일 수 있는 이완 특성을 갖는 적어도 하나의 강유전성 유기 폴리머 및 적어도 하나의 프탈레이트-유형 가소제를 포함하는 복합체에 관한 것이다.

[0012] 논문 [Yin et al. *Eur. Polym. J.* 2016 (pages 88-98)]은 전기기계적 성능이 개선된 가소제-개질된 전기변형 폴리머를 기술한다. 따라서, P(VDF-TrFE-CTFE)는 폴리머로서 사용되고, 비스(2-에틸헥실)프탈레이트는 가소제로서 사용된다.

[0013] 전기열량 디바이스 및 액추에이터에서 특히 유기 트랜지스터와 같은 응용 분야에서 이러한 폴리머의 특성을 최적화하기 위해 유전체 특성이 개선된 전기활성 플루오로폴리머를 제공할 필요가 있다.

발명의 내용

[0014] **발명의 개요**

[0015] 본 발명은 먼저

[0016] 하기 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛 및 하기 화학식 (III)의 유닛을 포함하는 코폴리머로서, 코폴리머의 융해열이 5 J/g 이상인 코폴리머에 관한 것이다:

[0017] (I) $-CX_1X_2-CX_3X_4-$

[0018] (III) $-CX_AX_B-CX_CZ-$

[0019] 상기 식에서,

[0020] 각각의 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 H, F 및 임의적으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며,

[0021] 각각의 X_A, X_B 및 X_C는 H, F 및 임의적으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되고,

[0022] Z는 화학식 Y-Ar-R의 분극성 기(Y는 O 원자 또는 S 원자 또는 NH 기를 나타내고, Ar은 아릴기, 바람직하게는 페닐기를 나타내고, R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 한자리 또는 두자리 기임)이다.

[0023] 특정 구체예에서, 코폴리머는 6 J/g 이상, 바람직하게는 8 J/g 이상의 융해열을 갖는다.

[0024] 특정 구체예에서, 화학식 (I)의 유닛은 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 이들의 조합으로부터 선택되는 모노머로부터 유도된다.

[0025] 특정 구체예에서, 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛은 비닐리덴 플루오라이드 모노머로부터 유도된 유닛 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛 둘 모두를 포함하고, 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛의 비율은 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛의 합에 대해 바람직하게는,

15 내지 55 몰%이다.

[0026] 특정 구체예에서, 유닛의 총량에 대해 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛의 몰 비율은 99% 미만 및 바람직하게는, 95% 미만이다.

[0027] 특정 구체예에서, 코폴리머는 또한 하기 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛을 포함한다:

[0028] (II) $-CX_5X_6-CX_7Z'-$

[0029] 상기 식에서, 각각의 X_5, X_6 및 X_7은 H, F 및 임의적으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며, Z'는 Cl, Br 및 I로부터 선택된다.

[0030] 특정 구체예에서, 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛은 클로로트리플루오로에틸렌 및 클로로플루오로에틸렌, 특히 1-클로로-1-플루오로에틸렌으로부터 선택되는 모노머로부터 유도된다.

[0031] 특정 구체예에서, 유닛의 총량에 대해 화학식 (II) 및 (III)의 유닛의 총 몰 비율은 적어도 1%, 및 바람직하게는 적어도 5%이다.

[0032] 특정 구체예에서, Ar 기는 Y에 대해 오르토 위치, 및/또는 Y에 대해 메타 위치, 및/또는 Y에 대해 파라 위치에서 R 기로 치환된다.

[0033] 특정 구체예에서, R 기는 카르보닐 작용기(carbonyl function)를 포함하고, 바람직하게는 아세틸기, 치환되거나 비치환되는 벤조일기, 치환되거나 비치환되는 페닐아세틸기, 프탈로일기 및 포스핀 옥사이드 아실기로부터 선택되고; 포스핀은 메틸기, 에틸기 및 페닐기로부터 선택되는 하나 이상의 기로 치환된다.

[0034] 특정 구체예에서, Ar 기는 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 비치환되는 벤조일기이거나, Ar 기는 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 비치환되는 벤조일기이거나, Ar 기는 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 파라 위치에서 하이드록실 기로 치환되는 벤조일기이거나, Ar 기는 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 아세틸기이거나, Ar 기는 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 아세틸기이거나, Ar 기는 오르토 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 카르보닐기에 대해 α에서 하이드록실 기로 치환되는 페닐아세틸기이거나, Ar 기는 메타 위치에서 치환되는 페닐이고 R 기는 카르보닐기에 대해 α에서 하이드록실 기로 치환되는 페닐아세틸기이거나, Ar 기는 오르토 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기는 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기는 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기는 오르토 및 메타 위치에서 치환되는 페닐이고 R 기는 프탈로일기이다.

[0035] 본 발명은 또한,

[0036] · 하기 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛 및 하기 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛을 포함하는 출발 코폴리머를 제공하는 단계;

[0037] · 화학식 HY-Ar-R (Y는 O 원자 또는 S 원자, 또는 NH 기를 나타내고, Ar은 아릴기, 바람직하게는 페닐기를 나타내고, R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 한자리 또는 두자리 기임)의 분극성 분자와 접촉하도록 출발 코폴리머를 위치시키는 단계를 포함하는 상기 기술된 바와 같은 코폴리머를 제조하는 방법에 관한 것이다:

[0038] (I) $-CX_1X_2-CX_3X_4-$

[0039] (II) $-CX_5X_6-CX_7Z'-$

[0040] 상기 식에서,

[0041] 각각의 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 H, F 및 임의적으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되고,

[0042] 각각의 X_5, X_6 및 X_7은 H, F 및 임의적으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며,

[0043] Z'는 Cl, Br 및 I로부터 선택된다.

[0044] 특정 구체예에서, 접촉시키는 단계는 바람직하게는 디메틸 설폭사이드; 디메틸포름아미드; 디메틸아세트아미드;

케톤, 특히 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 사이클로펜타논; 푸란, 특히 테트라하이드로푸란; 에스테르, 특히 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트; 카르보네이트, 특히 디메틸 카르보네이트; 및 포스페이트, 특히 트리에틸 포스페이트로부터 선택되는 용매에서 수행된다.

[0045] 특정 구체예에서, 방법은 또한, 분극성 분자와 접촉하도록 출발 코폴리머를 위치시키기 전에 분극성 분자를 염기와 반응시키는 단계로서, 염기는 바람직하게는 탄산칼륨인 단계를 포함한다.

[0046] 특정 구체예에서, 분극성 분자와 접촉하도록 출발 코폴리머를 위치시키는 단계는 20 내지 120℃, 바람직하게는 30 내지 90℃의 온도에서 수행된다.

[0047] 본 발명은 또한 상기 기재된 바와 같은 제1 코폴리머 및 제1 코폴리머와 상이한 제2 코폴리머를 포함하는 조성물로서, 제2 코폴리머는 또한 상기 기재된 바와 같거나, 제2 코폴리머는 분극성 기를 함유하지 않으며,

[0048] 하기 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛 및 하기 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛을 포함하는 조성물에 관한 것이다:

[0049] (I) $-CX_1X_2-CX_3X_4-$

[0050] (II) $-CX_5X_6-CX_7Z'-$

[0051] 상기 식에서,

[0052] 각각의 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 H, F 및 임의적으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며,

[0053] 각각의 X_5, X_6 및 X_7은 H, F 및 임의적으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며,

[0054] Z'는 Cl, Br 및 I로부터 선택된다.

[0055] 특정 구체예에서, 제2 코폴리머의 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛은 비닐리덴 플루오라이드 및/또는 트리플루오로에틸렌으로부터 선택되는 모노머로부터 유도된다.

[0056] 특정 구체예에서, 제2 코폴리머는 비닐리덴 플루오라이드 모노머로부터 유도된 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛 둘 모두를 포함하고, 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛의 비율은 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 모노머로부터 유도된 유닛의 합에 대해 바람직하게는, 15 내지 55 몰%이다.

[0057] 특정 구체예에서, 제2 코폴리머는 클로로트리플루오로에틸렌 및 클로로플루오로에틸렌, 특히 1-클로로-1-플루오로에틸렌으로부터 선택되는 모노머로부터 유도된 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛을 포함한다.

[0058] 특정 구체예에서, 조성물은 5 중량% 내지 95 중량%의 제1 코폴리머 및 5 중량% 내지 95 중량%의 제2 코폴리머; 바람직하게는 30 중량% 내지 70 중량%의 제1 코폴리머 및 30 중량% 내지 70 중량%의 제2 코폴리머를 포함하며; 함량은 제1 코폴리머와 제2 코폴리머의 합에 대해 표현된다.

[0059] 본 발명은 또한 액체 비히클 중의 코폴리머(들)의 용액 또는 분산액인, 상기 기술된 바와 같은 조성물을 포함하거나 상기 기술된 바와 같은 코폴리머를 포함하는 잉크에 관한 것이다.

[0060] 본 발명은 또한 상기 기술된 바와 같은 코폴리머 또는 상기 기술된 바와 같은 조성물 또는 상기 기술된 바와 같은 잉크를 기판 상에 증착시키는 것을 포함하는 필름 제조 방법에 관한 것이다.

[0061] 본 발명은 또한 상기 기술된 방법을 통해 얻은 필름에 관한 것이다.

[0062] 본 발명은 또한 상기 기술된 바와 같은 필름을 포함하는 전자 디바이스에 관한 것이며, 이러한 전자 디바이스는 바람직하게는 전계-효과 트랜지스터, 메모리 디바이스, 콘덴서, 센서, 액추에이터, 전기기계적 마이크로시스템, 전기열량 디바이스 및 햅틱 디바이스로부터 선택된다.

[0063] 본 발명은 종래 기술의 단점을 극복하는 것을 가능하게 한다. 더욱 특히, 이는 전기열량 디바이스 및 액추에이터에서 유기 트랜지스터와 같은 응용 분야에서 이러한 폴리머의 특성을 최적화하기 위해 유전체 특성이 개선된

전기활성 플루오로폴리머를 제공한다.

[0064] 이는 분극성 기를 함유하는 유닛을 포함하는 코폴리머의 사용에 의해 달성된다. 이러한 코폴리머는 전체적으로 또는 부분적으로 분극성 기로 대체되는 이탈기(Cl, Br 또는 I)를 함유하는 코폴리머로부터 제조된다. 이러한 대체는 분극성 기를 함유하는 분극성 분자와 코폴리머를 반응시킴으로써 간단하게 수행될 수 있다.

[0065] 높은 쌍극자 모멘트를 갖는 분극성 기의 존재는 분자의 분극성을 증가시키는 것을 가능하게 하며, 이는 이의 유전체 유전율을 증가시키고 따라서 분극성 기를 함유하지 않는 동일한 폴리머와 비교할 경우 이의 유전체 특성을 개선시킨다. 그러나, 폴리머 내에 분극성 기가 과도한 비율로 존재하는 경우, 폴리머의 결정성이 불충분하여 유전체 유전율이 저하된다. 본 발명에 따른 코폴리머는 5 J/g 이상의 높은 융해열을 갖기 때문에, 분극성 기의 존재에도 불구하고 만족스러운 결정성을 갖는다.

[0066] 유리하게는, 분극성 기를 함유하는 개질된 폴리머는 비개질된 폴리머와 조합될 수 있으며, 즉 화학식 (I)의 유닛을 포함하는 폴리머 또는 화학식 (I) 및 화학식 (II)의 유닛을 포함하나 화학식 (III)의 유닛을 포함하지 않는 폴리머와 조합될 수 있다.

[0067] 또한 유리하게는, 분극성 기를 함유하는 제1 개질된 폴리머는 제1 폴리머와 상이한 분극성 기를 함유하는 제2 개질된 폴리머와 조합될 수 있다.

[0068] 이들 2개의 구체예가 특히 유리한데, 이들은 단일 폴리머보다 더 넓은 온도 범위에 걸쳐 안정한 높은 유전체 유전율의 폴리머 조성물을 수득 가능하게 하기 때문이다. 이 유리한 특징은 상이한 폴리머가 상이한 온도에서 최대 유전체 유전율을 가질 수 있다는 점에 기인한다.

도면의 간단한 설명

[0069] [도 1]은 4-하이드록시벤조페논으로 개질되기 전(점선)과 후(실선)의 플루오로폴리머의 적외선 흡광도 스펙트럼을 나타내는 그래프이다. cm^{-1}의 파수는 x-축으로 보고된다.

[도 2]는 4-하이드록시벤조페논으로 개질되기 전과 후의 플루오로폴리머의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타내는 그래프이다. ppm의 화학적 이동은 x-축으로 보고된다.

[도 3]은 4-하이드록시벤조페논으로 개질되기 전과 후의 플루오로폴리머의 주사 열량계 분석 써모그램이다. 열유속(발열 방향 상향)은 y-축으로 보고되고, 온도(℃)는 x-축으로 보고된다.

[도 4]는 4-하이드록시벤조페논으로 개질되기 전과 후의 플루오로폴리머에 대해 1 kHz에서 온도의 함수로서 유전체 유전율의 변화를 보여주는 그래프이다. 유전체 유전율은 y-축으로 보고되고, 온도(℃)는 x-축으로 보고된다.

[도 5]는 2-하이드록시안트라퀴논으로 개질되기 전과 후의 플루오로폴리머의 주사 열량계 분석 써모그램이다. 열유속(발열 방향 상향)은 y-축으로 보고되고, 온도(℃)는 x-축으로 보고된다.

[도 6]은 2-하이드록시안트라퀴논으로 개질되기 전과 후의 플루오로폴리머에 대해 1 kHz에서 온도의 함수로서 유전체 유전율의 변화를 보여주는 그래프이다. 유전체 유전율은 y-축으로 보고되고, 온도(℃)는 x-축으로 보고된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0070] 본 발명은 이제 하기 설명에서 더욱 상세하고 비제한적인 방식으로 설명된다.

[0071] 본 발명은 이하에서 FP 폴리머로 지칭되는 플루오로폴리머의 사용을 기반으로 한다. 이러한 FP 폴리머는 분극성 기로 그래프팅하기 위해 개질되는 출발 폴리머로서 사용될 수 있으며; 이와 같이 개질된 플루오로폴리머는 이하에서 MFP 폴리머로 지칭된다.

[0072] FP 폴리머

[0073] 본 발명에 따르면, FP 폴리머는 하기 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛 및 하기 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛을 포함한다:

[0074] (I) $-CX_1X_2-CX_3X_4-$

[0075] (II) $-CX_5X_6-CX_7Z'-$

[0076] 상기 식에서,

[0077] 각각의 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 H, F 및 임의적으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며,

[0078] 각각의 X_5, X_6 및 X_7은 H, F 및 임의적으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며,

[0079] Z'는 Cl, Br 및 I로부터 선택된다.

[0080] 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛은 화학식 $CX_1X_2=CX_3X_4$의 모노머로부터 유도되고 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛은 화학식 $CX_5X_6=CX_7Z'$의 모노머로부터 유도된다.

[0081] 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛은 적어도 하나의 불소 원자를 포함한다.

[0082] 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛은 바람직하게는, 5개 이하의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 4개 이하의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 3개 이하의 탄소 원자를 포함하며, 더욱 바람직하게는 2개의 탄소 원자를 포함한다.

[0083] 특정 구체예에서, 각각의 기 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 독립적으로 H 또는 F 원자 또는 H 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기를 임의적으로 포함하는 메틸 기를 나타낸다.

[0084] 특정 구체예에서, 각각의 기 X_1, X_2, X_3 및 X_4는 독립적으로 H 또는 F 원자를 나타낸다.

[0085] 특히 바람직하게는, 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛은 비닐 플루오라이드(VF), 비닐리덴 플루오라이드(VDF), 트리플루오로에틸렌(TrFE), 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 트리플루오로프로펜 및 특히 3,3,3-트리플루오로프로펜, 테트라플루오로프로펜 및 특히 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 또는 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 펜타플루오로프로펜 및 특히 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜 또는 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 및 특히 일반식 Rf-O-CF-CF_2(Rf는 바람직하게는 C1 내지 C4의 알킬기임(바람직한 예는 퍼플루오로프로필 비닐 에테르 또는 PPVE 및 퍼플루오로메틸 비닐 에테르 또는 PMVE임)의 것들로부터 선택되는 플루오르화된 모노머로부터 유도된다.

[0086] 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛을 포함하는 가장 바람직한 플루오로 모노머는 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 및 트리플루오로에틸렌(TrFE)이다.

[0087] 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛은 적어도 하나의 불소 원자를 포함한다.

[0088] 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛은 바람직하게는, 5개 이하의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 4개 이하의 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 3개 이하의 탄소 원자를 포함하며, 더욱 바람직하게는 2개의 탄소 원자를 포함한다.

[0089] 특정 구체예에서, 각각의 기 X_5, X_6 및 X_7은 독립적으로 H 또는 F 원자 또는 하나 이상의 불소 치환기를 임의로 포함하는 C1-C3 알킬기를 나타내고; 바람직하게는, H 또는 F 원자 또는 하나 이상의 불소 치환기를 임의적으로 포함하는 C1-C2 알킬기; 및 더욱 바람직하게는 H 또는 F 원자 또는 임의적으로 하나 이상의 불소 치환기를 포함하는 메틸기를 나타내고, Z'는 Cl, I 및 Br로부터 선택될 수 있다.

[0090] 특정 구체예에서, 각각의 기 X_5, X_6 및 X_7은 독립적으로 H 또는 F 원자 또는 H 및 F로부터 선택되는 하나 이상의 치환기를 임의적으로 포함하는 메틸 기를 나타내고, Z'는 Cl, I 및 Br로부터 선택될 수 있다.

[0091] 특정 구체예에서, 각각의 기 X_5, X_6 및 X_7은 독립적으로 H 또는 F 원자를 나타내고, Z'는 Cl, I 및 Br로부터 선택될 수 있다.

[0092] 특히 바람직하게는, 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛은 브로모트리플루오로에틸렌, 클로로플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로프로펜으로부터 선택되는 플루오로 모노머로부터 유도된다. 클로로플루오로에틸렌은 1-클로로-1-플루오로에틸렌 또는 1-클로로-2-플루오로에틸렌을 나타낼 수 있다. 1-클로로-1-플루오로에틸렌 이성질체가 바람직하다. 클로로트리플루오로프로펜은 바람직하게는 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 또는 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜이다.

[0093] 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛을 포함하는 가장 바람직한 플루오로 모노머는 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) 및 클로로플루오로에틸렌, 특히 1 클로로-1-플루오로에틸렌(CFE)이다.

[0094] 특정 구체예에서, FP 폴리머는 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛 및 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛으로 구성된다.

[0095] 특정 바람직한 변형에서, FP 폴리머는 P(VDF-CTFE) 코폴리머이다.

[0096] 특정 바람직한 변형에서, FP 폴리머는 P(TrFE-CTFE) 코폴리머이다.

[0097] 또 다른 변형에서, 여러 상이한 플루오로 모노머로부터 유도된 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛은 FP 폴리머에 존재할 수 있다.

[0098] FP 폴리머는 바람직하게는 VDF, TrFE 및 CTFE로부터 동시에 유도된 유닛을 포함한다.

[0099] 특정 바람직한 변형에서, FP 폴리머는 P(VDF-TrFE-CTFE) 터폴리머이다.

[0100] 대안적으로, FP 폴리머는 VDF, TrFE 및 CFE로부터 동시에 유도된 유닛을 포함할 수 있다.

[0101] 특정 변형에서, FP 폴리머는 P(VDF-TrFE-CFE) 터폴리머일 수 있다.

[0102] 또 다른 변형에서, 여러 상이한 플루오로 모노머로부터 유도된 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛은 FP 폴리머에 존재할 수 있다.

[0103] 또 다른 변형에서, 상기 언급된 것에 추가로 하나 이상의 추가의 모노머로부터 유도된 유닛은 FP 폴리머에 존재할 수 있다.

[0104] TrFE로부터 유도된 유닛의 비율은 VDF 및 TrFE로부터 유도된 유닛의 합에 대해 바람직하게는 5 내지 95 몰%, 특히: 5 내지 10 몰%; 또는 10 내지 15 몰%; 또는 15 내지 20 몰%; 또는 20 내지 25 몰%; 또는 25 내지 30 몰%; 또는 30 내지 35 몰%; 또는 35 내지 40 몰%; 또는 40 내지 45 몰%; 또는 45 내지 50 몰%; 또는 50 내지 55 몰%; 또는 55 내지 60 몰%; 또는 60 내지 65 몰%; 또는 65 내지 70 몰%; 또는 70 내지 75 몰%; 또는 75 내지 80 몰%; 또는 80 내지 85 몰%; 또는 85 내지 90 몰%; 또는 90 내지 95 몰%이다. 15 내지 55 몰%의 범위가 특히 바람직하다.

[0105] FP 폴리머에서 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛의 비율은 (유닛의 총량에 대해) 99 몰% 미만, 및 바람직하게는 95 몰% 미만일 수 있다.

[0106] FP 폴리머에서 화학식 (I)의 플루오르화된 유닛의 비율은 (유닛의 총량에 대해) 예를 들어, 1 내지 2 몰%; 또는 2 내지 3 몰%; 또는 3 내지 4 몰%; 또는 4 내지 5 몰%; 또는 5 내지 6 몰%; 또는 6 내지 7 몰%; 또는 7 내지 8 몰%; 또는 8 내지 9 몰%; 또는 9 내지 10 몰%; 또는 10 내지 12 몰%; 또는 12 내지 15 몰%; 또는 15 내지 20 몰%; 또는 20 내지 25 몰%; 또는 25 내지 30 몰%; 또는 30 내지 40 몰%; 또는 40 내지 50 몰%; 또는 50 내지 60 몰%; 또는 60 내지 70 몰%; 또는 70 내지 80 몰%; 또는 80 내지 90 몰%; 또는 90 내지 95 몰%; 또는 95 내지 99 몰%의 범위일 수 있다.

[0107] FP 폴리머에서 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛의 비율은 (유닛의 총량에 대해) 적어도 1 몰%, 및 바람직하게는 적어도 5 몰%일 수 있다.

[0108] FP 폴리머에서 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛의 비율은 (유닛의 총량에 대해) 예를 들어 1 내지 2 몰%; 또는 2 내지 3 몰%; 또는 3 내지 4 몰 %; 또는 4 내지 5 몰%; 또는 5 내지 6 몰%; 또는 6 내지 7 몰%; 또는 7 내지 8 몰%; 또는 8 내지 9 몰%; 또는 9 내지 10 몰%; 또는 10 내지 12 몰%; 또는 12 내지 15 몰%; 또는 15 내지 20 몰%; 또는 20 내지 25 몰%; 또는 25 내지 30 몰%; 또는 30 내지 40 몰%; 또는 40 내지 50 몰%; 또는 50 내지 60 몰%; 또는 60 내지 70 몰%; 또는 70 내지 80 몰%; 또는 80 내지 90 몰%; 또는 90 내지 95 몰%; 또는 95 내지 99 몰%; 또는 99 내지 99.5 몰%의 범위일 수 있다..

[0109] FP 폴리머에서 유닛의 몰 조성은 적외선 분광법 또는 라만 분광법과 같은 다양한 수단에 의해 결정될 수 있다. X-선 형광 분광법과 같은 탄소, 불소 및 염소 또는 브롬 또는 요오드 원소의 기존 원소 분석 방법을 사용하여 폴리머의 질량 조성을 명확하게 계산할 수 있으며, 이로부터 몰 조성이 추론된다.

[0110] 또한 적합한 중수소화 용매에서 폴리머 용액의 분석에 의해 다핵, 특히 양성자(^{1}H) 및 불소(^{19}F), NMR 기술을 사용할 수 있다. NMR 스펙트럼은 다핵 프로브가 구비된 FT-NMR 분광계에 기록된다. 그 후, 하나의 또는 다른 핵에

따라 생성된 스펙트럼에서 다양한 모노머에 의해 제공된 특정 신호가 확인된다. 따라서, 예를 들어 TrFE로부터 유도된 유닛은 양성자 NMR에서 CFH 기의 특징적인 특정 신호를 (약 5 ppm에서) 제공한다. VDF의 CH_2 기에 대해서도 마찬가지이다(3 ppm에 집중된 광범위한 분해 피크). 두 신호의 상대적 통합은 두 모노머의 상대적 풍부함, 즉 VDF/TrFE 몰 비율을 제공한다.

[0111] 유사하게는, 예를 들어 TrFE의 -CFH-기는 불소 NMR에서 특징적이고 잘 분리된 신호를 제공한다. 양성자 NMR과 불소 NMR에서 얻은 다양한 신호의 상대적 통합의 조합은 해답이 다양한 모노머로부터 유도된 유닛의 몰 농도를 제공하는 등식 시스템을 발생시킨다.

[0112] 마지막으로, 예를 들어 염소, 브롬 또는 요오드와 같은 헤테로원자에 대한 원소 분석과 NMR 분석을 조합하는 것이 가능한다. 따라서, 예를 들어 CTFE에서 유도된 유닛의 함량은 원소 분석에 의해 염소 함량을 측정함으로써 결정될 수 있다.

[0113] 따라서, 당업자는 FP 폴리머의 조성을 모호하지 않고 필요한 정확도로 결정할 수 있도록 하는 다양한 방법 또는 방법의 조합을 이용할 수 있다.

[0114] FP 폴리머는 바람직하게는 랜덤형 및 선형이다.

[0115] 이는 유리하게는 열가소성이며(플루오로엘라스토머와 대조적으로) 탄성이 아니거나 매우 탄성이 아니다.

[0116] FP 폴리머는 균일하거나 불균일할 수 있다. 균일한 폴리머는 균일한 사슬 구조를 가지며, 다양한 모노머로부터 유도된 유닛의 통계적 분포는 사슬 사이에서 거의 변화하지 않는다. 불균일 폴리머에서 사슬은 다중모드 또는 확산 유형의 다양한 모노머로부터 유도된 유닛의 분포를 갖는다. 따라서, 불균일 폴리머는 주어진 유닛에서 더 풍부한 사슬 및 이 유닛에서 더 빈약한 사슬을 포함한다. 불균일 폴리머의 예는 WO 2007/080338에 나와 있다.

[0117] FP 폴리머는 전기활성 폴리머이다.

[0118] 특히 바람직하게는, 0 내지 150℃, 바람직하게는 10 내지 140℃의 최대 유전체 유전율을 갖는다. 강유전성 폴리머의 경우, 이러한 최대값은 "퀴리 온도"로 불리며, 강유전 상에서 상유전 상으로의 전이에 상응한다. 이러한 최대 온도 또는 전이 온도는 시차 주사 열량계 또는 유전체 분광법으로 측정할 수 있다.

[0119] 폴리머는 바람직하게는, 90 내지 180℃, 더욱 특히 100 내지 170℃의 융점을 갖는다. 융점은 10 ℃/min의 가열 램프로의 2차 가열에서 표준 ASTM D3418-15에 따라 시차 주사 열량계에 의해 측정될 수 있다.

[0120] FP 폴리머의 제조

[0121] FP 폴리머는 유화 중합, 현탁 중합 및 용액 중합과 같은 임의의 공지된 공정을 사용하여 생성될 수 있지만, WO 2010/116105에 기재된 공정을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 이 공정을 통해 고분자량 및 적절한 구조의 폴리머를 얻을 수 있다.

[0122] 간략하게는, 바람직한 공정은 하기 단계를 포함한다:

[0123] · 화학식 (I)의 유닛을 제공하는 플루오로 모노머(들)만을 함유하는 초기 혼합물(화학식 (II)의 유닛을 제공하는 플루오로 모노머(들) 비함유)을 물을 함유하는 교반된 오토클레이브에 로딩하는 단계;

[0124] · 오토클레이브를 중합 온도에 가까운 소정의 온도로 가열하는 단계;

[0125] · 오토클레이브에서 바람직하게는 적어도 80 bar인 압력을 달성하기 위해 오토클레이브에 물과 혼합된 라디칼 중합 개시제를 주입하여 물 중의 화학식 (I)의 유닛을 제공하는 플루오르화된 모노머의 현탁액을 형성하는 단계;

[0126] · 화학식 (I)의 유닛을 제공하는 플루오르화된 모노머(들)와 화학식 (II)의 유닛을 제공하는 플루오르화된 모노머(들)(및 임의적으로 존재하는 경우 추가 모노머)의 제2 혼합물을 오토클레이브에 주입하는 단계;

[0127] · 중합 반응이 시작되지 마자, 압력을 본질적으로 일정한 수준, 바람직하게는 적어도 80 bar로 유지하기 위해 상기 제2 혼합물을 오토클레이브 반응기에 연속적으로 주입하는 단계.

[0128] 라디칼 중합 개시제는 특히 퍼옥시디카르보네이트 유형의 유기 과산화물일 수 있다. 일반적으로 총 모노머 충전물의 킬로그램당 0.1 내지 10 g의 양으로 사용된다. 사용량은 바람직하게는 0.5 내지 5 g/kg이다.

[0129] 초기 혼합물은 유리하게는 원하는 최종 폴리머와 동일한 비율로 화학식 (I)의 유닛을 제공하는 플루오르화된 모

노머(들)만을 포함한다.

[0130] 제2 혼합물은 유리하게는 초기 혼합물 및 제2 혼합물을 포함하는 오토클레이브에 도입된 모노머의 총 조성이 요망되는 최종 폴리머의 조성과 동일하거나 대략 동일하도록 조정되는 조성을 갖는다.

[0131] 제2 혼합물 대 초기 혼합물의 중량비는 바람직하게는, 0.5 대 2, 더욱 바람직하게는 0.8 대 1.6이다.

[0132] 초기 혼합물과 제2 혼합물로 이 공정을 구현하면 공정은 반응 개시 단계와 무관하게 되며, 이는 종종 예측 불가능하다. 이렇게 얻은 폴리머는 크러스트(crust) 또는 스킨(skin) 부재의 분말 형태이다.

[0133] 오토클레이브 반응기의 압력은 바람직하게는 80 내지 110 bar이고, 온도는 바람직하게는, 40℃ 내지 60℃ 수준으로 유지된다.

[0134] 제2 혼합물은 오토클레이브에 연속적으로 주입될 수 있다. 이는 예를 들어, 압축기 또는 두 개의 연속적인 압축기를 사용하여 오토클레이브에 주입되기 전에 일반적으로 오토클레이브의 압력보다 높은 압력으로 압축될 수 있다.

[0135] 합성 후, 폴리머는 세척되고 건조될 수 있다.

[0136] 폴리머의 중량 평균 몰 질량 Mw는 바람직하게는, 적어도 100,000 $g.mol^{-1}$, 바람직하게는 적어도 200,000 $g.mol^{-1}$, 및 더욱 바람직하게는 적어도 300,000 $g.mol^{-1}$ 또는 적어도 400,000 $g.mol^{-1}$이다. 이는 반응기의 온도와 같은 특정 공정 파라미터를 변경하거나 전달제를 추가함으로써 조정될 수 있다.

[0137] 분자량 분포는 디메틸포름아미드(DMF)를 용리제로 사용하며, 다공성이 증가하는 3개 칼럼 세트를 사용하는 SEC(크기 배제 크로마토그래피)로 추정될 수 있다. 고정 상은 스티렌-DVB 겔이다. 검출 방법은 굴절률 측정을 기반으로 하며, 보정은 폴리스티렌 표준으로 수행된다. 샘플을 DMF에 0.5 g/l로 용해시키고, 0.45 μm 나일론 필터를 통해 여과한다.

[0138] MFP 폴리머

[0139] MFP 폴리머는 폴리머 사슬에 화학식 YArR의 분극성 기가 혼입되도록 윌리암슨(Williamson) 반응에 따라 화학식 HY-Ar-R의 분극성 분자와의 반응에 의해 FP 폴리머로부터 제조될 수 있으며, 여기서 Y는 O 원자 또는 S 원자 또는 NH 기를 나타내며, Ar은 아릴기, 바람직하게는 페닐기를 나타내고, R은 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 한자리 또는 두자리 기이다.

[0140] 이와 같이, 분극성 분자는 이탈기(Cl, Br 또는 I)를 전체적으로 또는 바람직하게는 단지 부분적으로 대체함으로써 반응한다.

[0141] 따라서, 하기 화학식 (III)의 유닛을 포함하는 폴리머가 수득된다:

[0142] (III) $-CX_AX_B-CX_CZ-$

[0143] 상기 식에서,

[0144] 각각의 X_A, X_B 및 X_C는 H, F 및 임의적으로 부분적으로 또는 전체적으로 플루오르화되는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기로부터 독립적으로 선택되고, Z는 화학식 Y-Ar-R의 분극성 기이다.

[0145] 이 폴리머는 또한 바람직하게는, 상기 기재된 바와 같은 화학식 (I) 및 화학식 (II)의 플루오르화된 유닛을 포함한다.

[0146] 용어 "*한자리 기*"는 이러한 R 기의 단지 하나의 원자를 통해 Ar 기에 결합하는 기를 의미한다.

[0147] 용어 "*두자리 기*"는 이러한 R 기의 2개의 상이한 원자를 통해 바람직하게는 Ar 기의 2개의 상이한 위치에서 Ar 기에 결합하는 기를 의미한다.

[0148] 특정 구체예에서, Ar 기는 Y에 대해 오르토 위치, 및/또는 Y에 대해 메타 위치, 및/또는 Y에 대해 파라 위치에서 기 R로 치환될 수 있다.

[0149] R 기는 특히 2 내지 20개의 탄소 원자, 또는 3 내지 15개의 탄소 원자, 또는 4 내지 10개의 탄소 원자, 및 더욱 바람직하게는 6 내지 8개의 탄소 원자를 포함할 수 있다.

[0150] R 기는 치환되거나 비치환될 수 있는 알킬 또는 아릴 또는 아릴알킬 또는 알킬아릴 사슬을 포함할 수 있다. 이

는 O, N, S, P, F, Cl, Br, I로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있다.

[0151] R 기는 바람직하게는, 카르보닐 작용기를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 아세틸기, 치환되거나 비치환되는 벤조일기, 치환되거나 비치환되는 페닐아세틸기, 프탈로일기 및 포스핀 옥사이드 아실기로부터 선택될 수 있고; 포스핀은 특히 메틸기, 에틸기 및 페닐기로부터 선택되는 하나 이상의 기로 임의적으로 치환된다.

[0152] 특정 구체예에서, Ar 기 상의 유일한 치환기는 R 기이다. 다른 구체예에서, 이는 또한 1 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 하나(또는 그 이상)의 추가 치환기를 포함할 수 있다. 추가적인 치환기는 O, N, S, P, F, Cl, Br, I로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있다. 또한, 추가의 치환기는, 예를 들어, 지방족 탄소계 사슬일 수 있다. 대안적으로, 추가 치환기는 치환되거나 비치환되는 아릴기, 바람직하게는 페닐기, 또는 방향족 또는 비방향족 헤테로사이클일 수 있다.

[0153] 특정 구체예에서, Ar 기는 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 비치환되는 벤조일기이거나, Ar 기는 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 비치환되는 벤조일기이거나, Ar 기는 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 파라 위치에서 하이드록실기로 치환되는 벤조일기이거나, Ar 기는 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 아세틸기이거나, Ar 기는 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 아세틸기이거나, Ar 기는 오르토 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 카르보닐기에 대해 α에서 하이드록실기로 치환되는 페닐아세틸기이거나, Ar 기는 메타 위치에서 치환되는 페닐이고 R 기는 카르보닐기에 대해 α에서 하이드록실기로 치환되는 페닐아세틸기이거나, Ar 기는 오르토 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기는 메타 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기는 파라 위치에서 치환되는 페닐이고, R 기는 포스핀 옥사이드 아실기이거나, Ar 기는 오르토 및 메타 위치에서 치환되는 페닐이고 R 기는 프탈로일기이다.

[0154] 바람직하게는, Y는 산소 원자이다.

[0155] 따라서, 분극성 분자는 예를 들어, 3-하이드록시벤조페논, 4-하이드록시벤조페논, 1-하이드록시안트라퀴논, 2-하이드록시안트라퀴논, 3-하이드록시아세토페논, 4-하이드록시아세토페논, 4,4-디하이드록시벤조페논, 2-하이드록시벤조인, 4-하이드록시벤조인, 에틸-(4-하이드록시-2,6-디메틸벤조일)페닐포스피네이트 및 (4-하이드록시-4,6-트리메틸벤조일)(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀 옥사이드로부터 선택될 수 있다.

[0156] 분극성 분자는 또한 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 하이드록실기로 치환됨); 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 위치에서 하이드록실기로 치환됨); 2,4,6-트리메틸벤조일에틸페닐포스피네이트 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 위치에서 하이드록실기로 치환됨); 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 하이드록실기로 치환됨); 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 또는 파라 위치에서 하이드록실기로 치환됨); 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토 또는 메타 위치에서 히드록실 기로 치환됨); 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 하이드록실기로 치환됨); 2-메틸-1[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토 또는 메타 위치에서 하이드록실기로 치환됨); 및 2,4-디에틸티오크산톤 (티오크산톤기는 또한 하이드록실기로 치환됨)으로부터 선택될 수 있다.

[0157] 대안적으로, Y는 NH 기일 수 있다.

[0158] 따라서, 분극성 분자는 또한 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 아민기로 치환됨); 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 위치에서 아민기로 치환됨); 2,4,6-트리메틸벤조일에틸페닐포스피네이트 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 위치에서 아민기로 치환됨); 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 아민기로 치환됨); 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 또는 파라 위치에서 아민기로 치환됨); 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토 또는 메타 위치에서 아민기로 치환됨); 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 아민기로 치환됨); 2-메틸-1[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토 또는 메타 위치에서 아민기로 치환됨); 및 2,4-디에틸티오크산톤 (티오크산톤기는 또한 아민기로 치환됨)으로부터 선택될 수 있다.

[0159] 대안적으로, Y는 황 원자일 수 있다.

[0160] 따라서, 분극성 분자는 또한 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 티올기로 치환됨); 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥사이드 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 위치에서 티올기로 치환됨); 2,4,6-트리메틸벤조일에틸페닐포스피네이트 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 위치에서 티올기로 치환됨); 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 티올기로 치환됨); 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀 옥사이드 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 메타 또는 파라 위치에서 티올기로 치환됨); 1-[4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토 또는 메타 위치에서 티올기로 치환됨) ; 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에서 티올기로 치환됨); 2-메틸-1[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온 (페닐기는 또한 카르보닐기에 대해 오르토 또는 메타 위치에서 티올기로 치환됨); 및 2,4-디에틸티오크산톤 (티오크산톤기는 또한 티올기로 치환됨)으로부터 선택될 수 있다.

[0161] FP 폴리머는 FP 폴리머가 용해되는 용매 중의 분극성 분자와 접촉하도록 FP 폴리머를 위치시킴으로써 MFP 폴리머로 전환될 수 있다.

[0162] 사용된 용매는 특히 디메틸포름아미드; 디메틸아세트아미드; 디메틸 설폭사이드; 케톤, 특히 아세톤, 메틸 에틸 케톤(또는 부탄-2-온), 메틸 이소부틸 케톤 및 사이클로펜타논; 푸란, 특히 테트라하이드로푸란; 에스테르, 특히 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트; 카르보네이트, 특히 디메틸 카르보네이트; 및 포스페이트, 특히 트리에틸 포스페이트일 수 있다. 이들 화합물의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0163] 분극성 분자는 용매에서 FP 폴리머와 접촉하도록 위치시키기 전에 염기와 반응하여 분극성 분자를 탈양성자화하고 화학식 -Y-Ar-R (여기서 Y, Ar 및 R은 상기 정의된 바와 같음)의 분극성 음이온을 형성할 수 있다.

[0164] 분극성 분자를 탈양성자화하는데 사용되는 염기는 9 내지 12.5, 및 바람직하게는 10 내지 12의 pKa를 가질 수 있다.

[0165] 분극성 분자를 탈양성자화하는데 사용되는 염기는 바람직하게는 탄산칼륨, 탄산칼슘 및 탄산나트륨으로부터 선택되고, 바람직하게는 탄산칼륨이다.

[0166] 염기는 분극성 분자에 대해 1 내지 1.25 당량, 또는 1.25 내지 1.5 당량, 또는 1.5 내지 2.0 당량, 또는 2.0 내지 3.0 당량, 또는 3.0 내지 4.0 당량, 또는 4.0 내지 5.0 당량, 또는 5.0 내지 6.0 당량, 또는 6.0 내지 7.0 당량, 또는 7.0 내지 8.0 당량의 몰량으로 사용될 수 있다.

[0167] 분극성 분자와 염기의 반응은 전술한 바와 같이 용매 중에서 수행될 수 있다.

[0168] 분극성 분자와 염기의 반응에 사용되는 용매는 FP 폴리머를 분극성 분자와 접촉하도록 위치시키는데 사용되는 용매와 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직하게는, 분극성 분자와 염기의 반응에 사용되는 용매는 FP 폴리머를 분극성 분자와 접촉하도록 위치시키는데 사용되는 용매와 동일하다.

[0169] 분극성 분자와 염기의 반응은 20 내지 80℃, 더욱 바람직하게는 30 내지 70℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0170] 분극성 분자와 염기의 반응 기간은 예를 들어, 5분 내지 5시간, 바람직하게는 15분 내지 2시간, 더욱 바람직하게는 30분 내지 1시간일 수 있다.

[0171] 특정 구체예에서, 분극성 분자를 염기와 반응시키는 단계 후에 과잉 염기를 제거하는 단계가 뒤따를 수 있다.

[0172] 반응 매질에 도입되는 FP 폴리머의 농도는 예를 들어 1 내지 200 g/l, 바람직하게는 5 내지 100 g/l, 및 더욱 바람직하게는 10 내지 50 g/l일 수 있다.

[0173] 반응 매질에 도입되는 분극성 분자의 양은 폴리머 중의 분극성 기의 원하는 대체 정도에 따라 조정될 수 있다. 따라서, 이러한 양은 (FP 폴리머에 존재하는 이탈기 Cl, Br 또는 I에 대해 반응 매질에 도입되는 분극성 기의) 0.1 내지 0.2 몰 당량; 또는 0.2 내지 0.3 몰 당량; 또는 0.3 내지 0.4 몰 당량; 또는 0.4 내지 0.5 몰 당량; 또는 0.5 내지 0.6 몰 당량; 또는 0.6 내지 0.7 몰 당량; 또는 0.7 내지 0.8 몰 당량; 또는 0.8 내지 0.9 몰 당량; 또는 0.9 내지 1.0 몰 당량; 또는 1.0 내지 1.5 몰 당량; 또는 1.5 내지 2 몰 당량; 또는 2 내지 5 몰 당량; 또는 5 내지 10 몰 당량; 또는 10 내지 50 몰 당량일 수 있다.

[0174] FP 폴리머와 분극성 분자의 반응은 바람직하게는 교반하면서 수행된다.

[0175] FP 폴리머와 분극성 분자의 반응은 바람직하게는 20 내지 120℃, 더욱 바람직하게는 30 내지 90℃, 및 더욱 특히 40 내지 80℃의 온도에서 수행된다.

[0176] FP 폴리머와 분극성 분자의 반응 기간은 예를 들어, 15분 내지 96시간, 바람직하게는 1시간 내지 84시간, 더욱 바람직하게는 2 내지 72시간일 수 있다.

[0177] 원하는 반응 시간에 도달하는 경우, MFP 폴리머는 비-용매 예를 들어, 탈이온수로부터 침전될 수 있다. 후속하여 여과되고 건조될 수 있다.

[0178] MFP 폴리머의 조성은 상기 기술된 바와 같이 원소 분석 및 NMR, 및 또한 적외선 분광법에 의해 특성 결정될 수 있다. 특히, 방향족 및 카르보닐 작용기의 특징적인 원자가 진동 밴드는 1500 내지 1900 cm^{-1}에서 관찰된다.

[0179] 특정 구체예에서, 출발 FP 폴리머의 이탈기 Cl, Br 또는 I 모두는 MFP 폴리머에서 분극성 기로 대체될 수 있다.

[0180] 대안적으로 그리고 우선적으로, 출발 FP 폴리머의 이탈기 Cl, Br 또는 I는 MFP 폴리머에서 분극성 기로 부분적으로만 대체된다.

[0181] 따라서, 분극성 기로 대체된 이탈기(예를 들어, CTFE 또는 CFE를 사용하는 경우 Cl 기)의 몰 비율은 0.2 내지 5 몰%; 또는 5 내지 10 몰%; 또는 10 내지 20 몰%; 또는 20 내지 30 몰%; 또는 30 내지 40 몰%; 또는 40 내지 50 몰%; 또는 50 내지 60 몰%; 또는 60 내지 70 몰%; 또는 70 내지 80 몰%; 또는 80 내지 90 몰%; 또는 90 내지 95 몰%; 또는 95 몰% 초과일 수 있다.

[0182] 따라서, MFP 폴리머에서, 이탈기(Cl 또는 Br 또는 I)를 포함하는 잔류 구조 유닛의 비율은 (폴리머에서 구조 유닛의 총량에 대해) 예를 들어 0.1 내지 0.5 몰%; 또는 0.5 내지 1 몰%; 또는 1 내지 2 몰%; 또는 2 내지 3 몰%; 또는 3 내지 4 몰%; 또는 4 내지 5 몰%; 또는 5 내지 6 몰%; 또는 6 내지 7 몰%; 또는 7 내지 8 몰%; 또는 8 내지 9 몰%; 또는 9 내지 10 몰%; 또는 10 내지 12 몰%; 또는 12 내지 15 몰%; 또는 15 내지 20 몰%; 또는 20 내지 25 몰%; 또는 25 내지 30 몰%; 또는 30 내지 40 몰%; 또는 40 내지 50 몰%일 수 있다. 1 내지 15 몰%, 바람직하게는 2 내지 10 몰% 범위가 특히 바람직하다.

[0183] 대안적으로, MFP 폴리머에서 이탈기(Cl 또는 Br 또는 I)를 포함하는 모든 구조 유닛이 변형된다.

[0184] 따라서, 또한 MFP 폴리머에서, 분극성 기를 포함하는 구조 유닛의 비율은 (폴리머에서 구조 유닛의 총량에 대해) 예를 들어 0.1 내지 0.5 몰%; 또는 0.5 내지 1 몰%; 또는 1 내지 2 몰%; 또는 2 내지 3 몰%; 또는 3 내지 4 몰%; 또는 4 내지 5 몰%; 또는 5 내지 6 몰%; 또는 6 내지 7 몰%; 또는 7 내지 8 몰%; 또는 8 내지 9 몰%; 또는 9 내지 10 몰%; 또는 10 내지 12 몰%; 또는 12 내지 15 몰%; 또는 15 내지 20 몰%; 또는 20 내지 25 몰%; 또는 25 내지 30 몰%; 또는 30 내지 40 몰%; 또는 40 내지 50 몰%일 수 있다. 0.2 내지 15 몰%, 바람직하게는 0.5 내지 10 몰% 범위가 특히 바람직하다.

[0185] MFP 폴리머는 반결정질 폴리머이다.

[0186] MFP 폴리머는 5 J/g 이상, 바람직하게는 6 J/g 이상 및 더욱 바람직하게는, 8 J/g 이상의 융해열을 특징으로 한다.

[0187] 따라서, MFP 폴리머는 5 내지 7 J/g; 또는 7 내지 9 J/g; 또는 9 내지 12 J/g; 또는 12 내지 15 J/g; 또는 15 내지 20 J/g; 또는 20 내지 25 J/g; 또는 25 내지 30 J/g의 융해열을 가질 수 있다. 융해열은 표준 ASTM D3418에 따른 시차 주사 열량계에 의해 결정될 수 있다.

[0188] MFP 폴리머는 20 이상, 바람직하게는 30 이상, 및 더욱 바람직하게는 40 이상의 유전체 유전율을 특징으로 할 수 있다. 개질된 폴리머의 유전체 유전율은 1 kHz 및 25℃에서 예를 들어 20 내지 25; 또는 25 내지 30; 또는 30 내지 35; 또는 35 내지 40; 또는 40 내지 45; 또는 45 내지 50; 또는 50 내지 55; 또는 55 내지 60; 또는 60 내지 65; 또는 65 내지 70; 또는 70 내지 75; 또는 75 내지 80; 또는 80 내지 85; 또는 85 내지 90; 또는 90 내지 95; 또는 95 내지 100; 또는 100 내지 110; 또는 110 내지 120; 또는 120 내지 130; 또는 130 내지 140; 또는 140 내지 150일 수 있다.

[0189] 유전 상수는 표준 ASTM D150의 권장 사항에 따라 물질의 커패시턴스를 측정할 수 있는 임피던스 미터를 사용하여 측정될 수 있다. 유전 상수는 다음 식에 따라 얻는다:

[0190] [계산 1]

[0191] $$\varepsilon_r = \frac{t \cdot C}{A \cdot \varepsilon_0}$$;

[0192] 여기서 t는 필름의 두께이고; A는 두 전극의 중첩에 의해 규정된 필름의 분석된 부분의 면적이며; ε_0는 진공 유전율이며; C는 물질의 커패시턴스이다. 상기 물질은 2개의 전도성 전극 사이에 위치된다.

[0193] 필름의 제조

[0194] 본 발명에 따른 플루오로폴리머 필름은 기판 상에 단독으로 하나 이상의 MFP 폴리머; 또는 적어도 하나의 FP 폴리머 및 적어도 하나의 MFP 폴리머를 증착함으로써 제조될 수 있다.

[0195] 단지 하나 이상의 MFP 폴리머만 사용되는 경우, 이탈기의 분극성 기로의 대체가 단지 부분적으로만 이루어지는 것이 바람직하다. 적어도 하나의 FP 폴리머가 적어도 하나의 MFP 폴리머와 조합되어 사용되는 경우, MFP 폴리머의 이탈기의 단지 일부 또는 전부가 분극성 기로 대체될 수 있다.

[0196] 특히, FP 폴리머는 고려 중인 FP 폴리머로부터 수득된 MFP 폴리머와 조합될 수 있다. FP 폴리머는 또한 MFP 폴리머와 조합된 것과 상이한 FP 폴리머로부터 수득된 MFP 폴리머와 조합될 수 있다.

[0197] 바람직한 구체예에 따르면, 본 발명에 따른 필름은 넓은 온도 범위에 걸쳐 안정한 유전체 유전율을 갖는 폴리머의 블렌드를 수득하기 위해 상이한 퀴리 온도를 갖는 폴리머(MFP 및/또는 FP)로부터 제조된다.

[0198] 적어도 하나의 FP 폴리머가 적어도 하나의 MFP 폴리머와 조합되는 경우, FP 폴리머(들)의 질량 비율은 FP 및 MFP 폴리머 전체에 대해 특히 5% 내지 10%; 또는 10% 내지 20%; 또는 20% 내지 30%; 또는 30% 내지 40%; 또는 40% 내지 50%; 또는 50% 내지 60%; 또는 60% 내지 70%; 또는 70% 내지 80%; 또는 80% 내지 90%; 또는 90% 내지 95%일 수 있다.

[0199] MFP(또는 MFP 및 FP) 폴리머는 또한 하나 이상의 다른 폴리머, 특히 플루오로폴리머, 더욱 특히 예컨대, P(VDF-TrFE) 코폴리머와 조합될 수 있다.

[0200] 기판은 특히 유리, 실리콘, 폴리머-물질 또는 금속 표면일 수 있다.

[0201] 증착을 수행하기 위한, 하나의 바람직한 방법은 "잉크" 조성물을 형성하기 위해 액체 비히클에 폴리머(들)를 용해 또는 현탁시키고, 후속적으로 기판 상에 증착시키는 것으로 이루어진다.

[0202] 액체 비히클은 바람직하게는, 용매이다. 이러한 용매는 바람직하게는, 디메틸포름아미드; 디메틸아세트아미드; 디메틸 설폭사이드; 케톤, 특히 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 사이클로펜타논; 푸란, 특히 테트라하이드로푸란; 에스테르, 특히 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트; 카르보네이트, 특히 디메틸 카르보네이트; 및 포스페이트, 특히 트리에틸 포스페이트로부터 선택된다. 이들 화합물의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0203] 액체 비히클에서 폴리머의 총 질량 농도는 특히 0.1% 내지 30%, 바람직하게는 0.5% 내지 20%일 수 있다.

[0204] 잉크는 임의적으로 하나 이상의 첨가제, 특히 표면 장력 개질제, 레올로지 개질제, 내노화성 개질제, 접착 개질제, 안료 또는 염료, 및 필러(나노필러 포함)로부터 선택되는 첨가제를 포함할 수 있다. 바람직한 첨가제는 특히 잉크의 표면 장력을 변경하는 공용매이다. 특히, 용액의 경우, 화합물은 사용되는 용매와 혼화성인 유기 화합물일 수 있다. 잉크 조성물은 또한 폴리머(들)의 합성에 사용된 하나 이상의 첨가제를 함유할 수 있다.

[0205] 증착은 특히 스핀-코팅, 스프레이 코팅, 바 코팅, 딥 코팅, 롤투롤(rollto-roll) 인쇄, 스크린 인쇄, 석판 인쇄 또는 잉크젯 인쇄에 의해 수행될 수 있다.

[0206] 증착 후, 액체 비히클은 증발된다.

[0207] 이와 같이 구성된 플루오로폴리머 층은 특히 10 nm 내지 1 mm, 바람직하게는 100 nm 내지 500 μm, 더욱 바람직하게는 150 nm 내지 250 μm, 및 더욱 바람직하게는 500 nm 내지 50 μm의 두께를 가질 수 있다.

[0208] 특정 구체예에서, 본 발명에 따른 플루오로폴리머 필름은 이의 릴랙서 강유전체 특성을 보존할 수 있다. 따라서, 이 필름은 20 MV/m 미만의 보자력장을 특징으로 할 수 있다.

[0209] 플루오로폴리머 필름은 또한 30 mC/m² 미만, 바람직하게는 20 mC/m² 미만, 및 바람직하게는 15 mC/m² 미만의

잔류 분극을 특징으로 할 수 있다.

[0210] 플루오로폴리머 필름은 또한 150 MV/m의 전기장 및 25℃에서 측정된 30 mC/m² 초과, 바람직하게는 40 mC/m² 초과, 및 바람직하게는 50 mC/m² 초과의 자연발생 분극을 특징으로 할 수 있다.

[0211] 보자력장 및 잔류 분극 측정은 물질의 분극 곡선을 측정하여 얻을 수 있다. 상기 필름은 2개의 전도성 전극 사이에 배치되고, 그 후 사인파 전기장이 인가된다. 상기 필름을 통과하는 전류를 측정하면 분극 곡선에 접근할 수 있다.

[0212] 전자 디바이스의 제조

[0213] 본 발명에 따른 필름은 전자 디바이스에서 층으로 사용될 수 있다.

[0214] 따라서, 하나 이상의 추가 층이 본 발명의 필름이 구비된 기판 상에 당업계에 알려져 있는 방식으로 증착될 수 있으며, 이의 예로는 폴리머의, 반도전성 물질의, 또는 금속의 하나 이상의 층이 있다.

[0215] 용어 "전자 디바이스"는 전자 회로에서 하나 이상의 기능을 수행할 수 있는 단일 전자 부품, 또는 전자 부품 세트를 의미한다.

[0216] 특정 변형에 따르면, 전자 디바이스는 더욱 특히, 광전자 디바이스, 즉 전자기 복사를 방출, 검출 또는 제어할 수 있는 디바이스이다.

[0217] 본 발명과 관련이 있는, 전자 디바이스, 또는 적절한 경우, 광전자 디바이스의 예에는 트랜지스터(특히 전계-효과 트랜지스터), 칩, 배터리, 광기전력 전지(photovoltaic cell), 발광 다이오드(LED), 유기 발광 다이오드(OLED), 센서, 액추에이터, 변압기(transformer), 햅틱 디바이스, 전기기계적 마이크로시스템, 전기열량 디바이스, 및 검출기가 있다.

[0218] 바람직한 변형에 따르면, 본 발명에 따른 필름은 유기 트랜지스터에서 유전층으로서 또는 전기열량 디바이스에서 활성층으로서 사용될 수 있다.

[0219] 또 다른 변형에 따르면, 본 발명에 따른 필름은 2개의 금속 또는 폴리머 전극 사이에 포함된 활성층으로서 센서, 특히 압전 센서에서 사용될 수 있다.

[0220] 전자 및 광전자 디바이스는 여러 전자 디바이스, 장비 또는 서브-어셈블리의 품목, 및 다수의 물품 및 적용물, 예컨대, 텔레비전, 휴대 전화, 강성 또는 가요성 스크린, 박막 광기전력 모듈, 조명 소스, 에너지 변환기 및 센서 등에서 사용되고 이로 통합된다.

[0221] **실시예**

[0222] 하기 실시예는 본 발명을 제한하지 않고 예시한다.

[0223] 몰 조성 61.7/28.3/10의 P(VDF-TrFE-CTFE) 터폴리머 0.6 g을 제1 Schlenk 튜브에 넣은 다음, 10 mL의 아세톤을 넣었다. 혼합물을 폴리머가 용해될 때까지 교반하였다. 4-하이드록시벤조페논 또는 2-하이드록시안트라퀴논, 탄산칼륨 및 15 mL의 아세톤을 불활성 분위기 하에 50℃에서 1시간 동안 제2 Schlenk 튜브에서 교반하였다. 제2 용액을 실온으로 냉각한 후, (제2) Schlenk 튜브의 내용물을 1 μm PTFE 필터를 통해 여과하고 제1 Schlenk 튜브로 옮기고, 제1 Schlenk 튜브를 50 내지 80℃의 온도에서 4시간 내지 3일의 시간 동안 가열하였다. 그런 다음 용액을 냉각하고 몇 방울의 염산으로 산성화된 물에서 두 번 침전시켰다. 그런 다음 양털 모양의 흰색 고형물을 에탄올로 2회 및 클로로포름으로 2회 세척하였다. 개질된 폴리머를 60℃에서 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[0224] 다양한 개질된 폴리머를 제조하였으며, 그 결과는 아래 표에 나와 있다.

[0225] [표 1]

샘플 명	FP	반응 시간	반응 온도 (°C)	분극성 분자	분극성 분자의 등가물의 수	모노머 유닛의 대체 정도 (%)	융해열 (J/g)	25°C 및 1 kHz 에서의 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 h	50	4-하이드록시 벤조페논	0.3	0.4	8	43
B-2	P(VDF-TrFE-CTFE) 61.7/28.3/10	4 h	50	4-하이드록시 벤조페논	0.5	1	5	38
B-3	P(VDF-TrFE-CTFE) 61.7/28.3/10	3 일	50	4-하이드록시 벤조페논	0.5	6.5	0	12
C-1	P(VDF-TrFE-CTFE) 61.7/28.3/10	3 일	80	2-하이드록시 안트라퀴논	0.1	0.6	10	50
C-2	P(VDF-TrFE-CTFE) 61.7/28.3/10	3 일	80	2-하이드록시 안트라퀴논	0.3	2.3	3	19
C-3	P(VDF-TrFE-CTFE) 61.7/28.3/10	1 일	80	2-하이드록시 안트라퀴논	0.5	6.0	0	15
C-4	P(VDF-TrFE-CTFE) 61.7/28.3/10	3 일	80	2-하이드록시 안트라퀴논	0.5	12.3	0	8

[0226]

[0227] 분극성 분자의 당량수는 총 모노머 유닛 수로부터 계산하였다.

[0228] 모노머 유닛의 대체 정도는 폴리머의 총 모노머 유닛 수에 대한 분극성 기를 함유하는 모노머 유닛의 수에 해당하는 백분율에 상응한다. 대체 정도는 ^{1}H NMR 스펙트럼의 다양한 신호를 통합하여 계산하였다. 7 내지 8 ppm의 신호는 폴리머의 개질 후 방향족 핵의 양성자에 상응한다; 5 내지 6 ppm의 값은 TrFE 유닛의 양성자에 상응한다.

[0229] 모노머 유닛의 대체 정도는 다음 식으로 정의된다:

[0230] [계산 2]

$$\frac{\int_{7\,ppm}^{8\,ppm} \text{방향족 핵의 양성자/분자 당 Ar 양성자의 수}}{\int_{5\,ppm}^{6\,ppm} TrFE\text{의 } CHF + \frac{1}{2}\int_{2.2\,ppm}^{3.7\,ppm} VDF\text{의 } CH_2 + 2\int_{6\,ppm}^{6.7\,ppm} \text{이중 결합의 } CH}$$

[0231]

[0232] P(VDF-TrFE-CTFE) 터폴리머의 경우, 충분한 융해열과 조합된 분극성 기의 부분적 대체가 비개질된 폴리머와 비교하여 유전체 유전율의 증가를 얻는 것을 가능하게 하는 것으로 관찰되었다. 그러나, 분극성 기로의 대체 정도가 추가로 증가하면 유전체 유전율이 감소하는 결과가 발생한다.

[0233] 폴리머 B-3의 적외선 스펙트럼을 측정하고(실선), 개질 전 폴리머 A의 적외선 스펙트럼(점선)과 비교하였다.

[0234] 결과는 **도 1**의 그래프에서 볼 수 있다. 폴리머 A의 개질 후, 1500 내지 1700 cm^{-1}에서 벤조페논의 특징적인 밴드의 출현이 관찰되었다.

[0235] 폴리머 A, B-1, B-2 및 B-3의 액체 ^{1}H NMR 스펙트럼을 또한 측정하였다.

[0236] 결과는 **도 2**의 그래프에서 볼 수 있다. 폴리머 A의 개질 후, 폴리머(비개질된 폴리머 A와 비교하여 폴리머 B-1, B-2 및 B-3)의 개질 후 방향족 핵의 양성자에 상응하는 7 내지 8 ppm의 특징적 신호의 출현이 관찰되었다. 분극성 기의 페놀 기의 양성자에 해당하는 8 내지 10 ppm의 신호가 없다는 것은 폴리머 상으로의 상기 기의 그래프팅을 확인시켜준다.

[0237] **도 3**은 비개질된 폴리머 A 및 개질된 폴리머 B-1, B-2 및 B-3의 10℃/분에서 -25 내지 200℃의 제2 온도 램프의 주사 열량계 분석 써모그램이다. 대체 정도가 증가하는 경우, 융해열과 융점의 감소가 관찰된다. 이는 결정화를 방해하는 분극성 기의 입체 장애로 인해 대체 정도가 증가하는 경우 결정화도가 감소함을 나타낸다.

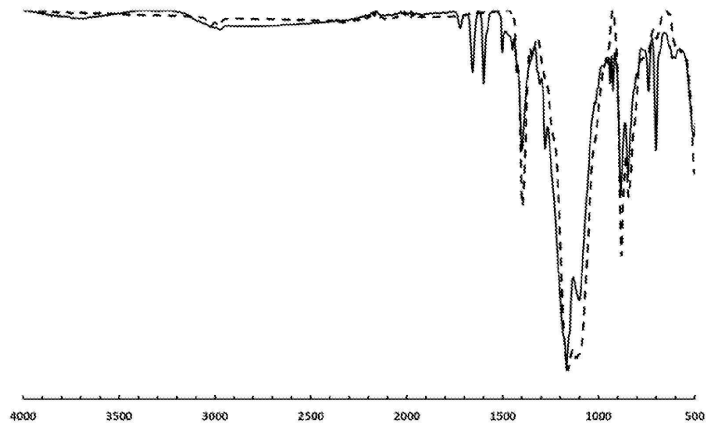
[0238] 1 kHz에서 온도의 함수로서 비개질된 폴리머 A와 개질된 폴리머 B-1의 유전체 유전율 변화는 **도 4**에 나와 있다. 비개질된 폴리머 A에 대해 0.4(폴리머 B-1)의 대체 정도에 있어서 유전체 유전율의 강한 증가가 관찰되었다.

[0239] **도 5**는 비개질된 폴리머 A 및 개질된 폴리머 C-1, C-2, C-3 및 C-4의 10℃/분에서 -25 내지 200℃의 제2 온도 램프의 주사 열량계 분석 써모그램이다. 대체 정도가 증가하는 경우, 융해열과 융점의 감소가 관찰된다. 이는 결정화를 방해하는 분극성 기의 입체 장애로 인해 대체 정도가 증가하는 경우 결정화도가 감소함을 나타낸다.

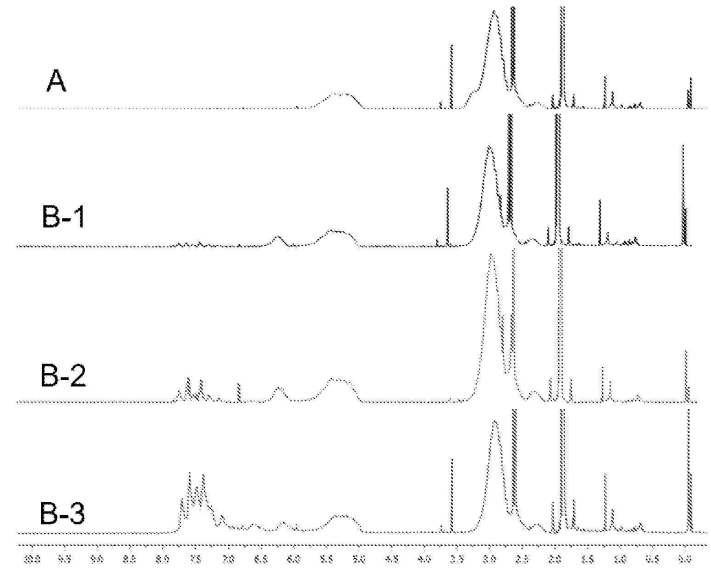
[0240] 1 kHz에서 온도의 함수로서 비개질된 폴리머 A와 개질된 폴리머 C-1 내지 C-4의 유전체 유전율 변화는 **도 6**에 나와 있다. 비개질된 폴리머 A에 대해 0.6(폴리머 C-1)의 대체 정도에 있어서 유전체 유전율의 강한 증가가 관찰되었다. 한편, 높은 대체 정도(폴리머 C-2, C-3 및 C-4)에서는 유전체 유전율의 감소가 관찰되었다. 이 감소는 특정 결정성 손실과 관련이 있을 수 있다.

도면

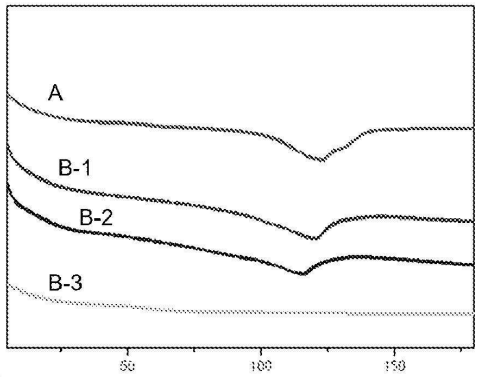
도면1



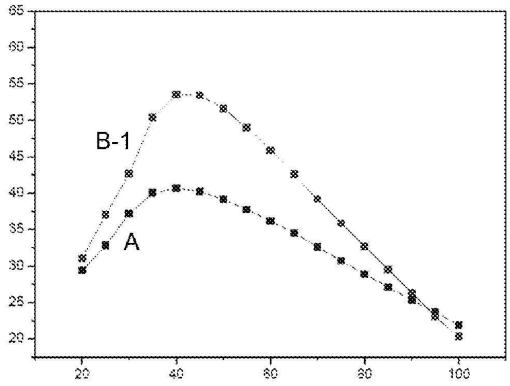
도면2



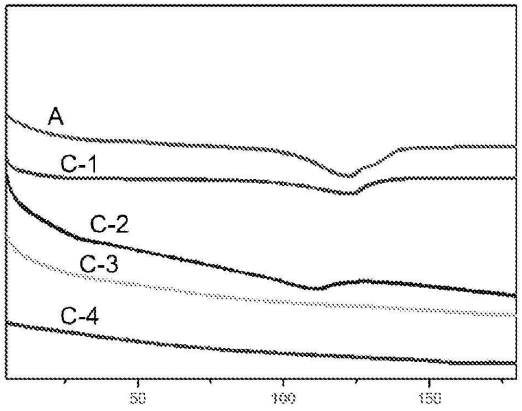
도면3



도면4



도면5



도면6

