(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
25 juin 2020 (25.06.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/128265 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 8/00 (2006.01) *H01L 41/317* (2013.01)
H01L 41/193 (2006.01) *C08J 5/22* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2019/053074

(22) Date de dépôt international :
16 décembre 2019 (16.12.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1873062 17 décembre 2018 (17.12.2018) FR

(71) Déposants : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR). **UNIVERSITE DE BORDEAUX** [FR/FR] ; 35, Place Pey Berland, 33000 BORDEAUX (FR). **INSTITUT POLYTECHNIQUE DE BORDEAUX** [FR/FR] ; 1, Avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33402 Talence Cedex (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3, rue Michel Ange, 75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs : **HADZIIOANNOU, Georges** ; 158, chemin Coquillat, 33850 LEOGNAN (FR). **CLOUTET, Eric** ; 66, rue Alberty et Elisabeth Dupeyron, 33130 BEGLES (FR). **BROCHON, Cyril** ; 484, avenue de Verdun, Appt. 85, 33700 MERIGNAC (FR). **KALLITSIS, Konstantinos** ; Maison Internationale, CROUS Université de Bordeaux, 166 Cours de l'Argonne, 33000 BORDEAUX (FR). **DOMINGUES DOS SANTOS, Fabrice** ; ARKEMA FRANCE, 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR). **SOULESTIN, Thibaut** ; CRRA (ARKEMA), Rue Henri Moissan, BP 63, 69493 PIERRE-BENITE (FR).

(74) Mandataire : **ROGEAU, Antoine** ; Arkema France, 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

(54) **Title:** CROSSLINKABLE ELECTROACTIVE FLUORINATED POLYMERS COMPRISING PHOTOACTIVE GROUPS

(54) **Titre :** POLYMÈRES FLUORÉS ÉLECTROACTIFS RÉTICULABLES COMPRENANT DES GROUPEMENTS PHOTOACTIFS

(57) **Abstract:** The invention relates to a copolymer comprising units derived from fluorinated monomers of formula (I): (I) $CX_1X_2=CX_3X_4$, in which X_1, X_2, X_3 and X_4 are each independently chosen from H, F and alkyl groups comprising from 1 to 3 carbon atoms which are optionally partially or completely fluorinated, the H and/or F atoms of the fluorinated monomers being partially replaced by photoactive groups of formula -Y-Ar-R, in the copolymer; Y representing an oxygen atom, or an NH group, or a sulphur atom, Ar representing an aryl group, preferably a phenyl group, and R being a monodentate or bidentate group comprising from 1 to 30 carbon atoms. The fluorinated monomers of formula (I) of the copolymer comprise vinylidene fluoride and trifluoroethylene. The present invention also relates to a method for preparing said copolymer, a composition comprising said copolymer, and to a film obtained from said copolymer.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un copolymère comprenant des unités issues de monomères fluorés de formule (I) : (I) $CX_1X_2=CX_3X_4$ dans laquelle chacun des X_1, X_2, X_3 et X_4 est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complétement fluorés, les atomes H et/ou F des monomères fluorés étant partiellement remplacés par des groupements photoactifs de formule -Y-Ar-R, dans le copolymère; Y représentant un atome d'oxygène, ou un groupement NH, ou un atome de soufre, Ar représentant un groupement aryle, de préférence un groupement phényle, et R étant un groupement monodenté ou bidenté comprenant de 1 à 30 atomes de carbone. Les monomères fluorés de formule (I) du copolymère comprennent le fluorure de vinylidène et le trifluoroéthylène. La présente invention concerne également un procédé de préparation de ce copolymère, une composition comprenant ce copolymère, ainsi qu'un film obtenu à partir dudit copolymère.

WO 2020/128265 A1

Description

Titre : Polymères fluorés électroactifs réticulables comprenant des groupements photoactifs

Domaine de l'invention

La présente invention concerne des polymères fluorés électroactifs réticulables comprenant des groupements photoactifs, un procédé de préparation de ceux-ci, ainsi que des films fabriqués à partir de ceux-ci.

Arrière-plan technique

Les polymères fluorés électroactifs ou PFEA sont principalement des dérivés du polyfluorure de vinylidène (PVDF). Voir à cet égard l'article *Vinylidene fluoride- and trifluoroethylene-containing fluorinated electroactive copolymers. How does chemistry impact properties?* de Soulestin *et al.*, dans *Prog. Polym. Sci.* 2017 (DOI : 10.1016/j.progpolymsci.2017.04.004). Ces polymères présentent des propriétés diélectriques et électro-mécaniques particulièrement intéressantes. Les copolymères fluorés formés à partir de monomères de fluorure de vinylidène (VDF) et de trifluoroéthylène (TrFE) sont particulièrement intéressants grâce à leurs propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques. Ils permettent notamment de convertir l'énergie mécanique ou thermique en énergie électrique ou vice-versa.

Les polymères fluorés électroactifs sont mis en forme en tant que films, généralement par dépôt à partir d'une formulation dite « *encre* ». Lors de la fabrication de dispositifs électroactifs, il peut être nécessaire de rendre une partie ou la totalité du film insoluble selon un motif prédéfini. En effet, il est souvent nécessaire de déposer d'autres couches au-dessus du film de polymère, afin de fabriquer le dispositif souhaité. Ce dépôt d'autres couches implique souvent l'utilisation d'un solvant. Si le polymère fluoré électroactif n'est pas réticulé, il peut être détérioré par ce solvant lors du dépôt des autres couches.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour la réticulation de polymères fluorés. Parmi les méthodes de réticulation les plus utilisées on peut citer le

traitement thermique, l'irradiation par un faisceau d'électrons, l'irradiation par rayons X, et l'irradiation UV.

L'article de Tan *et al.* dans *J. Mat. Chem. A* 2013 (p.10353-10361) décrit la réticulation d'un copolymère P(VDF-TrFE) par traitement thermique en présence d'un composé peroxyde.

L'article de Shin *et al.* dans *Appl. Mater. Inter.* 2011 (p.582-589) décrit la réticulation d'un copolymère P(VDF-TrFE) par traitement thermique en présence d'un autre agent de réticulation, à savoir la 2,4,4-triméthyl-1,6-hexanediamine.

Cependant, la réticulation par traitement thermique présente le risque de détruire une ou plusieurs couches d'un dispositif électronique multicouches à cause du traitement par chauffage du dispositif. De plus, le traitement thermique ne permet pas l'obtention des films ayant des motifs définis, vu que ce mode de réticulation rend la réticulation sélective impossible.

Les articles de Desheng *et al.* dans *Ferroelectrics* 2001 (p.21-26) et de Yang *et al.* dans *Polymer* 2013 (p.1709-1728) décrivent la réticulation de polymères fluorés en utilisant une irradiation par un faisceau d'électrons.

L'article Mandal *et al.* dans *Appl. Surf. Sci.* 2012 (p.209-213) décrit la réticulation de polymères fluorés en utilisant une irradiation par rayons X.

Une telle irradiation est très énergétique et est donc susceptible d'engendrer des réactions chimiques secondaires altérant la structure des chaînes polymères.

Le document US 2007/0166838 décrit un procédé de réticulation de polymères fluorés par irradiation UV, en présence d'un photo-amorceur de type bis-azoture.

Une technologie similaire est décrite dans les articles de van Breemen *et al.* dans *Appl. Phys. Lett.* 2011 (n°183302) et de Chen*et al.* dans *Macromol. Rapid. Comm.* 2011 (p.94-99).

Le document WO 2015/200872 décrit une composition pour la réticulation comprenant un polymère à base de fluorure de vinylidène, une base photosensible non-nucléophile et un agent de réticulation.

L'article de Hou *et al.* dans *Polym. J.* 2008 (p.228-232) décrit la réticulation des polymères acrylates par irradiation UV en présence de 4-benzophénone méthoxy méthacrylate comme photo-amorceur ainsi que d'un co-agent pour activer le photo-amorceur.

Dans l'ensemble de ces documents, la réticulation nécessite la présence d'un agent de réticulation en plus du polymère. L'ajout de cet agent complexifie la préparation du film polymère et peut entraîner la dégradation

des propriétés électroactives. Il est généralement souhaitable de réduire le nombre de composants utilisés dans la formulation pour la préparation du film polymère.

L'article de Kim *et al.* dans *Science* 2012 (p.1201-1205) décrit la réticulation des polymères non-fluorés comprenant des molécules de benzophénone, par irradiation UV.

Le document WO 2013/087500 décrit un polymère fluoré fabriqué par polymérisation du VDF, du TrFE, et d'un troisième monomère contenant un groupement azoture. Ce polymère fluoré peut ensuite être réticulé, de préférence en présence d'un agent de réticulation.

Le document WO 2013/087501 concerne une composition comprenant un polymère fluoré comprenant des unités issues du VDF et du TrFE et un agent de réticulation comprenant des groupements azotures.

Le document WO 2015/128337 décrit un polymère fluoré fabriqué par polymérisation du VDF, du TrFE, et d'un troisième monomère de type (méth)acrylique. Ce polymère fluoré peut ensuite être réticulé, de préférence en présence d'un agent de réticulation.

Le document WO 2010/021962 décrit des polymères fluorés comprenant des groupements azotures, qui peuvent être obtenus soit par réaction d'un polymère fluoré avec un composé azoture, soit par polymérisation de monomères en présence d'un composé azoture. Les exemples de polymères fluorés fournis dans le document sont des copolymères à base de VDF et de HFP (hexafluoropropylène), ou des polymères à terminaison iodée (PVDF-I et 1-iodo-perfluorooctane) réagissant avec de l'azoture de sodium.

Il existe donc un réel besoin de fournir des polymères fluorés électroactifs présentant les propriétés utiles mentionnées ci-dessus (notamment piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques), qui pourraient par la suite être efficacement réticulés tout en conservant essentiellement ces propriétés utiles après réticulation.

Résumé de l'invention

L'invention concerne en premier lieu un copolymère comprenant des unités issues de monomères fluorés de formule (I) :

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

dans laquelle chacun des X_1, X_2, X_3 et X_4 est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complétement fluorés, les

atomes H et/ou F des monomères fluorés étant partiellement remplacés par des groupements photoactifs de formule -Y-Ar-R, dans le copolymère ; Y représentant un atome O, ou un atome S, ou un groupement NH, Ar représentant un groupement aryle, de préférence un groupement phényle, et R étant un groupement monodenté ou bidenté comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

Dans certains modes de réalisation, les monomères fluorés de formule (I) comprennent le fluorure de vinylidène et/ou le trifluoroéthylène, et de préférence consistent en le fluorure de vinylidène et le trifluoroéthylène.

Dans certains modes de réalisation, le copolymère comprend à la fois des unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et des unités issues de monomères de trifluoroéthylène, la proportion d'unités issues de monomères de trifluoroéthylène étant de préférence de 15 à 55 mol.% par rapport à la somme des unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène.

Dans certains modes de réalisation, le groupement Ar est substitué par le groupement R en position ortho par rapport à Y, et/ou en position méta par rapport à Y, et/ou en position para par rapport à Y.

Dans certains modes de réalisation, le groupement R comprend une fonction carbonyle et de préférence est choisi parmi un groupement acétyle, un groupement benzoyle substitué ou non, un groupement phénylacétyle substitué ou non, un groupement phtaloyle, et un groupement acyle d'oxyde de phosphine ; la phosphine étant substituée par un ou plusieurs groupements choisis parmi un groupement méthyle, un groupement éthyle, et un groupement phényle.

Dans certains modes de réalisation, le groupement Ar est un phényle substitué en position méta et le groupement R est un groupement benzoyle non-substitué, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position para et le groupement R est un groupement benzoyle non-substitué, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position para et le groupement R est un groupement benzoyle substitué en position para par un groupement hydroxy, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position méta et le groupement R est un groupement acétyle, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position para et le groupement R est un groupement acétyle, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position ortho et le groupement R est un groupement phénylacétyle substitué en position α du groupement carbonyle par un groupement hydroxy, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position méta et le groupement R est un groupement

phénylacétyle substitué en position α du groupement carbonyle par un groupement hydroxy, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position ortho et le groupement R est un groupement acyle d'oxyde de phosphine , ou le groupement Ar est un phényle substitué en position méta et le groupement R est un groupement acyle d'oxyde de phosphine , ou le groupement Ar est un phényle substitué en position para et le groupement R est un groupement acyle d'oxyde de phosphine , ou le groupement Ar est un phényle substitué en positions ortho et méta et le groupement R est un groupement phtaloyle.

Dans certains modes de réalisation, la proportion molaire d'atomes H et F du monomère fluoré de formule (I) dans le copolymère remplacés par des groupements photoactifs de formule -Y-Ar-R est de 0,1 à 20 %, de préférence de 1 à 10 %, et de préférence encore de 2 à 8 %.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'un copolymère tel que décrit ci-dessus, comprenant :

- la fourniture d'un copolymère de départ comprenant des unités issues de monomères fluorés de formule (I) : $CX_1X_2=CX_3X_4$ dans laquelle chacun des X_1, X_2, X_3 et X_4 est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complétement fluorés ;
- la mise en contact du copolymère de départ avec une molécule photoactive, la molécule photoactive étant de formule HY-Ar-R dans laquelle Y représente un atome O, ou un atome S, ou un groupement NH, Ar représente un groupement aryle, de préférence un groupement phényle et R un groupement monodenté ou bidenté comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

Dans certains modes de réalisation, la mise en contact est effectuée dans un solvant de préférence choisi parmi : le diméthylsulfoxyde ; le diméthylformamide ; le diméthylacétamide ; les cétones, notamment l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone et la cyclopentanone ; les furanes, notamment le tétrahydrofurane ; les esters, notamment l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle et l'acétate de propylène glycol méthyl éther ; les carbonates, notamment le diméthylcarbonate ; les phosphates, notamment le triéthylphosphate.

Dans certains modes de réalisation, le procédé comprend en outre une étape de mise en réaction de la molécule photoactive avec une base avant la mise en contact du copolymère de départ avec la molécule photoactive, la base étant de préférence le carbonate de potassium.

Dans certains modes de réalisation, la mise en contact du copolymère de départ avec la molécule photoactive est effectuée à une température de 20 à 120°C, et de préférence de 30 à 90°C.

L'invention concerne également une composition comprenant le copolymère tel que décrit ci-dessus, dans laquelle la composition est une solution ou dispersion du copolymère dans un véhicule liquide.

Dans certains modes de réalisation, la composition comprend en outre un deuxième copolymère comprenant des unités issues de monomères fluorés de formule (I) :

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

dans laquelle chacun des X_1, X_2, X_3 et X_4 est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complétement fluorés.

Dans certains modes de réalisation, les monomères fluorés de formule (I) du deuxième copolymère comprennent le fluorure de vinylidène et/ou le trifluoroéthylène, et de préférence consistent en le fluorure de vinylidène et le trifluoroéthylène.

Dans certains modes de réalisation, le deuxième copolymère comprend à la fois des unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et des unités issues de monomères de trifluoroéthylène, la proportion d'unités issues de monomères de trifluoroéthylène étant de préférence de 15 à 55 mol.% par rapport à la somme des unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène.

Dans certains modes de réalisation, la composition comprend de 5 à 95 % en poids de copolymère tel que décrit ci-dessus et de 5 à 95 % en poids de deuxième copolymère ; de préférence de 30 à 70 % en poids de copolymère tel que décrit ci-dessus et de 30 à 70 % en poids de deuxième copolymère ; les teneurs étant exprimées par rapport à la somme du copolymère tel que décrit ci-dessus et du deuxième copolymère.

Dans certains modes de réalisation, la composition comprend en outre au moins un monomère (méth)acrylique bi ou polyfonctionnel en termes de doubles liaisons réactives.

Dans certains modes de réalisation, ledit monomère (méth)acrylique bi ou polyfonctionnel en termes de doubles liaisons réactives est un monomère ou un oligomère contenant au moins deux double liaisons réactives de type (méth)acryliques ou un monomère ou oligomère (méth)acrylique bi ou polyfonctionnel choisi parmi des diols, triols ou polyols, polyesters, éthers, polyéthers, polyuréthane, époxys, cyanurates ou iso-cyanurates.

Dans certains modes de réalisation, ledit monomère (méth)acrylique est choisi dans la liste de composés suivants : dodécane diméthacrylate, 1,3-butylène glycol di(méth)acrylate, butanediol di(méth)acrylate, 1,6-hexanediol di(méth)acrylate, hexanediol alkoxylé di(méth)acrylate, néopentyl glycol alkoxylé di(méth)acrylate, dodécyl di(méth) acrylate, cyclohexane diméthanol di(méth)acrylate, diéthylène glycol di(méth)acrylate, dipropylène glycol di(méth)acrylate, les alcanes linéaires di(méth) acrylate, bisphénol A éthoxylé di(méth)acrylate, éthylène glycol di(méth)acrylate, néopentyl glycol di(méth)acrylate, tricyclodécane diméthanol diacrylate, triéthylène glycol di(méth)acrylate, tétraéthylène glycol di(méth)acrylate, tripropylène glycol di(méth)acrylate, ditriméthylolpropane tétra(méth)acrylate, pentaérythritol éthoxylé tétra(méth)acrylate, dipentaérythritol penta(méth)acrylate, penta(méth)acrylate ester, pentaérythritol tétra(méth)acrylate, triméthylolpropane éthoxylé tri(méth)acrylate, triméthylolpropane alkoxylé tri(méth)acrylate, triméthylolpropane tri(méth)acrylate, pentaérythritol tri(méth)acrylate, triméthylolpropane propoxylé tri(méth)acrylate, triméthylolpropane triméthacrylate, dodécanediol di(méth)acrylate, dodécane di(méth)acrylate, dipentaérythritol penta/hexa(méth)acrylate, pentaérythritol tetra(méth)acrylate, di-triméthylolpropane tétra(méth)acrylate, glycéryl propoxylé tri(méth)acrylate, tris (2 hydroxy éthyl) isocyanurate tri(méth)acrylate, polyesters (méth)acrylates, polyéthers (méth)acrylates, polyéthylènes glycol (méth)acrylates, polypropylènes glycol (méth)acrylates, polyuréthanes (méth)acrylates, époxy (méth)acrylates, et les combinaisons de ceux-ci.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un film, comprenant :

- le dépôt d'un copolymère tel que décrit ci-dessus ou d'une composition telle que décrite ci-dessus sur un substrat ;
- la réticulation du copolymère ou de la composition.

Dans certains modes de réalisation, la réticulation est effectuée selon un motif prédéfini, le procédé comprenant ensuite l'élimination de parties de copolymère ou de composition non réticulé(e), par mise en contact avec un solvant.

L'invention concerne également un film obtenu par le procédé ci-dessus.

L'invention concerne également un dispositif électronique comprenant un film tel que décrit ci-dessus, le dispositif électronique étant de préférence choisi parmi les transistors à effet de champ, les dispositifs de mémoire, les

condensateurs, les capteurs, les actionneurs, les microsystèmes électromécaniques et les dispositifs haptiques.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement des polymères fluorés électroactifs présentant les propriétés utiles mentionnées ci-dessus (piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques), pouvant par la suite être efficacement réticulés tout en conservant essentiellement ces propriétés utiles après réticulation. Après réticulation, l'invention permet d'obtenir des films polymères insolubles, ayant des motifs prédéfinis. Ces motifs prédéfinis peuvent être obtenus par exemple grâce à une irradiation UV qui permet la réticulation d'une partie du film de polymère, suivie par une étape de développement de sorte à éliminer les parties non-réticulées.

De plus, l'invention permet de mener à bien la réticulation sans recourir à une irradiation d'énergie excessive évitant ainsi la dégradation d'autres couches dans les dispositifs électriques multicouches, et sans nécessairement ajouter un agent de réticulation.

Dans certaines variantes de l'invention toutefois, la présence d'un co-agent de réticulation peut être avantageuse étant donné que les groupements photoactifs présents dans le copolymère peuvent permettre d'amorcer une réaction de polymérisation radicalaire.

L'invention repose sur l'utilisation de copolymères comprenant des motifs issus de monomères fluorés de formule (I). Une partie des atomes H et/ou F du copolymère est remplacée par des groupements photoactifs de formule -Y-Ar-R, qui permettent la réticulation. Ce remplacement peut être effectué de manière simple par réaction du copolymère avec une molécule photoactive qui contient un groupement photoactif. L'autre partie des atomes H et/ou F sont conservés.

Un avantage de l'invention est qu'elle permet d'obtenir des polymères réticulables à partir de gammes de polymères existants, dont la synthèse est parfaitement maîtrisée, sans avoir donc à mettre au point de nouveaux procédés de polymérisation.

Deux modes de réalisation peuvent en particulier être envisagés pour la mise en œuvre de l'invention :

- Il est possible d'utiliser un polymère fluoré unique, de le traiter avec une molécule photoactive de sorte à partiellement remplacer les atomes H et/ou F du polymère fluoré par des groupements photoactifs, puis de procéder à la réticulation de ce polymère fluoré.

– Il est possible d'utiliser un mélange de polymères fluorés, dont l'un seulement a subi un remplacement des atomes H et/ou F par des groupements photoactifs, puis de procéder à la réticulation de ce mélange de polymères fluorés.

Brève description des figures

[Fig. 1] représente un graphique montrant les spectres infrarouges en absorbance de polymère selon l'Exemple 1 avant (A) et après (B) modification avec les groupements photoactifs de formule -O-Ar-R. Le nombre d'onde en cm^{-1} est renseigné sur l'axe des abscisses.

[Fig. 2] représente un graphique montrant les spectres RMN ^1H du polymère selon l'Exemple 1 avant (A) et après (B) modification avec les groupements photoactifs de formule -O-Ar-R. Le déplacement chimique en ppm est renseigné sur l'axe des abscisses.

[Fig.3] représente une photo au microscope optique de la couche de polymère modifié réticulé selon l'Exemple 2.

[Fig. 4] représente l'hystérésis ferroélectrique mesurée à 20 °C, 0,1 Hz et 2000 V, de la couche de polymère modifié réticulé selon l'exemple 2. L'axe des ordonnées correspond au déplacement en $\mu C.cm^{-2}$ et l'axe des abscisses à la tension en V.

Description détaillée

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

L'invention repose sur l'utilisation de polymères fluorés, désignés ci-après polymères PF. Ces polymères PF sont susceptibles d'être utilisés en tant que polymères de départ et modifiés pour leur greffer des groupements photoactifs de formule -Y-Ar-R ; les polymères fluorés ainsi modifiés sont désignés ci-après polymères PFM.

Polymère PF

Selon l'invention, un polymère PF comprend des unités issues de monomères fluorés de formule (I) :

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

dans laquelle chacun des X_1, X_2, X_3 et X_4 est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complétement fluorés.

Le monomère fluoré de formule (I) comporte au moins un atome de fluor.

Le monomère fluoré de formule (I) comporte de préférence au plus 5 atomes de carbone, de préférence encore au plus 4 atomes de carbone, de préférence encore au plus 3 atomes de carbone, et de préférence encore il comporte 2 atomes de carbone.

Dans certains modes de réalisation, chaque groupement X_1, X_2, X_3, X_4 représente indépendamment un atome H, F, ou un groupement méthyle comportant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis parmi H et F.

Dans certains modes de réalisation, chaque groupement X_1, X_2, X_3, X_4 représente indépendamment un atome H ou F.

De manière particulièrement préférée, le monomère fluoré de formule (I) est choisi parmi le fluorure de vinyle (VF), le fluorure de vinylidène (VDF), le trifluoroéthylène (TrFE), le tétrafluoroéthylène (TFE), l'hexafluoropropylène (HFP), les trifluoropropènes et notamment le 3,3,3-trifluoropropène, les tétrafluoropropènes et notamment le 2,3,3,3-tétrafluoropropène ou le 1,3,3,3-tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, le perfluorobutyléthylène, les pentafluoropropènes et notamment le 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ou le 1,2,3,3,3-pentafluoropropène.

Les monomères fluorés de formule (I) les plus préférés sont le fluorure de vinylidène (VDF) et le trifluoroéthylène (TrFE).

Dans certaines variations, le polymère PF est un polymère P(VDF).

Dans certaines variations, le polymère PF est un polymère P(TrFE).

Dans encore d'autres variations, des unités issues de deux ou plusieurs monomères fluorés de formule (I) différents peuvent être présentes dans le polymère PF.

Il est préféré que le polymère PF comprenne des unités issues à la fois du VDF et du TrFE.

Dans certaines variations préférées, le polymère PF est un copolymère P(VDF-TrFE).

La proportion d'unités issues du TrFE est de préférence de 5 à 95 mol.% par rapport à la somme des unités issues du VDF et du TrFE, et notamment : de 5 à 10 mol.% ; ou de 10 à 15 mol.% ; ou de 15 à 20 mol.% ; ou de 20 à 25 mol.% ; ou de 25 à 30 mol.% ; ou de 30 à 35 mol.% ; ou de 35 à 40 mol.% ; ou de 40 à 45 mol.% ; ou de 45 à 50 mol.% ; ou de 50 à 55 mol.% ; ou de 55 à 60 mol.% ; ou de 60 à 65 mol.% ; ou de 65 à 70 mol.% ; ou de 70 à 75 mol.% ; ou de 75 à 80 mol.% ; ou de 80 à 85 mol.% ; ou de 85

à 90 mol.% ; ou de 90 à 95 mol.%. Une gamme de 15 à 55 mol.% est particulièrement préférée.

Dans certaines variations, le polymère PF consiste en des unités issues de monomères fluorés de formule (I).

La composition molaire des unités dans les polymères PF peut être déterminée par divers moyens tels que la spectroscopie infrarouge ou la spectroscopie RAMAN. Les méthodes classiques d'analyse élémentaire en éléments carbone ou fluor, telle que la spectroscopie à fluorescence X, permettent de calculer sans ambiguïté la composition massique des polymères, d'où l'on déduit la composition molaire.

On peut également mettre en œuvre les techniques de RMN multi-noyaux, notamment proton (^{1}H) et fluor (^{19}F), par analyse d'une solution du polymère dans un solvant deutéré approprié. Le spectre RMN est enregistré sur un spectromètre RMN-FT équipé d'une sonde multi-nucléaire. On repère alors les signaux spécifiques donnés par les différents monomères dans les spectres réalisés selon l'un ou l'autre noyau. Ainsi, par exemple, l'unité issue du TrFE donne en RMN du proton un signal spécifique caractéristique du groupement CFH (à environ 5 ppm). Il en est de même pour les groupements CH_2 du VDF (massif centré à 3 ppm). L'intégration relative des deux signaux donne l'abondance relative des deux monomères, c'est-à-dire le rapport molaire VDF/TrFE.

De la même façon, le groupement -CFH- du TrFE par exemple donne des signaux caractéristiques et bien isolés en RMN du fluor. La combinaison des intégrations relatives des différents signaux obtenus en RMN du proton et en RMN du fluor conduit à un système d'équations dont la résolution conduit à l'obtention des concentrations molaires des unités issues des différents monomères.

L'homme du métier dispose ainsi d'une palette de méthodes ou de combinaison de méthodes lui permettant de déterminer sans ambiguïté et avec la précision nécessaire la composition des polymères PF.

Le polymère PF est de préférence statistique et linéaire.

Il est avantageusement thermoplastique et peu ou pas élastomérique (par opposition à un fluoroélastomère).

Le polymère PF peut être homogène ou hétérogène. Un polymère homogène présente une structure de chaînes uniforme, la répartition statistique des unités issues des différents monomères ne variant pratiquement pas entre les chaînes. Dans un polymère hétérogène, les chaînes présentent une distribution en unités issues des différents monomères

de type multimodale ou étalée. Un polymère hétérogène comprend donc des chaînes plus riches en une unité donnée et des chaînes plus pauvres en cette unité. Un exemple de polymère hétérogène figure dans le document WO 2007/080338.

Le polymère PF est un polymère électroactif.

En particulier, de préférence, il présente un maximum de permittivité diélectrique de 0 à 150°C, de préférence de 10 à 140°C. Dans le cas de polymères ferroélectriques, ce maximum est appelé « température de Curie » et correspond à la transition d'une phase ferroélectrique à une phase paraélectrique. Ce maximum en température, ou température de transition, peut être mesuré par calorimétrie différentielle à balayage ou par spectroscopie diélectrique.

De préférence, il présente une température de fusion de 90 à 180°C, plus particulièrement de 100 à 170°C. La température de fusion peut être mesurée par calorimétrie différentielle à balayage selon la norme ASTM D3418.

Fabrication d'un polymère PF

Le polymère PF peut être produit en utilisant tout procédé connu, tel que la polymérisation en émulsion, la polymérisation en suspension et la polymérisation en solution.

La masse molaire moyenne en poids Mw du polymère est de préférence d'au moins 100000 $g.mol^{-1}$, de préférence d'au moins 200000 $g.mol^{-1}$ et de manière davantage préférée d'au moins 300000 $g.mol^{-1}$ ou d'au moins 400000 $g.mol^{-1}$. Elle peut être ajustée par modification de certains paramètres du procédé, tels que la température dans le réacteur, ou par ajout d'un agent de transfert.

La distribution de poids moléculaire peut être estimée par SEC (chromatographie d'exclusion stérique) dans le diméthylformamide (DMF) en tant qu'éluant, avec un ensemble de 3 colonnes de porosité croissante. La phase stationnaire est un gel de styrène-DVB. Le procédé de détection est fondé sur une mesure de l'indice de réfraction, et l'étalonnage est réalisé avec des étalons de polystyrène. L'échantillon est mis en solution à 0,5 g/L dans du DMF et filtré sur un filtre en nylon de 0,45 µm.

Polymère PFM

Le polymère PFM peut être fabriqué à partir d'un polymère PF par réaction avec une molécule photoactive de formule HY-Ar-R, de sorte à

intégrer dans la chaîne polymère des groupements photoactifs de formule -Y-Ar-R, dans laquelle Y représente un atome O, ou un atome S, ou un groupement NH, Ar représente un groupement aryle, de préférence un groupement phényle et R est un groupement monodenté ou bidenté comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

Par « *groupement monodenté* » on entend un groupement qui se lie au groupement Ar via un seul atome de ce groupement R.

Par « *groupement bidenté* » on entend un groupement qui se lie au groupement Ar via deux atomes différents de ce groupement R, de préférence sur deux positions différentes du groupement Ar.

Dans certains modes de réalisation, le groupement Ar peut être substitué par le groupement R en position ortho par rapport à Y, et/ou en position méta par rapport à Y, et/ou en position para par rapport à Y.

Le groupement R peut notamment comprendre de 2 à 20 atomes de carbone, ou de 3 à 15 atomes de carbone, ou de 4 à 10 atomes de carbone, et de préférence encore de 6 à 8 atomes de carbone.

Le groupement R peut comprendre une chaîne alkyle, ou aryle, ou arylalkyle, ou alkylaryle, substituée ou non. Il peut comprendre un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi : O, N, S, P, F, Cl, Br, I.

Le groupement R peut de préférence comprendre une fonction carbonyle et de préférence peut être choisi parmi un groupement acétyle, un groupement benzoyle substitué ou non, un groupement phénylacétyle substitué ou non, un groupement phtaloyle, et un groupement acyle d'oxyde de phosphine, la phosphine étant éventuellement substituée notamment par un ou plusieurs groupements choisis parmi un groupement méthyle, un groupement éthyle, et un groupement phényle.

Dans certains modes de réalisation, le groupement Ar a pour unique substituant le groupement R. Dans d'autres modes de réalisation, il peut également comprendre un (ou plusieurs) substituants supplémentaires, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone. Le substituant supplémentaire peut comprendre un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi : O, N, S, P, F, Cl, Br, I. En outre, le substituant supplémentaire peut être par exemple une chaine carbonée aliphatique. Alternativement, le substituant supplémentaire peut être un groupement aryle substitué ou non, de préférence un groupement phényle, ou un hétérocycle aromatique ou non.

Dans certains modes de réalisation, le groupement Ar est un phényle substitué en position méta et le groupement R est un groupement benzoyle non-substitué, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position para

et le groupement R est un groupement benzoyle non-substitué, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position para et le groupement R est un groupement benzoyle substitué en position para par un groupement hydroxy, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position méta et le groupement R est un groupement acétyle, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position para et le groupement R est un groupement acétyle, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position ortho et le groupement R est un groupement phénylacétyle substitué en position α du groupement carbonyle par un groupement hydroxy, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position méta et le groupement R est un groupement phénylacétyle substitué en position α du groupement carbonyle par un groupement hydroxy, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position ortho et le groupement R est un groupement acyle d'oxyde de phosphine, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position méta et le groupement R est un groupement acyle d'oxyde de phosphine, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position para et le groupement R est un groupement acyle d'oxyde de phosphine, ou le groupement Ar est un phényle substitué en positions ortho et méta et le groupement R est un groupement phtaloyle.

De préférence Y est un atome d'oxygène.

Ainsi, les molécules photoactives peuvent par exemple être choisies parmi la 3-hydroxybenzophénone, la 4-hydroxybenzophénone la 1-hydroxyanthraquinone, la 2-hydroxyanthraquinone, la 3-hydroxyacétophenone, la 4-hydroxyacétophénone, la 4,4-dihydroxybenzophénone, la 2-hydroxybenzoïne, la 4-hydroxybenzoïne, l'éthyl-(4-hydroxy-2,6-diméthylbenzoyl) phénylphosphinate et l'oxyde de (4-hydroxy-4,6-triméthylbenzoyl)-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphine.

Les molécules photoactives peuvent également être choisies parmi : la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement hydroxy en position ortho, méta ou para par rapport au groupement carbonyle ; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphényl-phosphineoxyde, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement hydroxy en position méta par rapport au groupement carbonyle ; le 2,4,6-triméthylbenzoyléthylphénylphosphinate, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement hydroxy en position méta par rapport au groupement carbonyle ; la 1-hydroxy-cyclohexyl-phényl-cétone, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement hydroxy en position ortho, méta ou para par rapport au groupement carbonyle ; le bis(2,6-diméthoxybenzoyl)-2,4,4-triméthyl-pentyl phosphine oxyde, le groupement

phényle étant en outre substitué par un groupement hydroxy en position méta ou para par rapport au groupement carbonyle ; la 1-[4-(2-hydroxyéthoxy)-phényl]-2-hydroxy-2-méthyl-1-propane-1-one, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement hydroxy en position ortho ou méta par rapport au groupement carbonyle ; la 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthan-1-one, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement hydroxy en position ortho, méta ou para par rapport au groupement carbonyle ; la 2-méthyl-1[4-(méthylthio)phényl]-2-morpholinopropan-1-one, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement hydroxy en position ortho ou méta par rapport au groupement carbonyle ; et la 2,4-diéthylthioxanthone, le groupement thioxanthone étant en outre substitué par un groupement hydroxy.

Alternativement Y peut être un groupement NH.

Ainsi, les molécules photoactives peuvent également être choisies parmi : la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement amine en position ortho, méta ou para par rapport au groupement carbonyle ; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphényl-phosphineoxyde, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement amine en position méta par rapport au groupement carbonyle ; le 2,4,6-triméthylbenzoyléthylphénylphosphinate, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement amine en position méta par rapport au groupement carbonyle ; la 1-hydroxy-cyclohexyl-phényl-cétone, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement amine en position ortho, méta ou para par rapport au groupement carbonyle ; le bis(2,6-diméthoxybenzoyl)-2,4,4-triméthyl-pentyl phosphine oxyde, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement amine en position méta ou para par rapport au groupement carbonyle ; la 1-[4-(2-hydroxyéthoxy)-phényl]-2-hydroxy-2-méthyl-1-propane-1-one, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement amine en position ortho ou méta par rapport au groupement carbonyle ; la 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthan-1-one, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement amine en position ortho, méta ou para par rapport au groupement carbonyle ; la 2-méthyl-1[4-(méthylthio)phényl]-2-morpholinopropan-1-one, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement amine en position ortho ou méta par rapport au groupement carbonyle ; et la 2,4-diéthylthioxanthone, le groupement thioxanthone étant en outre substitué par un groupement amine.

Alternativement Y peut être un atome de soufre.

Ainsi, les molécules photoactives peuvent également être choisies parmi : la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement thiol en position ortho, méta ou para par rapport au groupement carbonyle ; le 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphényl-phosphineoxyde, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement thiol en position méta par rapport au groupement carbonyle ; le 2,4,6-triméthylbenzoyléthylphénylphosphinate, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement thiol en position méta par rapport au groupement carbonyle ; la 1-hydroxy-cyclohexyl-phényl-cétone, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement thiol en position ortho, méta ou para par rapport au groupement carbonyle ; le bis(2,6-diméthoxybenzoyl)-2,4,4-triméthyl-pentyl phosphine oxyde, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement thiol en position méta ou para par rapport au groupement carbonyle ; la 1-[4-(2-hydroxyéthoxy)-phényl]-2-hydroxy-2-méthyl-1-propane-1-one, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement thiol en position ortho ou méta par rapport au groupement carbonyle ; la 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthan-1-one, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement thiol en position ortho, méta ou para par rapport au groupement carbonyle ; la 2-méthyl-1[4-(méthylthio)phényl]-2-morpholinopropan-1-one, le groupement phényle étant en outre substitué par un groupement thiol en position ortho ou méta par rapport au groupement carbonyle ; et la 2,4-diéthylthioxanthone, le groupement thioxanthone étant en outre substitué par un groupement thiol.

La conversion du polymère PF en polymère PFM peut être effectuée en mettant en contact le polymère PF avec la molécule photoactive dans un solvant dans lequel le polymère PF est dissout.

A titre de solvant on peut notamment utiliser le diméthylformamide ; le diméthylacétamide ; le diméthylsulfoxyde ; les cétones, notamment l'acétone, la méthyléthylcétone (ou butan-2-one), la méthylisobutylcétone et la cyclopentanone ; les furanes, notamment le tétrahydrofurane ; les esters, notamment l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle et l'acétate de propylène glycol méthyl éther ; les carbonates, notamment le diméthylcarbonate ; les phosphates, notamment le triéthylphosphate. Des mélanges de ces composés peuvent également être utilisés.

La molécule photoactive peut être mise en réaction avec une base avant la mise en contact du polymère PF avec la molécule photoactive dans le solvant, afin de déprotoner la molécule photoactive et former un anion

photoactif de formule -Y-Ar-R, dans laquelle Y, Ar et R sont tels que définis ci-dessus.

La base utilisée pour la déprotonation de la molécule photoactive peut posséder un pKa de 9 à 12,5 et de préférence de 10 à 12.

La base utilisée pour la déprotonation de la molécule photoactive est de préférence choisie parmi le carbonate de potassium, le carbonate de calcium et le carbonate de sodium, et elle est de préférence le carbonate de potassium.

La base peut être utilisée en quantité molaire de 1 à 1,25 équivalents, ou de 1,25 à 1,5 équivalents, ou de 1,5 à 2,0 équivalents, ou de 2,0 à 3,0 équivalents, ou de 3,0 à 4,0 équivalents, ou de 4,0 à 5,0 équivalents, ou de 5,0 à 6,0 équivalents, ou de 6,0 à 7,0 équivalents, ou de 7,0 à 8,0 équivalents par rapport à la molécule photoactive.

La mise en réaction de la molécule photoactive avec la base peut être effectuée dans un solvant, tel que mentionné ci-dessus.

Le solvant utilisé pour la mise en réaction de la molécule photoactive avec la base peut être le même ou différent du solvant utilisé pour la mise en contact du polymère PF avec la molécule photoactive. De préférence, le solvant utilisé pour la mise en réaction de la molécule photoactive avec la base est le même avec celui utilisé pour la mise en contact du polymère PF avec la molécule photoactive.

La mise en réaction de la molécule photoactive avec la base peut être effectuée à une température de 20 à 80 °C, de préférence encore de 30 à 70 °C.

La durée de la mise en réaction de la molécule photoactive avec la base peut être par exemple de 5 minutes à 5 heures, de préférence de 15 minutes à 2 heures, de préférence encore de 30 minutes à 1 heure.

Dans certains modes de réalisation, l'étape de mise en réaction de la molécule photoactive avec la base peut être suivie par une étape d'élimination de la base qui se trouve en excès.

La concentration en polymère PF introduit dans le milieu réactionnel peut être par exemple de 1 à 200 g/L, de préférence de 5 à 100 g/L, de préférence encore de 10 à 50 g/L.

La quantité de molécules photoactives introduite dans le milieu réactionnel peut être ajustée en fonction du degré de remplacement des atomes H et/ou F par les groupements photoactifs qui est souhaité. Ainsi, cette quantité peut être de 0,1 à 0,2 équivalents molaires (de groupements photoactifs introduits dans le milieu réactionnel, par rapport aux atomes H et F présents dans le polymère PF) ; ou de 0,2 à 0,3 équivalents molaires ; ou de

0,3 à 0,4 équivalents molaires ; ou de 0,4 à 0,5 équivalents molaires ; ou de 0,5 à 0,6 équivalents molaires ; ou de 0,6 à 0,7 équivalents molaires ; ou de 0,7 à 0,8 équivalents molaires ; ou de 0,8 à 0,9 équivalents molaires ; ou de 0,9 à 1,0 équivalents molaires ; ou de 1,0 à 1,5 équivalents molaires ; ou de 1,5 à 2 équivalents molaires ; ou de 2 à 5 équivalents molaires ; ou de 5 à 10 équivalents molaires ; ou de 10 à 50 équivalents molaires.

La réaction du polymère PF avec la molécule photoactive est de préférence effectuée sous agitation.

La réaction du polymère PF avec la molécule photoactive est de préférence effectuée à une température de 20 à 120°C, de préférence encore de 30 à 90°C, et plus particulièrement de 40 à 70°C

La durée de la réaction du polymère PF avec la molécule photoactive peut être par exemple de 15 minutes à 96 heures, de préférence de 1 heure à 84 heures, de préférence encore de 2 heures à 72 heures.

Une fois la durée de réaction souhaitée atteinte, le polymère PFM peut être précipité dans un non-solvant, par exemple de l'eau déionisée. Il peut ensuite être filtré et séché.

La composition du polymère PFM peut être caractérisée par analyse élémentaire et par RMN, comme décrit ci-dessus, ainsi que par spectrométrie infrarouge. En particulier, des bandes de vibration de valence caractéristiques des fonctions aromatique et carbonyle sont observées entre 1500 et 1900 cm^{-1}.

Les atomes H et/ou F du polymère PF de départ ne sont remplacés que partiellement par des groupements photoactifs dans le polymère PFM.

Afin de garder les propriétés intéressantes du polymère PF (notamment les propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques), il est préférable que la proportion molaire d'atomes H et/ou F remplacés par des groupements photoactifs soit de 0,1 à 20 %, de préférence de 1 à 10 %, et de préférence de 2 à 8 %.

Ainsi, la proportion molaire d'atomes H et/ou F remplacés par des groupements photoactifs peut être de 0,1 à 0,5 mol.% ; ou de 0,5 à 1 mol.% ; ou de 1 à 2 mol.% ; ou de 2 à 4 mol.% ; ou de 4 à 6 mol.% ; ou de 6 à 8 mol.% ; ou de 8 à 10 mol.% ;ou de 10 à 15 mol.% ; ou de 15 à 20 mol.%.

Dans le polymère PFM, la proportion d'unités structurales comportant un groupement photoactif peut être par exemple 0,1 à 0,5 mol.% ; ou de 0,5 à 1 mol.% ; ou de 1 à 2 mol.% ; ou de 2 à 4 mol.% ; ou de 4 à 6 mol.% ; ou de 6 à 8 mol.% ; ou de 8 à 10 mol.% ;ou de 10 à 15 mol.% ; ou de 15 à 20 mol.%.

Préparation d'un film

Un film de polymère fluoré selon l'invention peut être préparé par dépôt sur un substrat : soit d'un ou plusieurs polymères PFM uniquement ; soit d'au moins un polymère PF et d'au moins un polymère PFM. En particulier, on peut associer un polymère PF à un polymère PFM obtenu à partir du polymère PF en question.

Dans le cas où l'on combine au moins un polymère PF avec au moins un polymère PFM, la proportion massique de polymère(s) PF par rapport à la totalité des polymères PF et PFM peut être notamment de 5 à 10 % ; ou de 10 à 20 % ; ou de 20 à 30 % ; ou de 30 à 40 % ; ou de 40 à 50 % ; ou de 50 à 60 % ; ou de 60 à 70 % ; ou de 70 à 80 % ; ou de 80 à 90 % ; ou de 90 à 95 %.

La fabrication du film peut comprendre une étape de dépôt de polymères PFM (ou PFM et PF) sur un substrat, suivi d'une étape de réticulation.

Les polymères PFM (ou PFM et PF) peuvent également être associés à un ou plusieurs autres polymères, notamment des polymères fluorés.

Le substrat peut être notamment une surface de verre, ou de silicium, ou de matériau polymère, ou de métal.

Pour effectuer le dépôt, une méthode préférée consiste à dissoudre ou suspendre le ou les polymères dans un véhicule liquide, pour former une composition dite d'encre avant de déposer celle-ci sur le substrat.

De préférence, le véhicule liquide est un solvant. De préférence, ce solvant est choisi parmi : le diméthylformamide ; le diméthylacétamide ; le diméthylsulfoxyde ; les cétones, notamment l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone et la cyclopentanone ; les furanes, notamment le tétrahydrofurane ; les esters, notamment l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle et l'acétate de propylène glycol méthyl éther ; les carbonates, notamment le diméthylcarbonate ; les phosphates, notamment le triéthylphosphate. Des mélanges de ces composés peuvent également être utilisés.

La concentration massique totale en polymères dans le véhicule liquide peut être notamment de 0,1 à 30 %, de préférence de 0,5 à 20 %.

L'encre peut éventuellement comprendre un ou plusieurs additifs, notamment choisis parmi les agents modifiants de la tension superficielle, les agents modifiants de la rhéologie, les agents modifiants de la tenue au vieillissement, les agents modifiants de l'adhésion, les pigments ou colorants, les charges (y compris les nanocharges). Des additifs préférés sont notamment les co-solvants modificateurs de la tension superficielle de l'encre.

En particulier, il peut s'agir, dans le cas des solutions, de composés organiques miscibles aux solvants utilisés. La composition d'encre peut également contenir un ou des additifs ayant servi à la synthèse du ou des polymères.

Avantageusement, la présente invention n'utilise pas d'additif photoamorceur. En effet, grâce à la présence des groupements photoactifs sur le polymère PFM, l'addition d'un additif photoamorceur n'est pas nécessaire.

Dans certains modes de réalisation, l'encre comprend au moins un additif d'aide à la réticulation, de préférence un agent de réticulation.

La présence d'un agent de réticulation présente l'avantage de former des liaisons covalentes avec le polymère, ayant comme résultat l'amélioration de la résistance du polymère au solvant.

L'agent de réticulation peut être par exemple choisi parmi des molécules, des oligomères, des polymères porteurs d'au moins deux doubles liaisons réactives tels que le triallylisocyanurate (TAIC), le polybutadiène ; des composés porteurs d'au moins deux triples liaisons réactives de type carbone-carbone ou carbone-azote tels que la tripropargyl amine ; leurs dérivés, et mélanges de ceux-ci.

L'agent de réticulation peut également et préférentiellement être un monomère (méth)acrylique bi ou polyfonctionnel en termes de doubles liaisons réactives. La composition réticulable peut contenir un ou plusieurs monomères de ce type.

Ledit monomère (méth)acrylique bi ou polyfonctionnel en termes de doubles liaisons réactives peut être un monomère ou un oligomère (méth)acrylique bi ou polyfonctionnel. S'agissant de monomères utiles à l'invention, on peut citer les monomères et oligomères contenant au moins deux double liaisons réactives de type (méth)acryliques. Ce sont ces doubles liaisons réactives qui, à l'aide d'un amorceur de polymérisation radicalaire permettront la polymérisation et réticulation du réseau (méth)acrylique au sein de la structure [copolymère fluoré électroactif-réseau réticulé (méth)acrylique]. De ce fait, tout monomère purement (méth)acrylique bi ou polyfonctionnel tel que, par exemple le dodécane diméthacrylate est utile à l'invention.

Le plus souvent, cependant, les monomères ou oligomères (méth)acryliques ont des structures chimiques dérivées des fonctions autres que la pure chimie des alcanes, tels que des diols, triols ou polyols, polyesters, éthers, polyéthers, polyuréthane, époxys, cyanurates ou iso-cyanurates. Pourvu que dans leur structure chimique, de ce fait mixte (non purement de

nature hydrocarbonée : de type alcane), ces monomères comportant au moins deux fonctions (méth)acryliques réactives en polymérisation radicalaire, ils deviennent utiles pour l'invention. On peut ainsi, citer, par exemple, les composés suivants : 1,3-butylène glycol di(méth)acrylate, butanediol di(méth)acrylate, 1,6-hexanediol di(méth)acrylate, hexanediol alkoxylé di(méth)acrylate, néopentyl glycol alkoxylé di(méth)acrylate, dodécyl di(méth) acrylate, cyclohexane diméthanol di(méth)acrylate, diéthylène glycol di(méth)acrylate, dipropylène glycol di(méth)acrylate, les alcanes linéaires di(méth) acrylate, bisphénol A éthoxylé di(méth)acrylate, éthylène glycol di(méth)acrylate, néopentyl glycol di(méth)acrylate, tricyclodécane diméthanol diacrylate, triéthylène glycol di(méth)acrylate, tétraéthylène glycol di(méth)acrylate, tripropylène glycol di(méth)acrylate, ditriméthylolpropane tétra(méth)acrylate, pentaérythritol éthoxylé tétra(méth)acrylate, dipentaérythritol penta(méth)acrylate, penta(méth)acrylate ester, pentaérythritol tétra(méth)acrylate, triméthylolpropane éthoxylé tri(méth)acrylate, triméthylolpropane alkoxylé tri(méth)acrylate, triméthylolpropane tri(méth)acrylate, pentaérythritol tri(méth)acrylate, triméthylolpropane propoxylé tri(méth)acrylate, triméthylolpropane triméthacrylate, dodécanediol di(méth)acrylate, dodécane di(méth)acrylate, dipentaérythritol penta/hexa(méth)acrylate, pentaérythritol tetra(méth)acrylate, di-triméthylolpropane tétra(méth)acrylate, glycéryl propoxylé tri(méth)acrylate, tris (2-hydroxy éthyl) isocyanurate tri(méth)acrylate, polyesters (méth)acrylates, polyéthers (méth)acrylates, polyéthylènes glycol (méth)acrylates, polypropylènes glycol (méth)acrylates, polyuréthanes (méth)acrylates, époxy (méth)acrylates, et les combinaisons de ceux-ci.

De préférence, on peut choisir le monomère ou l'oligomère bi ou polyfonctionnel (méth)acrylique parmi : le triméthylolpropane triacrylate (comme celui commercialisé par la société Sartomer sous la référence SR351), le triméthylolpropane triacrylate ethoxylé (comme celui commercialisé par la société Sartomer sous la référence SR454), l'uréthane aliphatique modifié polyacrylate (comme celui commercialisé par la société Sartomer sous la référence CN927).

Dans d'autres modes de réalisation (préférés), aucun additif d'aide à la réticulation, tel qu'un agent de réticulation, n'est présent dans l'encre déposée sur le substrat.

Le dépôt peut être effectué notamment par revêtement par centrifugation (« *spin-coating* »), par pulvérisation ou atomisation (« *spray*

coating »), par enduction notamment avec une barre ou un tire-film (« *bar coating* »), par immersion (« *dip coating* »), par impression à rouleaux (« *roll-to-roll printing* »), par impression en sérigraphie ou par impression par lithographie ou par impression par jet d'encre.

Le véhicule liquide est évaporé après le dépôt.

La couche de polymère fluoré ainsi constituée peut avoir notamment une épaisseur de 10 nm à 1 mm, de préférence de 100 nm à 500 µm, de préférence encore de 150 nm à 250 µm, et de préférence encore de 50 nm à 50 µm.

L'étape de réticulation peut être effectuée notamment par traitement thermique et/ou exposition à un rayonnement électromagnétique, et de préférence par irradiation UV. De préférence, une partie seulement du film polymère est réticulée, selon un motif prédéterminé, un masque pouvant être utilisé pour protéger les parties du film qui ne sont pas destinées à être réticulées.

Lors de l'étape de réticulation, on estime sans vouloir être lié par une théorie que les groupements photoactifs ont tendance à se décomposer pour former des radicaux. Ceux-ci sont susceptibles de réagir avec des groupements C-F ou C-H et/ou de recombiner entre eux, ce qui conduit à la réticulation du ou des polymères.

Selon une variante de l'invention, lorsqu'un co-agent de réticulation est présent, on estime sans vouloir être lié par une théorie que les groupements photoactifs ont tendance à se décomposer pour former des radicaux. Ceux-ci sont susceptibles de réagir avec le co-agent de réticulation par un mécanisme de polymérisation radicalaire, ce qui conduit à la réticulation du ou des polymères.

Le traitement thermique peut être effectué en soumettant le film par exemple à une température de 40 °C à 200 °C, de préférence de 50 à 150 °C, de préférence de 60 à 140 °C, par exemple dans un four ventilé ou sur une plaque chauffante. La durée du traitement thermique peut notamment être de 1 minute à 4 heures, de préférence de 2 minutes à 2 heures, et de préférence de 5 à 20 minutes.

L'irradiation UV désigne une irradiation par un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde de 200 à 650 nm, et de préférence de 220 à 500 nm. Les longueurs d'ondes de 250 à 450 nm sont particulièrement préférées. Le rayonnement peut être monochromatique ou polychromatique.

La dose totale de l'irradiation UV est de préférence inférieure ou égale à 40 J/cm^2, de préférence encore inférieure ou égale à 20 J/cm^2, de préférence encore inférieure ou égale à 10 J/cm^2, de préférence encore inférieure ou égale à 5 J/cm^2, et de préférence encore inférieure ou égale à 3 J/cm^2. Une faible dose est avantageuse pour éviter de dégrader la surface du film.

De préférence, le traitement est effectué essentiellement en l'absence d'oxygène, toujours afin d'éviter toute dégradation du film. Par exemple, le traitement peut être effectué sous vide, ou dans une atmosphère inerte, ou en protégeant le film de l'air ambiant avec une barrière physique imperméable à l'oxygène (plaque de verre ou film polymère par exemple).

Selon une variante de l'invention, un pré-traitement thermique et/ou un post-traitement thermique, avant et/ou après l'irradiation UV, peut être effectué.

Le pré-traitement thermique et le post-traitement thermique peuvent notamment être effectués à une température de 20 à 250°C, de préférence de 30 à 150°C, et de préférence de 40 à 110°C et par exemple d'environ 100°C pendant une durée inférieure à 30 minutes, de préférence inférieure à 15 minutes, et de préférence encore inférieure à 10 minutes.

Ces traitements permettent d'améliorer l'efficacité de la réaction de réticulation (réduction de la perte d'épaisseur du film, diminution de la dose UV nécessaire, amélioration de la rugosité du film).

Lorsque la réticulation n'a pas été effectuée sur la totalité du film, une étape de développement peut ensuite être effectuée, de sorte à éliminer les parties non réticulées du film et à faire apparaître le motif géométrique souhaité pour le film. Le développement peut être effectué en mettant en contact le film avec un solvant, de préférence par immersion dans un bain de solvant. Le solvant peut être de préférence choisi parmi : le diméthylformamide ; le diméthylacétamide ; le diméthylsulfoxyde ; les cétones, notamment l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone et la cyclopentanone ; les furanes, notamment le tétrahydrofurane ; les esters, notamment l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle et l'acétate de propylène glycol méthyl éther ; les carbonates, notamment le diméthylcarbonate ; les phosphates, notamment le triéthylphosphate. Des mélanges de ces composés peuvent également être utilisés.

A ce solvant peut être ajoutée une certaine quantité de liquide non-solvant, miscible avec le solvant, de préférence de 50 % à 80 % en masse par rapport au total du solvant et du non-solvant. Le liquide non-solvant peut

en particulier être tout solvant qui est différent des solvants suivants : diméthylformamide ; diméthylacétamide ; diméthylsulfoxyde ; cétones ; furanes ; esters ; carbonates ; phosphates. Il peut s'agir en particulier d'un solvant protique, c'est-à-dire d'un solvant comprenant au moins un atome H lié à un atome O ou à un atome N. De préférence on peut utiliser un alcool (tel que l'éthanol ou l'isopropanol) ou de l'eau déminéralisée. Des mélanges de non-solvants peuvent aussi être utilisés. La présence d'un non-solvant en association avec le solvant peut permettre d'améliorer encore la netteté des motifs obtenus, par rapport à l'hypothèse où le non-solvant est uniquement utilisé lors du rinçage.

Le développement peut être effectué de préférence à une température de 10 à 100°C, de préférence de 15 à 80°C, et de préférence encore de 20 à 60°C. La durée du développement est de préférence inférieure à 15 minutes, de préférence encore inférieure à 10 minutes.

Après le développement, le film peut être rincé avec un liquide non-solvant pour le polymère fluoré, miscible avec le solvant ou le mélange solvant/non-solvant. Il peut s'agir en particulier d'un solvant protique, c'est-à-dire d'un solvant comprenant au moins un atome H lié à un atome O ou à un atome N. De préférence on peut utiliser un alcool (tel que l'éthanol ou l'isopropanol) ou de l'eau déminéralisée. Des mélanges de non-solvants peuvent aussi être utilisés. Cette étape de rinçage améliore la netteté des motifs de film et la rugosité de leur surface.

Le rinçage peut être effectué notamment par pulvérisation du non-solvant sur le film réticulé. Le rinçage peut aussi être effectué par immersion dans un bain de non-solvant. De préférence, la température pendant le rinçage peut être de 5 à 80°C, de préférence encore de 10 à 70°C et particulièrement à température ambiante de 15 à 35°C. De préférence, la durée de l'étape de rinçage est inférieure à 10 minutes, de préférence encore inférieure à 5 minutes et particulièrement inférieure à 1 minute.

Après le rinçage éventuel, le film peut être séché sous air, et optionnellement subir un traitement thermique de post-réticulation, en l'exposant à une température allant par exemple de 30 à 150°C, de préférence de 50 à 140°C.

Le film selon l'invention est de préférence caractérisé par une constante diélectrique (ou permittivité relative) à 1 kHz et à 25°C qui est supérieure ou égale à 8, et de préférence supérieure ou égale à 10.

La mesure de la constante diélectrique peut être effectuée en utilisant un impédance-mètre capable de mesurer la capacité du matériau en

connaissant les dimensions géométriques (épaisseur et surfaces en regard). Ledit matériau est disposé entre deux électrodes conductrices.

Le film selon l'invention peut être caractérisé par un coefficient piezoélectrique d_{33} supérieur à 15 pC/N, et de préférence supérieur à 20 pC/N.

La mesure de coefficient piezoélectrique peut être effectuée en utilisant un Piezomètre PM300.

Dans certains modes de réalisation, le film selon l'invention est caractérisé par un champ coercitif de 40 à 60 MV/m.

Le film selon l'invention peut également être caractérisé par une polarisation rémanente supérieure à 30 mC/m², de préférence supérieure à 50 mC/m² et de préférence supérieure à 65 mC/m² ; mesurée à un champ électrique de 150 MV/m et à 25°C.

Les mesures de champ coercitif et de polarisation rémanente peuvent être obtenues par mesure des courbes de polarisation du matériau. Ledit film est placé entre deux électrodes conductrices puis un champ électrique sinusoïdal est appliqué. La mesure du courant traversant ledit film, permet de remonter à la courbe de polarisation.

Fabrication d'un dispositif électronique

Le film selon l'invention peut être utilisé en tant que couche dans un dispositif électronique.

Ainsi, une ou plusieurs couches supplémentaires peuvent être déposées sur le substrat muni du film de l'invention, par exemple une ou plusieurs couches de polymères, de matériaux semi-conducteurs, ou de métaux, de manière connue en soi.

On entend par dispositif électronique soit un composant électronique unique, soit un ensemble de composants électroniques, susceptible(s) de remplir une ou des fonctions dans un circuit électronique.

Selon certaines variations, le dispositif électronique est plus particulièrement un dispositif optoélectronique, c'est-à-dire susceptible d'émettre, de détecter ou de contrôler un rayonnement électromagnétique.

Des exemples de dispositifs électroniques, ou le cas échéant optoélectroniques, concernés par la présente invention sont les transistors (notamment à effet de champ), les puces, les batteries, les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes (LED), les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les capteurs, les actionneurs, les transformateurs, les dispositifs haptiques, les microsystèmes électromécaniques, les dispositifs électro-caloriques et les détecteurs.

Selon une variante préférée, le film selon l'invention peut être utilisé dans un capteur, notamment un capteur piézoélectrique, en tant que couche active comprise entre deux électrodes métalliques ou polymères.

Les dispositifs électroniques et optoélectroniques sont utilisés et intégrés dans de nombreux appareils, équipements ou sous-ensembles électroniques et dans de nombreux objets et applications tels que les téléviseurs, les téléphones portables, les écrans rigides ou flexibles, les modules photovoltaïques à couches minces, les sources d'éclairage, les capteurs et convertisseurs d'énergie, etc.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1

Dans un premier schlenk, 0,6 g de copolymère P(VDF-TrFE) de composition molaire 75/25 ont été introduits, suivis par 10 mL d'acétone. Le mélange a été agité jusqu'à la dissolution du polymère. Dans un second schlenk, de la 4-hydroxybenzophénone (0,79 g, 4,0 mmol), du carbonate de potassium (0,83 g, 6,0 mmol) et 15 mL d'acétone ont été agités sous atmosphère inerte pendant 1 h à 50°C. Après refroidssement de la deuxième solution à température ambiante, le contenu du deuxième schlenk a été filtré sur filtre PTFE de 1 µm et transféré dans le premier schlenk, et le premier schlenk a été chauffé à 50°C pendant 3 jours. La sdution a ensuite été refroidie et précipitée deux fois dans l'eau acidifié avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Le solide blanc cotonneux a ensuite été lavé deux fois avec de l'éthanol et deux fois avec du chloroforme. Le polymère modifié a été séché dans l'étuve sous vide à 60°C pendant la nuit

Le produit final a été caractérisé par FTIR, CES et RMN liquide ^{1}H. Le polymère final contient 4,4 mol.% de groupements de benzophénone.

Le spectre infrarouge du polymère a été mesuré avant (A) et après (B) la modification.

Les résultats sont visibles dans le graphe de la **figure 1**. Après la modification du polymère, on observe l'apparition des bandes caractéristiques de la benzophénone entre 1500 et 1900 cm^{-1}.

Le spectre RMN liquide ^{1}H du polymère a également été mesuré avant (A) et après (B) la modification.

Les résultats sont visibles dans le graphe de la **figure 2**. Après la modification du polymère, on observe l'apparition des signaux caractéristiques entre 8 et 10 ppm correspondant aux protons du noyau aromatique après la modification du polymère.

Exemple 2

Le copolymère modifié selon l'exemple 1 a été mis en solution dans la cyclopentanone à un taux de 4 % massique à température ambiante et sous agitation magnétique pendant 24 h.

Un film de copolymère modifié a été préparé par « spin-coating » à 1000 rpm sur un wafer de Silicium. Le dépôt a été séché à 125 °C pendant 5 min, puis irradié, sélectivement selon un masque, avec une lampe à Mercure à une dose de 6 $J.cm^{-2}$ sous flux d'azote. Un recuit a ensuite été effectué à 110 °C pendant 5 min.

Le produit a ensuite été développé dans un bain d'acétone pendant 1 min puis rincé à l'isopropanol. Les zones irradiées, réticulées, sont insolubles. Les zones non-irradiées sont solubles et ont été retirées du substrat.

La Figure 3 présente une photo au microscope optique de la couche de polymère modifié réticulé. Les zones claires sont les zones irradiées et réticulées, les zones sombres correspondent au substrat. Un motif correspondant au masque a bien été réalisé.

La Figure 4 représente l'hystérésis ferroélectrique mesurée à 20 °C, 0,1 Hz et 2000 V, de la couche de polymère modifié réticulé. On observe que la couche de polymère modifié réticulé a une polarisation rémanente supérieure à 4 $\mu C.cm^{-2}$. Ainsi, on en conclut que le polymère modifié réticulé conserve de bonnes propriétés électroactives.

Revendications

1. Copolymère comprenant des unités issues de monomères fluorés de formule (I) :

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

dans laquelle chacun des X_1, X_2, X_3 et X_4 est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complétement fluorés, les atomes H et/ou F des monomères fluorés étant partiellement remplacés par des groupements photoactifs de formule -Y-Ar-R, dans le copolymère ; Y

représentant un atome O, ou un atome S, ou un groupement NH, Ar représentant un groupement aryle, de préférence un groupement phényle, et R étant un groupement monodenté ou bidenté comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ;

les monomères fluorés de formule (I) du copolymère comprenant le fluorure de vinylidène et le trifluoroéthylène.

2. Copolymère selon la revendication 1, dans lequel les monomères fluorés de formule (I) consistent en le fluorure de vinylidène et le trifluoroéthylène.

3. Copolymère selon la revendication 1 ou 2, comprenant à la fois des unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et des unités issues de monomères de trifluoroéthylène, la proportion d'unités issues de monomères de trifluoroéthylène étant de préférence de 15 à 55 mol.% par rapport à la somme des unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène.

4. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le groupement Ar est substitué par le groupement R en position ortho par rapport à Y, et/ou en position méta par rapport à Y, et/ou en position para par rapport à Y.

5. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le groupement R comprend une fonction carbonyle et de préférence est choisi parmi un groupement acétyle, un groupement benzoyle substitué ou non, un groupement phénylacétyle substitué ou non, un groupement phtaloyle, et un groupement acyle d'oxyde de phosphine ; la phosphine étant substituée par un ou plusieurs groupements choisis parmi un groupement méthyle, un groupement éthyle, et un groupement phényle.

6. Copolymère selon la revendication 5, dans lequel le groupement Ar est un phényle substitué en position méta et le groupement R est un groupement benzoyle non-substitué, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position para et le

groupement R est un groupement benzoyle non-substitué, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position para et le groupement R est un groupement benzoyle substitué en position para par un groupement hydroxy, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position méta et le groupement R est un groupement acétyle, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position para et le groupement R est un groupement acétyle, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position ortho et le groupement R est un groupement phénylacétyle substitué en position α du groupement carbonyle par un groupement hydroxy, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position méta et le groupement R est un groupement phénylacétyle substitué en position α du groupement carbonyle par un groupement hydroxy, ou le groupement Ar est un phényle substitué en position ortho et le groupement R est un groupement acyle d'oxyde de phosphine , ou le groupement Ar est un phényle substitué en position méta et le groupement R est un groupement acyle d'oxyde de phosphine , ou le groupement Ar est un phényle substitué en position para et le groupement R est un groupement acyle d'oxyde de phosphine , ou le groupement Ar est un phényle substitué en positions ortho et méta et le groupement R est un groupement phtaloyle.

7. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la proportion molaire d'atomes H et F du monomère fluoré de formule (I) dans le copolymère remplacés par des groupements photoactifs de formule -Y-Ar-R est de 0,1 à 20 %, de préférence de 1 à 10 %, et de préférence encore de 2 à 8 %.

8. Procédé de préparation d'un copolymère selon l'une des revendications 1 à 7, comprenant :
– la fourniture d'un copolymère de départ comprenant des unités issues de monomères fluorés de formule (I) :
$CX_1X_2=CX_3X_4$ dans laquelle chacun des X_1, X_2, X_3 et X_4 est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complétement fluorés ;

les monomères fluorés de formule (I) comprenant le fluorure de vinylidène et le trifluoroéthylène ;
– la mise en contact du copolymère de départ avec une molécule photoactive, la molécule photoactive étant de formule HY-Ar-R dans laquelle Y représente un atome O, ou un atome S, ou un groupement NH, Ar représente un groupement aryle, de préférence un groupement phényle et R un groupement monodenté ou bidenté comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la mise en contact est effectuée dans un solvant de préférence choisi parmi : le diméthylsulfoxyde ; le diméthylformamide ; le diméthylacétamide ; les cétones, notamment l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone et la cyclopentanone ; les furanes, notamment le tétrahydrofurane ; les esters, notamment l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle et l'acétate de propylène glycol méthyl éther ; les carbonates, notamment le diméthylcarbonate ; les phosphates, notamment le triéthylphosphate.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, comprenant en outre une étape de mise en réaction de la molécule photoactive avec une base avant la mise en contact du copolymère de départ avec la molécule photoactive, la base étant de préférence le carbonate de potassium.

11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, dans lequel la mise en contact du copolymère de départ avec la molécule photoactive est effectuée à une température de 20 à 120°C, et de préférence de 30 à 90°C.

12. Composition comprenant le copolymère selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle la composition est une solution ou dispersion du copolymère dans un véhicule liquide.

13. Composition selon la revendication 12, comprenant en outre un deuxième copolymère comprenant des unités issues de monomères fluorés de formule (I) :
(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$
dans laquelle chacun des X_1, X_2, X_3 et X_4 est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complétement fluorés.

14. Composition selon la revendication 13, dans laquelle les monomères fluorés de formule (I) du deuxième copolymère comprennent le fluorure de vinylidène et/ou le trifluoroéthylène, et de préférence consistent en le fluorure de vinylidène et le trifluoroéthylène.

15. Composition selon la revendication 13 ou 14, dans laquelle le deuxième copolymère comprend à la fois des unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et des unités issues de monomères de trifluoroéthylène, la proportion d'unités issues de monomères de trifluoroéthylène étant de préférence de 15 à 55 mol.% par rapport à la somme des unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène.

16. Composition selon l'une des revendications 13 à 15, comprenant de 5 à 95 % en poids de copolymère selon l'une des revendications 1 à 7 et de 5 à 95 % en poids de deuxième copolymère ; de préférence de 30 à 70 % en poids de copolymère selon l'une des revendications 1 à 7 et de 30 à 70 % en poids de deuxième copolymère ; les teneurs étant exprimées par rapport à la somme du copolymère selon l'une des revendications 1 à 7 et du deuxième copolymère.

17. Composition selon l'une des revendications 12 à 16, comprenant en outre au moins un monomère (méth)acrylique bi ou polyfonctionnel en termes de doubles liaisons réactives.

18. Composition selon la revendication 17, dans laquelle ledit monomère (méth)acrylique bi ou polyfonctionnel en termes de

doubles liaisons réactives est un monomère ou un oligomère contenant au moins deux double liaisons réactives de type (méth)acryliques ou un monomère ou oligomère (méth)acrylique bi ou polyfonctionnel choisi parmi des diols, triols ou polyols, polyesters, éthers, polyéthers, polyuréthane, époxys, cyanurates ou iso-cyanurates.

19. Composition selon la revendication 18, dans laquelle ledit monomère (méth)acrylique est choisi dans la liste de composés suivants : dodécane diméthacrylate, 1,3-butylène glycol di(méth)acrylate, butanediol di(méth)acrylate, 1,6-hexanediol di(méth)acrylate, hexanediol alkoxylé di(méth)acrylate, néopentyl glycol alkoxylé di(méth)acrylate, dodécyl di(méth) acrylate, cyclohexane diméthanol di(méth)acrylate, diéthylène glycol di(méth)acrylate, dipropylène glycol di(méth)acrylate, les alcanes linéaires di(méth) acrylate, bisphénol A éthoxylé di(méth)acrylate, éthylène glycol di(méth)acrylate, néopentyl glycol di(méth)acrylate, tricyclodécane diméthanol diacrylate, triéthylène glycol di(méth)acrylate, tétraéthylène glycol di(méth)acrylate, tripropylène glycol di(méth)acrylate, ditriméthylolpropane tétra(méth)acrylate, pentaérythritol éthoxylé tétra(méth)acrylate, dipentaérythritol penta(méth)acrylate, penta(méth)acrylate ester, pentaérythritol tétra(méth)acrylate, triméthylolpropane éthoxylé tri(méth)acrylate, triméthylolpropane alkoxylé tri(méth)acrylate, triméthylolpropane tri(méth)acrylate, pentaérythritol tri(méth)acrylate, triméthylolpropane propoxylé tri(méth)acrylate, triméthylolpropane triméthacrylate, dodécanediol di(méth)acrylate, dodécane di(méth)acrylate, dipentaérythritol penta/hexa(méth)acrylate, pentaérythritol tetra(méth)acrylate, di-triméthylolpropane tétra(méth)acrylate, glycéryl propoxylé tri(méth)acrylate, tris (2-hydroxy éthyl) isocyanurate tri(méth)acrylate, polyesters (méth)acrylates, polyéthers (méth)acrylates, polyéthylènes glycol (méth)acrylates, polypropylènes glycol (méth)acrylates, polyuréthanes (méth)acrylates, époxy (méth)acrylates, et les combinaisons de ceux-ci.

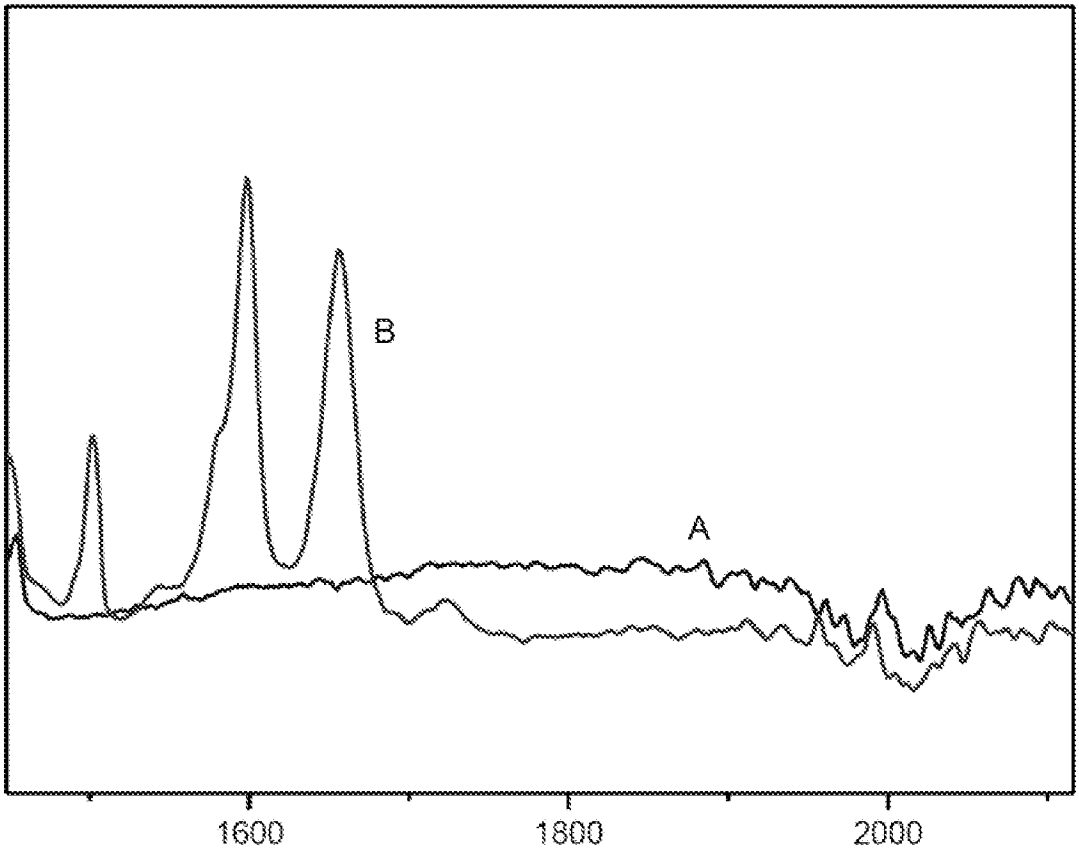
20. Procédé de fabrication d'un film, comprenant :
– le dépôt d'un copolymère selon l'une des revendications 1 à 7 ou d'une composition selon l'une des revendications 12 à 19 sur un substrat ;
– la réticulation du copolymère ou de la composition.

21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel la réticulation est effectuée selon un motif prédéfini, le procédé comprenant ensuite l'élimination de parties de copolymère ou de composition non réticulé(e), par mise en contact avec un solvant.

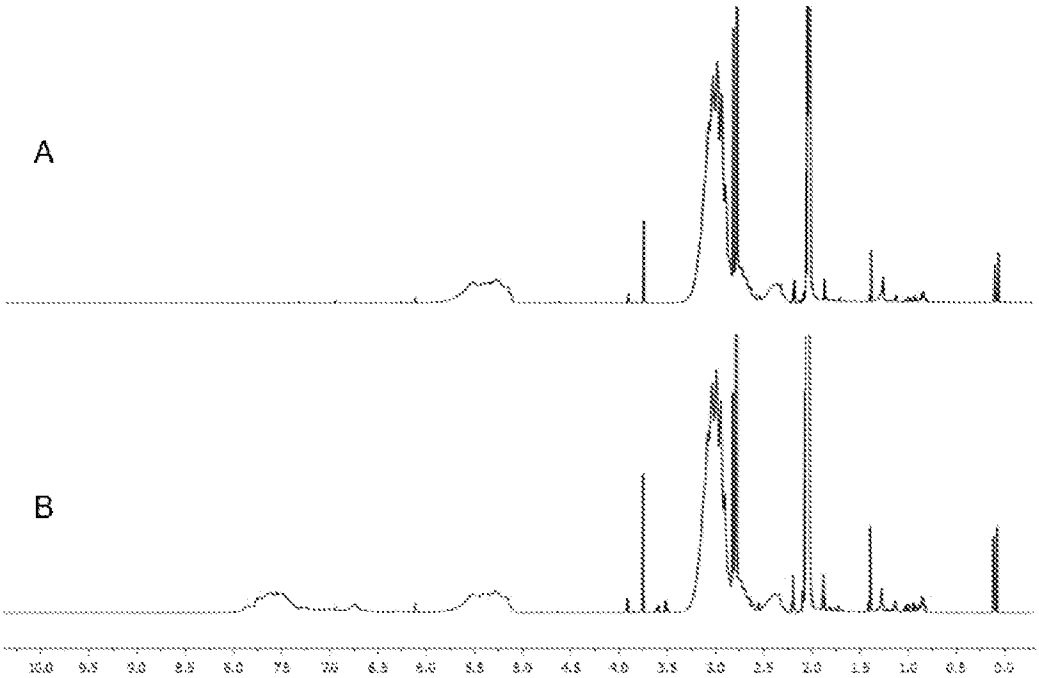
22. Film obtenu par le procédé selon la revendication 20 ou 21.

23. Dispositif électronique comprenant un film selon la revendication 22, le dispositif électronique étant de préférence choisi parmi les transistors à effet de champ, les dispositifs de mémoire, les condensateurs, les capteurs, les actionneurs, les microsystèmes électromécaniques et les dispositifs haptiques.

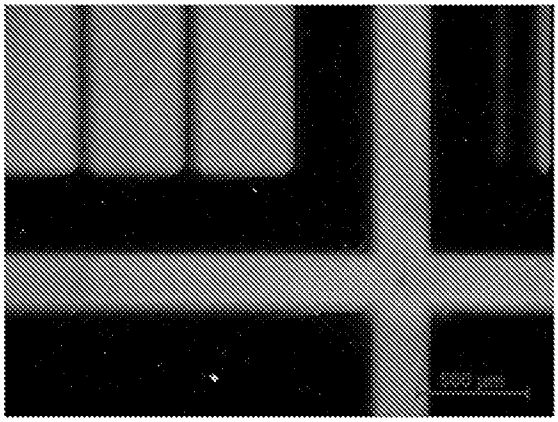
[Fig. 1]



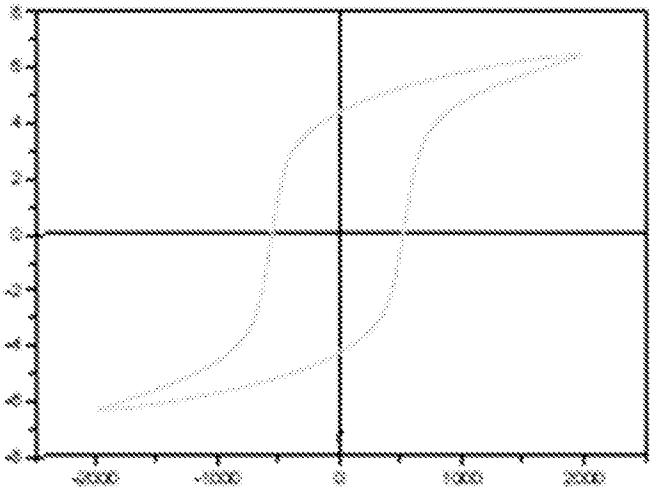
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2019/053074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 8/00(2006.01)i; ***H01L 41/193***(2006.01)i; ***H01L 41/317***(2013.01)i; ***C08J 5/22***(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F; H01L; C08J; C08L

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005171123 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 30 June 2005 (2005-06-30) page 40; example poly 12	1-23
Y	EP 2065409 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 03 June 2009 (2009-06-03) examples 4-9; table 1	1-23
X	R. SOUZY ET AL. "Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes Based on Fluoropolymers Incorporating Perfluorovinyl Ether Sulfonic Acids and Fluoroalkenes: Synthesis and Characterization" *FUEL CELLS,* Vol. 5, No. 3, 01 August 2005 (2005-08-01), pages 383-397 DOI: 10.1002/fuce.200400071 ISSN: 1615-6846, XP055034116 the whole document	1,2,4,12-14,16
X	R. SOUZY ET AL. "Synthesis of functional polymers?Vinylidene fluoride based fluorinated copolymers and terpolymers bearing bromoaromatic side-group" *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY,* US, Vol. 42, No. 20, 15 October 2004 (2004-10-15), pages 5077-5097 DOI: 10.1002/pola.20324 ISSN: 0887-624X, XP055601216 figure 4	1,2,4

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 February 2020	**05 March 2020**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Parry, Julian** Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013087500 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS IT [IT]) 20 June 2013 (2013-06-20) cited in the application paragraph [0093]	1-23
Y	JUNGWOOK KIM ET AL. "Designing Responsive Buckled Surfaces by Halftone Gel Lithography" *SCIENCE*, US, Vol. 335, No. 6073, 09 March 2012 (2012-03-09), pages 1201-1205 DOI: 10.1126/science.1215309 ISSN: 0036-8075, XP055599524 cited in the application figure 1A	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2019/053074

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2005171123 A	30 June 2005	JP 4506166 B2	21 July 2010
		JP 2005171123 A	30 June 2005
EP 2065409 A1	03 June 2009	EP 2065409 A1	03 June 2009
		JP 5526546 B2	18 June 2014
		JP WO2008038682 A1	28 January 2010
		US 2009186986 A1	23 July 2009
		WO 2008038682 A1	03 April 2008
WO 2013087500 A1	20 June 2013	AU 2012350856 A1	24 July 2014
		CA 2856827 A1	20 June 2013
		CN 103987744 A	13 August 2014
		EP 2791191 A1	22 October 2014
		JP 6196983 B2	13 September 2017
		JP 2015500910 A	08 January 2015
		KR 20140107427 A	04 September 2014
		RU 2014129046 A	10 February 2016
		SG 11201402891X A	28 August 2014
		US 2015005456 A1	01 January 2015
		WO 2013087500 A1	20 June 2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2019/053074

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08F8/00 H01L41/193 H01L41/317 C08J5/22
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C08F H01L C08J C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	JP 2005 171123 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 30 juin 2005 (2005-06-30) page 40; exemple poly 12 -----	1-23
Y	EP 2 065 409 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 3 juin 2009 (2009-06-03) exemples 4-9; tableau 1 ----- -/--	1-23

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
25 février 2020	05/03/2020

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Parry, Julian

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	R. SOUZY ET AL: "Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes Based on Fluoropolymers Incorporating Perfluorovinyl Ether Sulfonic Acids and Fluoroalkenes: Synthesis and Characterization", FUEL CELLS, vol. 5, no. 3, 1 août 2005 (2005-08-01), pages 383-397, XP055034116, ISSN: 1615-6846, DOI: 10.1002/fuce.200400071 le document en entier	1,2,4, 12-14,16
X	R. SOUZY ET AL: "Synthesis of functional polymers?Vinylidene fluoride based fluorinated copolymers and terpolymers bearing bromoaromatic side-group", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY, vol. 42, no. 20, 15 octobre 2004 (2004-10-15), pages 5077-5097, XP055601216, US ISSN: 0887-624X, DOI: 10.1002/pola.20324 figure 4	1,2,4
Y	WO 2013/087500 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS IT [IT]) 20 juin 2013 (2013-06-20) cité dans la demande alinéa [0093]	1-23
Y	JUNGWOOK KIM ET AL: "Designing Responsive Buckled Surfaces by Halftone Gel Lithography", SCIENCE, vol. 335, no. 6073, 9 mars 2012 (2012-03-09), pages 1201-1205, XP055599524, US ISSN: 0036-8075, DOI: 10.1126/science.1215309 cité dans la demande figure 1A	1-23

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2019/053074

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2005171123 A	30-06-2005	JP 4506166 B2	21-07-2010
		JP 2005171123 A	30-06-2005
EP 2065409 A1	03-06-2009	EP 2065409 A1	03-06-2009
		JP 5526546 B2	18-06-2014
		JP WO2008038682 A1	28-01-2010
		US 2009186986 A1	23-07-2009
		WO 2008038682 A1	03-04-2008
WO 2013087500 A1	20-06-2013	AU 2012350856 A1	24-07-2014
		CA 2856827 A1	20-06-2013
		CN 103987744 A	13-08-2014
		EP 2791191 A1	22-10-2014
		JP 6196983 B2	13-09-2017
		JP 2015500910 A	08-01-2015
		KR 20140107427 A	04-09-2014
		RU 2014129046 A	10-02-2016
		SG 11201402891X A	28-08-2014
		US 2015005456 A1	01-01-2015
		WO 2013087500 A1	20-06-2013