

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 089 979

21 N° d'enregistrement national : 18 73054

51 Int Cl⁸ : C 08 F 214/22 (2019.01), C 08 F 8/26, C 08 L 27/16,
H 01 L 41/193, C 09 D 127/16, 11/106

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 17.12.18.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.06.20 Bulletin 20/25.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme
— FR, UNIVERSITE DE BORDEAUX Etablissement
public — FR, INSTITUT POLYTECHNIQUE DE BOR-
DEAUX Etablissement public — FR et CENTRE NATIO-
NAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Etablissement public — FR.

72 Inventeur(s) : DOMINGUES DOS SANTOS Fabrice,
KALLITSIS Konstantinos, BROCHON Cyril, SOULES-
TIN Thibaut, CLOUTET Eric et HADZIOANNOU
Georges.

73 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme,
UNIVERSITE DE BORDEAUX Etablissement public,
INSTITUT POLYTECHNIQUE DE BORDEAUX Etablis-
sment public, CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public.

74 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

54 Polymères fluorés électroactifs comprenant des groupements polarisables.

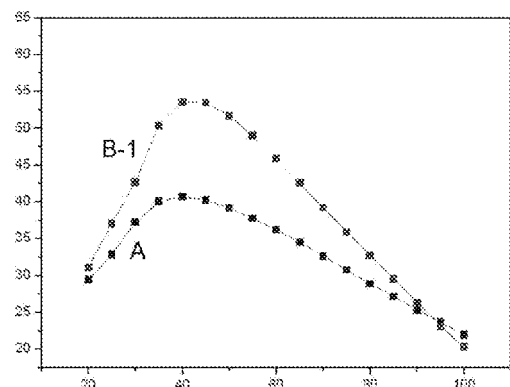
57 La présente invention concerne un copolymère com-
prenant des unités fluorées de formule (I) :

(I) -CX₁X₂-CX₃X₄-
dans laquelle chacun des X₁, X₂, X₃ et X₄ est indépen-
damment choisi parmi H, F et des groupements alkyles
comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnel-
lement partiellement ou complètement fluorés; des unités
de formule (III) :

(III) -CXAXB-CXCZ-
dans laquelle chacun des XA, XB et XC est indépen-
damment choisi parmi H, F et des groupements alkyles
comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnel-
lement partiellement ou complètement fluorés, et Z étant un
groupement polarisable de formule -Y-Ar-R; Y représentant
un atome O, ou un atome S, ou un groupement NH, Ar rep-
résentant un groupement aryle, de préférence un groupe-
ment phényle, et R étant un groupement monodenté ou
bidenté comprenant de 1 à 30 atomes de carbone; et le co-
polymère ayant une enthalpie de fusion supérieure ou égale
à 5 J/g.

La présente invention concerne également un procédé
de préparation de ce copolymère, une composition compren-
ant ce copolymère, ainsi qu'une encre et un film obtenus à
partir dudit copolymère.

Figure pour l'abrégé : Fig. 4.



FR 3 089 979 - A1



Description

Titre de l'invention : Polymères fluorés électroactifs comprenant des groupements polarisables

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne des polymères fluorés électroactifs comprenant des groupements polarisables, un procédé de préparation de ceux-ci, ainsi que des films fabriqués à partir de ceux-ci.

Arrière-plan technique

[0002] Les polymères fluorés électroactifs ou PFEA sont principalement des dérivés du polyfluorure de vinylidène (PVDF). Voir à cet égard l'article *Vinylidene fluoride- and tri-fluoroethylene-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 di-

électriques 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 piézo-électriques, pyroélectriques et ferroélectriques. Ils permettent notamment de convertir l'énergie mécanique ou thermique en énergie électrique ou vice-versa.

[0003] Certains de ces copolymères fluorés comportent également des unités issues d'un autre monomère ayant un substituant chlore, ou brome, ou iode, et notamment le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) ou le chlorofluoroéthylène (CFE). De tels copolymères présentent un ensemble de propriétés utiles, à savoir un caractère relaxeur ferro-électrique (caractérisé par un maximum de constante diélectrique, en fonction de la température, large et dépendant de la fréquence du champ électrique), une constante diélectrique élevée, une polarisation à saturation élevée, une morphologie semi-cristalline.

[0004] Les PFEA possèdent une permittivité diélectrique relativement élevée (supérieure à 10) pour des matériaux polymères. Une permittivité diélectrique élevée permet l'utilisation de ces polymères dans la fabrication de dispositifs pour l'électronique, notamment l'électronique organique et plus particulièrement des transistors à effet de champ ou des dispositifs électro-caloriques. Par exemple, l'utilisation des polymères à permittivité diélectrique élevée permet de réduire la consommation électrique des transistors en réduisant la tension devant être appliquée à la grille (« *gate* » en anglais) nécessaire pour rendre conductrice la couche de semi-conducteur.

[0005] La revue de Ellingford *et al.* dans *Macromol. Rapid Commun.* 2018 (p.1800340) concerne les élastomères diélectriques modifiés. Cette revue présente différentes

stratégies de modification d'élastomères diélectriques par greffage de fonctions polaires le long de la chaîne afin d'améliorer la permittivité diélectrique de ces polymères. Le greffage peut être réalisé par hydrosilylation, par addition d'un thiol sur une double liaison, par chimie « *click* » entre un alcyne et un azoture ou par polymérisation radicalaire par transfert d'atomes.

- [0006] La revue de Wang *et al.* dans *Chem. Rev.* 2018 (p.5690-5754) concerne des matériaux de haute permittivité diélectrique pour des transistors flexibles. Les PFEA font partie de cette catégorie de matériaux.
- [0007] L'article de Li *et al.* dans *Adv. Mater.* 2009 (p.217-221) concerne des nanocomposites de polymères ferroélectriques avec des nanoparticules de TiO₂, présentant une densité d'énergie électrique significativement améliorée, les polymères ferroélectriques étant des copolymères de VDF.
- [0008] L'article de Wang *et al.* dans *J. Pol. Sci. Part B Polym. Phys.* 2011 (p.1421-1429) décrit des nanocomposites de polymères pour le stockage de l'énergie électrique. Selon cet article, les nanocomposites peuvent comprendre des polymères à base de PVDF et des charges céramiques.
- [0009] Le document US 7,402,264 concerne un matériau électroactif comprenant un composite fabriqué à partir d'un polymère avec des fragments polarisables et des nanotubes de carbone incorporés dans le polymère, pour le fonctionnement électromécanique du composite lorsque celui-ci est affecté par un stimulus externe. Le polymère peut être, parmi autres, du PVDF ou un copolymère P(VDF-TrFE).
- [0010] L'article de Zhang *et al.* dans *Nature* 2002 (p.284-287) décrit un matériau d'actionneur composite organique possédant une constante diélectrique élevée. Le matériau composite comprend du P(VDF-TrFE) ainsi que des oligomères de phtalocyanine de cuivre dispersés dans le polymère.
- [0011] Le document US 2016/0145414 concerne un composite comprenant au moins un polymère organique ferroélectrique avec des propriétés de relaxation qui peut être parmi autres du PVDF, et au moins un plastifiant de type phtalate.
- [0012] L'article de Yin *et al.* dans *Eur. Polym. J.* 2016 (p.88-98) décrit des polymères électrostrictifs modifiés avec des plastifiants, présentant des performances électromécaniques améliorées. Ainsi, du P(VDF-TrFE-CTFE) est utilisé comme polymère et du bis(2-éthylhexyl) phtalate est utilisé comme plastifiant.
- [0013] Il existe toujours un besoin de fournir des polymères fluorés électroactifs présentant des propriétés diélectriques améliorées afin d'optimiser les propriétés de ces polymères notamment dans des applications telles que les transistors organiques, dans les dispositifs électro-caloriques et dans les actionneurs.

Résumé de l'invention

- [0014] L'invention concerne en premier lieu un copolymère comprenant :
- des unités fluorées de formule (I) :
- [0015] (I) $-CX_1X_2-CX_3X_4-$
- [0016] 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 complètement fluorés ;
- des unités de formule (III) :
- [0017] (III) $-CX_A X_B-CX_C Z-$
- [0018] dans laquelle chacun des X_A , X_B et X_C est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complètement fluorés, et Z étant un groupement polarisable de formule $-Y-Ar-R$; 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 ;
- [0019] et le copolymère ayant une enthalpie de fusion supérieure ou égale à 5 J/g.
- [0020] Dans certains modes de réalisation, le copolymère a une enthalpie de fusion supérieure ou égale à 6 J/g, de préférence supérieure ou égale à 8 J/g.
- [0021] Dans certains modes de réalisation, les unités de formule (I) sont issues de monomères choisis parmi le fluorure de vinylidène, le trifluoroéthylène, et les combinaisons de ceux-ci.
- [0022] Dans certains modes de réalisation, les unités fluorées de formule (I) comprennent 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.
- [0023] Dans certains modes de réalisation, la proportion molaire d'unités fluorées de formule (I) par rapport à la totalité des unités est de moins de 99 % et de préférence de moins de 95 %.
- [0024] Dans certains modes de réalisation, le copolymère comprend en outre des unités fluorées de formule (II) :
- [0025] (II) $-CX_5 X_6-CX_7 Z'-$
- [0026] dans laquelle chacun des X_5 , X_6 et X_7 est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complètement fluorés, et dans laquelle Z' est choisi parmi Cl, Br, et I.
- [0027] Dans certains modes de réalisation, les unités fluorées de formule (II) sont issues de monomères choisis parmi le chlorotrifluoroéthylène et le chlorofluoroéthylène, notamment le 1-chloro-1-fluoroéthylène.
- [0028] Dans certains modes de réalisation, la proportion molaire totale d'unités de formules

(II) et (III) par rapport à la totalité des unités est au moins de 1 %, et de préférence au moins de 5 %.

[0029] 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.

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] 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 fluorées de formule (I) :

[0033] (I) $-CX_1X_2-CX_3X_4-$

[0034] 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 complètement fluorés ;

- [0035] et des unités fluorées de formule (II) :
- [0036] (II) $-CX_5X_6-CX_7Z'$ -
- [0037] dans laquelle chacun des X_5 , X_6 et X_7 est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complètement fluorés, et dans laquelle Z' est choisi parmi Cl, Br, et I ;
- et la mise en contact du copolymère de départ avec une molécule polarisable de formule $HY-Ar-R$; 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.
- [0038] 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.
- [0039] Dans certains modes de réalisation, le procédé comprend en outre une étape de mise en réaction de la molécule polarisable avec une base, avant la mise en contact du copolymère de départ avec la molécule polarisable, la base étant de préférence le carbonate de potassium.
- [0040] Dans certains modes de réalisation, la mise en contact du copolymère de départ avec la molécule polarisable est effectuée à une température de 20 à 120°C, et de préférence de 30 à 90°C.
- [0041] L'invention concerne également une composition comprenant un premier copolymère tel que décrit ci-dessus et un deuxième copolymère différent du premier copolymère, le deuxième copolymère étant également tel que décrit ci-dessus ou le deuxième copolymère étant dépourvu de groupements polarisables et comprenant :
- des unités fluorées de formule (I) :
- [0042] (I) $-CX_1X_2-CX_3X_4-$
- [0043] 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 complètement fluorés ; et
- des unités fluorées de formule (II) :
- [0044] (II) $-CX_5X_6-CX_7Z'$ -
- [0045] dans laquelle chacun des X_5 , X_6 et X_7 est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complètement fluorés, et dans laquelle Z' est choisi parmi Cl, Br, et I.

- [0046] Dans certains modes de réalisation, les unités fluorées de formule (I) du deuxième copolymère sont issues de monomères choisis parmi le fluorure de vinylidène et/ou le trifluoroéthylène.
- [0047] Dans certains modes de réalisation, le deuxième copolymère comprend à la fois des unités fluorées de formule (I) issues de monomères de fluorure de vinylidène et des unités fluorées de formule (I) issues des 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.
- [0048] Dans certains modes de réalisation, le deuxième copolymère comprend des unités fluorées de formule (II) issues de monomères choisis parmi le chlorotrifluoroéthylène et le chlorofluoroéthylène, notamment le 1-chloro-1-fluoroéthylène.
- [0049] Dans certains modes de réalisation, la composition comprend de 5 à 95 % en poids de premier copolymère et de 5 à 95 % en poids de deuxième copolymère ; de préférence de 30 à 70 % en poids de premier copolymère et de 30 à 70 % en poids de deuxième copolymère ; les teneurs étant exprimées par rapport à la somme du premier copolymère et du deuxième copolymère.
- [0050] L'invention concerne également une encre comprenant le copolymère tel que décrit ci-dessus ou comprenant la composition telle que décrite ci-dessus, qui est une solution ou dispersion du ou des copolymères dans un véhicule liquide.
- [0051] 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 ou de l'encre telle que décrite ci-dessus sur un substrat.
- [0052] L'invention concerne également un film obtenu par le procédé tel que décrit ci-dessus.
- [0053] 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, les dispositifs électro-caloriques et les dispositifs haptiques.
- [0054] La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement des polymères fluorés électroactifs présentant des propriétés diélectriques améliorées afin d'optimiser les propriétés de ces polymères notamment dans des applications telles que les transistors organiques, dans les dispositifs électro-caloriques et dans les actionneurs.
- [0055] Cela est accompli grâce à l'utilisation de copolymères comprenant des motifs porteurs de groupements polarisables. Ces copolymères sont préparés à partir de copolymères porteurs de groupements partants (Cl, Br, I), qui sont remplacés en tout ou

partie par des groupements polarisables. Ce remplacement peut être effectué de manière simple par réaction du copolymère avec une molécule polarisable qui contient un groupement polarisable.

[0056] La présence des groupements polarisables possédant un moment dipolaire élevé permet l'augmentation de la polarisation du polymère, ce qui augmente sa permittivité diélectrique et améliore ainsi ses propriétés diélectriques par rapport au même polymère dépourvu de groupements polarisables. Toutefois, si les groupements polarisables sont présents en proportion trop élevée dans le polymère, la permittivité diélectrique est dégradée, car le polymère est insuffisamment cristallin. Du fait que le copolymère selon l'invention comporte une enthalpie de fusion supérieure ou égale à 5 J/g, celui-ci présente une cristallinité satisfaisante malgré la présence des groupements polarisables.

[0057] Avantagement, un polymère modifié et porteur de groupements polarisables peut être combiné avec un polymère non-modifié, c'est-à-dire un polymère comprenant des unités de formule (I) ou un polymère comprenant des unités de formule (I) et de formule (II) et non des unités de formule (III).

[0058] Encore avantagement, un premier polymère modifié et porteur de groupements polarisables peut être combiné avec un deuxième polymère modifié et porteur de groupements polarisables, différent du premier polymère.

[0059] Ces deux modes de réalisation sont particulièrement avantageux vu qu'ils permettent d'obtenir une composition polymère ayant une permittivité diélectrique élevée et stable sur une plus large gamme de température par rapport à un unique polymère. Cette caractéristique avantageuse est due au fait que différents polymères peuvent présenter des maximums de permittivité diélectrique à des températures différentes.

Brève description des figures

[0060] [fig.1]

représente un graphique montrant les spectres infrarouges en absorbance d'un polymère fluoré avant (ligne brisée) et après modification (ligne pleine) avec la 4-hydroxybenzophénone. Le nombre d'onde en cm^{-1} est renseigné sur l'axe des abscisses.

[0061] [fig.2]

représente un graphique montrant les spectres RMN ^1H de polymères fluorés avant et après modification avec la 4-hydroxybenzophénone. Le déplacement chimique en ppm est renseigné sur l'axe des abscisses.

[0062] [fig.3]

représente un thermogramme d'analyse calorimétrique à balayage des polymères fluorés avant et après modification avec la 4-hydroxybenzophénone. Le flux thermique

(sens exothermique vers le haut) est renseigné sur l'axe des ordonnées et la température (en °C) est renseignée sur l'axe des abscisses.

[0063] [fig.4]

est un graphique montrant l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température à 1 kHz pour des polymères fluorés avant et après modification avec la 4-hydroxybenzophénone. La permittivité diélectrique est renseignée sur l'axe des ordonnées et la température (en °C) est renseignée sur l'axe des abscisses.

[0064] [fig.5]

représente un thermogramme d'analyse calorimétrique à balayage des polymères fluorés avant et après modification avec la 2-hydroxyanthraquinone. Le flux thermique (sens exothermique vers le haut) est renseigné sur l'axe des ordonnées et la température (en °C) est renseignée sur l'axe des abscisses.

[0065] [fig.6]

est un graphique montrant l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température à 1 kHz pour des polymères fluorés avant et après modification avec la 2-hydroxyanthraquinone. La permittivité diélectrique est renseignée sur l'axe des ordonnées et la température (en °C) est renseignée sur l'axe des abscisses.

Description détaillée

[0066] L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

[0067] 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 polarisables ; les polymères fluorés ainsi modifiés sont désignés ci-après polymères PFM.

[0068] Polymère PF

[0069] Selon l'invention, un polymère PF comprend :

- des unités fluorées de formule (I) :

[0070] (I) $-CX_1X_2-CX_3X_4-$

[0071] 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 complètement fluorés ;

- des unités fluorées de formule (II) :

[0072] (II) $-CX_5X_6-CX_7Z'-$

[0073] dans laquelle chacun des X_5 , X_6 et X_7 est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complètement fluorés, et dans laquelle Z' est choisi parmi Cl, Br, et I.

[0074] Les unités fluorées de formule (I) sont issues de monomères de formule $CX_1X_2=CX_3$

X_4 et les unités fluorées de formule (II) sont issues de monomères de formule $CX_5X_6=CX_7Z'$.

- [0075] Les unités fluorées de formule (I) comportent au moins un atome de fluor.
- [0076] Les unités fluorées de formule (I) comportent 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.
- [0077] 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.
- [0078] Dans certains modes de réalisation, chaque groupement X_1, X_2, X_3, X_4 représente indépendamment un atome H ou F.
- [0079] De manière particulièrement préférée, les unités fluorées de formule (I) sont issues d'un monomère fluoré 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 perfluoroalkylvinyléthers et notamment ceux de formule générale $R_f-O-CF-CF_2$, R_f étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4 (des exemples préférés étant le perfluoropropylvinyléther ou PPVE et le perfluorométhylvinyléther ou PMVE).
- [0080] Les monomères fluorés comprenant des unités fluorées de formule (I) les plus préférés sont le fluorure de vinylidène (VDF) et le trifluoroéthylène (TrFE).
- [0081] Les unités fluorées de formule (II) comportent au moins un atome de fluor.
- [0082] Les unités fluorées de formule (II) comportent 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.
- [0083] Dans certains modes de réalisation, chaque groupement X_5, X_6, X_7 représente indépendamment un atome H, F ou un groupement alkyle en C1-C3 comportant éventuellement un ou plusieurs substituants fluor ; de préférence, un atome H ou F ou un groupement alkyle en C1-C2 comportant éventuellement un ou plusieurs substituants fluor ; et de préférence encore, un atome H ou F ou un groupement méthyle comportant éventuellement un ou plusieurs substituants fluor, et Z' peut être choisi parmi Cl, I et Br.
- [0084] Dans certains modes de réalisation, chaque groupement X_5, X_6, X_7 représente indépendamment un atome H, F ou un groupement méthyle comportant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis parmi H et F, et Z' peut être choisi parmi Cl, I et Br.

- [0085] Dans certains modes de réalisation, chaque groupement X_5 , X_6 , X_7 représente indépendamment un atome H ou F, et Z' peut être choisi parmi Cl, I et Br.
- [0086] De manière particulièrement préférée, les unités fluorées de formule (II) sont issues d'un monomère fluoré choisi parmi le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène et le chlorotrifluoropropène. Le chlorofluoroéthylène peut désigner soit le 1-chloro-1-fluoroéthylène, soit le 1-chloro-2-fluoroéthylène. L'isomère 1-chloro-1-fluoroéthylène est préféré. Le chlorotrifluoropropène est de préférence le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène ou le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.
- [0087] Les monomères fluorés comprenant des unités fluorées de formule (II) les plus préférés sont le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) et le chlorofluoroéthylène, notamment le 1-chloro-1-fluoroéthylène (CFE).
- [0088] Dans certains modes de réalisation, le polymère PF consiste en des unités fluorées de formule (I) et des unités fluorées de formule (II).
- [0089] Dans certaines variations préférées, le polymère PF est un copolymère P(VDF-CTFE).
- [0090] Dans certaines variations préférées, le polymère PF est un copolymère P(TrFE-CTFE).
- [0091] Dans encore d'autres variations, des unités fluorées de formule (I) issues de plusieurs monomères fluorés différents peuvent être présentes dans le polymère PF.
- [0092] Il est préféré que le polymère PF comprenne des unités issues à la fois du VDF, du TrFE et du CTFE.
- [0093] Dans certaines variations préférées, le polymère PF est un terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE).
- [0094] Alternativement, le polymère PF peut comprendre des unités issues à la fois du VDF, du TrFE et du CFE.
- [0095] Dans certaines variations, le polymère PF peut être un terpolymère P(VDF-TrFE-CFE).
- [0096] Dans encore d'autres variations, des unités fluorées de formule (II) issues de plusieurs monomères fluorés différents peuvent être présentes dans le polymère PF.
- [0097] Dans encore d'autres variations, des unités issues d'un ou plusieurs monomères supplémentaires en plus de ceux mentionnés ci-dessus peuvent être présentes dans le polymère PF.
- [0098] 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.

- [0099] La proportion d'unités fluorées de formule (I) dans le polymère PF (par rapport à la totalité des unités) peut être de moins de 99 mol.%, et de préférence de moins de 95 mol.%.
- [0100] La proportion d'unités fluorées de formule (I) dans le polymère PF (par rapport à la totalité des unités) peut varier par exemple de 1 à 2 mol.% ; ou de 2 à 3 mol.% ; ou de 3 à 4 mol.% ; ou de 4 à 5 mol.% ; ou de 5 à 6 mol.% ; ou de 6 à 7 mol.% ; ou de 7 à 8 mol.% ; ou de 8 à 9 mol.% ; ou de 9 à 10 mol.% ; ou de 10 à 12 mol.% ; ou de 12 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 40 mol.% ; ou de 40 à 50 mol.% ; ou de 50 à 60 mol.% ; ou de 60 à 70 mol.% ; ou de 70 à 80 mol.% ; ou de 80 à 90 mol.% ; ou de 90 à 95 mol.% ; ou de 95 à 99 mol.%.
- [0101] La proportion d'unités fluorées de formule (II) dans le polymère PF (par rapport à la totalité des unités) peut être au moins de 1 mol.%, et de préférence au moins de 5 mol.%.
- [0102] La proportion d'unités fluorées de formule (II) dans le polymère PF (par rapport à la totalité des unités) peut varier par exemple de 1 à 2 mol.% ; ou de 2 à 3 mol.% ; ou de 3 à 4 mol.% ; ou de 4 à 5 mol.% ; ou de 5 à 6 mol.% ; ou de 6 à 7 mol.% ; ou de 7 à 8 mol.% ; ou de 8 à 9 mol.% ; ou de 9 à 10 mol.% ; ou de 10 à 12 mol.% ; ou de 12 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 40 mol.% ; ou de 40 à 50 mol.% ; ou de 50 à 60 mol.% ; ou de 60 à 70 mol.% ; ou de 70 à 80 mol.% ; ou de 80 à 90 mol.% ; ou de 90 à 95 mol.% ; ou de 95 à 99 mol.% ; ou de 99 à 99,5 mol.%.
- [0103] 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, fluor et chlore ou brome ou iode, 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.
- [0104] On peut également mettre en œuvre les techniques de RMN multi-noyaux, notamment proton (^1H) 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

molaires VDF /TrFE.

- [0105] 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.
- [0106] Il est enfin possible de combiner l'analyse élémentaire, par exemple pour les hétéroatomes comme le chlore ou le brome ou l'iode, et l'analyse RMN. C'est ainsi que la teneur en unités issues du CTFE par exemple peut être déterminée par une mesure de la teneur en chlore par analyse élémentaire.
- [0107] 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.
- [0108] Le polymère PF est de préférence statistique et linéaire.
- [0109] Il est avantageusement thermoplastique et peu ou pas élastomérique (par opposition à un fluoroélastomère).
- [0110] 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.
- [0111] Le polymère PF est un polymère électroactif.
- [0112] 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.
- [0113] 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.
- [0114] Fabrication d'un polymère PF
- [0115] Bien que le polymère PF puisse être produit en utilisant tout procédé connu, tel que la polymérisation en émulsion, la polymérisation en suspension et la polymérisation en solution, il peut être préférable d'utiliser le procédé décrit dans le document WO 2010/116105. Ce procédé permet d'obtenir des polymères de poids moléculaire élevé

et de structuration adaptée.

[0116] En bref, le procédé préféré comprend les étapes suivantes :

- le chargement d'un mélange initial contenant seulement le(s) monomère(s) fluoré(s) donnant les unités de formule (I) (sans le(s) monomère(s) fluoré(s) donnant les unités de formule (II)) dans un autoclave agité contenant de l'eau ;
- le chauffage de l'autoclave à une température prédéterminée, proche de la température de polymérisation ;
- l'injection d'un amorceur de polymérisation radicalaire mélangé avec de l'eau dans l'autoclave, afin d'atteindre une pression dans l'autoclave qui est de préférence d'au moins 80 bars, de sorte à former une suspension des monomères fluorés donnant les unités de formule (I) dans de l'eau ;
- l'injection d'un second mélange de monomère(s) fluoré(s) donnant les unités de formule (I) et de monomère(s) fluoré(s) donnant les unités de formule (II) (et éventuellement de monomères supplémentaires, s'il y en a) dans l'autoclave ;
- dès que la réaction de polymérisation démarre, l'injection continue dudit second mélange dans le réacteur autoclave, afin de maintenir la pression à un niveau essentiellement constant de préférence d'au moins 80 bars.

[0117] L'amorceur de polymérisation radicalaire peut être notamment un peroxyde organique de type peroxydicarbonate. Il est généralement utilisé en une quantité de 0,1 à 10 g par kilogramme du chargement total de monomères. De préférence, la quantité utilisée est de 0,5 à 5 g/kg.

[0118] Le mélange initial comprend avantageusement uniquement du(des) monomère(s) fluoré(s) donnant les unités de formule (I) en une proportion égale à celle du polymère final souhaité.

[0119] Le second mélange a avantageusement une composition qui est ajustée de manière à ce que la composition totale de monomères introduite dans l'autoclave, y compris le mélange initial et le second mélange, soit égale ou approximativement égale à la composition du polymère final souhaité.

[0120] Le rapport en poids entre le second mélange et le mélange initial est de préférence de 0,5 à 2, de manière davantage préférée de 0,8 à 1,6.

[0121] La mise en œuvre de ce procédé avec un mélange initial et un second mélange rend le procédé indépendant de la phase d'amorçage de la réaction, qui est souvent imprévisible. Les polymères ainsi obtenus sont sous la forme d'une poudre, sans croûte ou peau.

[0122] La pression dans le réacteur autoclave est de préférence de 80 à 110 bars, et la température est maintenue à un niveau de préférence de 40°C à 60°C.

[0123] Le second mélange peut être injecté en continu dans l'autoclave. Il peut être

comprimé avant d'être injecté dans l'autoclave, par exemple en utilisant un compresseur ou deux compresseurs successifs, généralement à une pression supérieure à la pression dans l'autoclave.

[0124] Après synthèse, le polymère peut être lavé et séché.

[0125] La masse molaire moyenne en poids M_w du polymère est de préférence d'au moins 100000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, de préférence d'au moins 200000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de manière davantage préférée d'au moins 300000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou d'au moins 400000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. 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.

[0126] 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 .

[0127] Polymère PFM

[0128] Le polymère PFM peut être fabriqué à partir d'un polymère PF par réaction avec une molécule polarisable de formule HY-Ar-R, selon la réaction de Williamson, de sorte à intégrer dans la chaîne polymère des groupements polarisables 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.

[0129] Ainsi, la molécule polarisable réagit en remplaçant les groupements partants (Cl, Br, I), en totalité ou de préférence en partie seulement.

[0130] On obtient ainsi un polymère comprenant des unités de formule (III) :

[0131] (III) $-\text{CX}_A\text{X}_B-\text{CX}_C\text{Z}-$

[0132] dans laquelle chacun des X_A , X_B et X_C est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complètement fluorés, et Z étant un groupement polarisable de formule -Y-Ar-R.

[0133] Ce polymère comprend en outre de préférence des unités fluorées de formule (I) et de formule (II) comme décrit ci-dessus.

[0134] Par « *groupement monodenté* » on entend un groupement qui se lie au groupement Ar via un seul atome de ce groupement R.

[0135] 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.

[0136] 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.

- [0137] 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.
- [0138] 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.
- [0139] 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.
- [0140] Dans certains modes de réalisation, le groupement Ar a pour uniquement 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 chaîne 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.
- [0141] 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 phtaloylé.

[0142] De préférence Y est un atome d'oxygène.

[0143] Ainsi, les molécules polarisables peuvent par exemple être choisies parmi la 3-hydroxybenzophénone, la 4-hydroxybenzophénone la 1-hydroxyanthraquinone, la 2-hydroxyanthraquinone, la 3-hydroxyacétophénone, 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.

[0144] Les molécules polarisables 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.

[0145] Alternativement Y peut être un groupement NH.

[0146] Ainsi, les molécules polarisables 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.

[0147] Alternativement Y peut être un atome de soufre.

[0148] Ainsi, les molécules polarisables 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.

- [0149] La conversion du polymère PF en polymère PFM peut être effectuée en mettant en contact le polymère PF et la molécule polarisable dans un solvant dans lequel le polymère PF est dissout.
- [0150] 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.
- [0151] La molécule polarisable peut être mise en réaction avec une base avant la mise en contact du polymère PF avec la molécule polarisable dans le solvant, afin de déprotoner la molécule polarisable et former un anion polarisable de formule $^-Y-Ar-R$, dans laquelle Y, Ar et R sont tels que définis ci-dessus.
- [0152] La base utilisée pour la déprotonation de la molécule polarisable peut posséder un pKa de 9 à 12,5 et de préférence de 10 à 12.
- [0153] La base utilisée pour la déprotonation de la molécule polarisable 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.
- [0154] 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 polarisable.
- [0155] La mise en réaction de la molécule polarisable avec la base peut être effectuée dans un solvant, tel que mentionné ci-dessus.
- [0156] Le solvant utilisé pour la mise en réaction de la molécule polarisable avec la base peut être le même ou différent du solvant utilisé pour la mise en contact du polymère PF avec la molécule polarisable. De préférence, le solvant utilisé pour la mise en réaction de la molécule polarisable avec la base est le même avec celui utilisé pour la mise en contact du polymère PF avec la molécule polarisable.
- [0157] La mise en réaction de la molécule polarisable avec la base peut être effectuée à une température de 20 à 80°C, de préférence encore de 30 à 70°C.
- [0158] La durée de la mise en réaction de la molécule polarisable 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.

- [0159] Dans certains modes de réalisation, l'étape de mise en réaction de la molécule polarisable avec la base peut être suivie par une étape d'élimination de la base qui se trouve en excès.
- [0160] 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.
- [0161] La quantité de molécules polarisables introduite dans le milieu réactionnel peut être ajustée en fonction du degré de remplacement des groupements polarisables dans le polymère qui est souhaité. Ainsi, cette quantité peut être de 0,1 à 0,2 équivalents molaires (de groupements polarisables introduits dans le milieu réactionnel, par rapport aux groupements partants Cl, Br, I 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.
- [0162] La réaction du polymère PF avec la molécule polarisable est de préférence effectuée sous agitation.
- [0163] La réaction du polymère PF avec la molécule polarisable 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 80°C.
- [0164] La durée de la réaction du polymère PF avec la molécule polarisable peut être par exemple de 15 minutes à 96 heures, de préférence de 1 heure à 84 heures, de préférence encore de 2 à 72 heures.
- [0165] 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.
- [0166] 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} .
- [0167] Dans certains modes de réalisation, la totalité des groupements partants Cl, Br, I du polymère PF de départ peuvent être remplacés par des groupements polarisables dans le polymère PFM.
- [0168] Alternativement et préférentiellement, les groupements partants Cl, Br, I du polymère PF de départ ne sont remplacés que partiellement par des groupements polarisables dans le polymère PFM.
- [0169] Ainsi, la proportion molaire de groupements partants (par exemple de groupements

Cl, dans le cas de l'utilisation de CTFE ou de CFE) remplacés par des groupements polarisables peut être de 0,2 à 5 mol.% ; ou de 5 à 10 mol.% ; ou de 10 à 20 mol.% ; ou de 20 à 30 mol.% ; ou de 30 à 40 mol.% ; ou de 40 à 50 mol.% ; ou de 50 à 60 mol.% ; ou de 60 à 70 mol.% ; ou de 70 à 80 mol.% ; ou de 80 à 90 mol.% ; ou de 90 à 95 mol.% ; ou de plus de 95 mol.%.

- [0170] Ainsi, dans le polymère PFM, la proportion d'unités structurales résiduelles comportant un groupement partant (Cl ou Br ou I) (par rapport à la totalité des unités structurales du polymère) peut être par exemple de 0,1 à 0,5 mol.% ; ou de 0,5 à 1 mol.% ; ou de 1 à 2 mol.% ; ou de 2 à 3 mol.% ; ou de 3 à 4 mol.% ; ou de 4 à 5 mol.% ; ou de 5 à 6 mol.% ; ou de 6 à 7 mol.% ; ou de 7 à 8 mol.% ; ou de 8 à 9 mol.% ; ou de 9 à 10 mol.% ; ou de 10 à 12 mol.% ; ou de 12 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 40 mol.% ; ou de 40 à 50 mol.%. Des gammes de 1 à 15 mol.%, et de préférence de 2 à 10 mol.%, sont particulièrement préférées.
- [0171] Alternativement, dans le polymère PFM, toutes les unités structurales comportant un groupement partant (Cl ou Br ou I) sont modifiées.
- [0172] Ainsi encore, dans le polymère PFM, la proportion d'unités structurales comportant un groupement polarisable (par rapport à la totalité des unités structurales du polymère) peut être par exemple de 0,1 à 0,5 mol.% ; ou de 0,5 à 1 mol.% ; ou de 1 à 2 mol.% ; ou de 2 à 3 mol.% ; ou de 3 à 4 mol.% ; ou de 4 à 5 mol.% ; ou de 5 à 6 mol.% ; ou de 6 à 7 mol.% ; ou de 7 à 8 mol.% ; ou de 8 à 9 mol.% ; ou de 9 à 10 mol.% ; ou de 10 à 12 mol.% ; ou de 12 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 40 mol.% ; ou de 40 à 50 mol.%. Des gammes de 0,2 à 15 mol.%, et de préférence de 0,5 à 10 mol.%, sont particulièrement préférées.
- [0173] Le polymère PFM est un polymère semi-cristallin.
- [0174] Le polymère PFM est caractérisé par une enthalpie de fusion supérieure ou égale à 5 J/g, de préférence supérieure ou égale à 6 J/g, et encore de préférence supérieure ou égale à 8 J/g.
- [0175] Ainsi, le polymère PFM peut avoir une enthalpie de fusion de 5 à 7 J/g ; ou de 7 à 9 J/g ; ou de 9 à 12 J/g ; ou de 12 à 15 J/g ; ou de 15 à 20 J/g ; ou de 20 à 25 J/g ; ou de 25 à 30 J/g. L'enthalpie de fusion peut être déterminée par calorimétrie différentielle à balayage selon la norme ASTM D3418.
- [0176] Le polymère PFM peut être caractérisé par une permittivité diélectrique supérieure ou égale à 20, de préférence supérieure ou égale à 30, et encore de préférence supérieure ou égale à 40. La permittivité diélectrique du polymère modifié peut être par exemple de 20 à 25 ; ou de 25 à 30 ; ou de 30 à 35 ; ou de 35 à 40 ; ou de 40 à 45 ; ou de 45 à 50 ; ou de 50 à 55 ; ou de 55 à 60 ; ou de 60 à 65 ; ou de 65 à 70 ; ou de 70 à

75 ; ou de 75 à 80 ; ou de 80 à 85 ; ou de 85 à 90 ; ou de 90 à 95 ; ou de 95 à 100 ; ou de 100 à 110 ; ou de 110 à 120 ; ou de 120 à 130 ; ou de 130 à 140 ; ou de 140 à 150 à 1 kHz et à 25°C.

[0177] La mesure de la constante diélectrique peut être effectuée en utilisant un impédancemètre capable de mesurer la capacité du matériau, en respectant les recommandations de la norme ASTM D150. La constante diélectrique est obtenue selon l'équation :

[Math.1]

$$\epsilon_r = \frac{t \cdot C}{A \cdot \epsilon_0} ;$$

[0178] où t est l'épaisseur du film ; A est l'aire de la partie du film analysée définie par la superposition de deux électrodes ; ϵ_0 , la permittivité du vide ; et C, la capacité du matériau. Ledit matériau est disposé entre deux électrodes conductrices.

[0179] Préparation d'un film

[0180] 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.

[0181] Si on utilise seulement un ou plusieurs polymères PFM, il est préférable que le remplacement des groupements partants par les groupements polarisables ne soit que partiel. Si on utilise au moins un polymère PF en association avec au moins un polymère PFM, tout ou une partie seulement des groupements partants du polymère PFM peuvent avoir été remplacés par des groupements polarisables.

[0182] En particulier, on peut associer un polymère PF à un polymère PFM obtenu à partir du polymère PF en question. On peut également associer un polymère PF à un polymère PFM obtenu à partir d'un polymère PF différent à celui associé au polymère PFM.

[0183] Selon un mode de réalisation préféré, le film selon l'invention est préparé à partir de polymères (PFM et/ou PF) ayant des températures de Curie différentes de sorte à obtenir un mélange de polymères ayant une permittivité diélectrique stable pour une large gamme de température.

[0184] 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 %.

[0185] Les polymères PFM (ou PFM et PF) peuvent également être associés à un ou plusieurs autres polymères, notamment des polymères fluorés, tels qu'en particulier un copolymère P(VDF-TrFE).

- [0186] Le substrat peut être notamment une surface de verre, ou de silicium, ou de matériau polymère, ou de métal.
- [0187] 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.
- [0188] 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.
- [0189] 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 %.
- [0190] 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.
- [0191] 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.
- [0192] Le véhicule liquide est évaporé après le dépôt.
- [0193] 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 500 nm à 50 μm .
- [0194] Dans certains modes de réalisation, le film de polymère fluoré selon l'invention, peut conserver ses propriétés de relaxeur ferroélectrique. Ainsi, ce film peut être caractérisé par un champ coercitif inférieur à 20 MV/m.
- [0195] Le film de polymère fluoré peut également être caractérisé par une polarisation rémanente inférieure à 30 mC/m², de préférence inférieure à 20 mC/m² et de préférence inférieure à 15 mC/m².

- [0196] Le film de polymère fluoré peut également être caractérisé par une polarisation spontanée supérieure à 30 mC/m², de préférence supérieure à 40 mC/m² et de préférence supérieure à 50 mC/m² ; mesurées à un champ électrique de 150 MV/m et à 25°C.
- [0197] 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.
- [0198] Fabrication d'un dispositif électronique
- [0199] Le film selon l'invention peut être utilisé en tant que couche dans un dispositif électronique.
- [0200] 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.
- [0201] 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.
- [0202] 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.
- [0203] 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.
- [0204] Selon une variante préférée, le film selon l'invention peut être utilisé en tant que couche diélectrique dans un transistor organique ou couche active dans un dispositif électro-calorique.
- [0205] Selon une autre variante, 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.
- [0206] 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.

Exemples

- [0207] L'exemple suivant illustre l'invention sans la limiter.
- [0208] Dans un premier schlenk, 0,6 g de terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) de composition molaire 61,7/28,3/10 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 ou de la 2-hydroxyanthraquinone, du carbonate de potassium et 15 mL d'acétone ont été agités sous atmosphère inerte pendant 1 h à 50°C. Après refroidissement 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 une température entre 50 et 80°C pendant une durée de 4 heures à 3 jours. La solution a ensuite été refroidie et précipitée deux fois dans l'eau acidifiée 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.
- [0209] Des différents polymères modifiés ont été préparés et les résultats sont présentés dans le Tableau ci-dessous.

[Tableaux1]

Nom de l'échantillon	PF	Temps de réaction	Température de réaction (°C)	Molécule polarisable	Nombre d'équivalents de molécule polarisable	Degré de remplacement d'unités monomères (%)	Enthalpie de fusion (J/g)	k à 25 °C et à 1 kHz
A	P(VDF-TrFE-C TFE)61, 7/28,3/10	-	-	-	-	0	14	33
B-1	P(VDF-TrFE-C TFE)61, 7/28,3/10	4 h	50	4-hydroxybenzophénone	0,3	0,4	8	43
B-2	P(VDF-TrFE-C TFE)61, 7/28,3/10	4 h	50	4-hydroxybenzophénone	0,5	1	5	38
B-3	P(VDF-TrFE-C TFE)61, 7/28,3/10	3 j	50	4-hydroxybenzophénone	0,5	6,5	0	12
C-1	P(VDF-TrFE-C TFE)61, 7/28,3/10	3 j	80	2-hydroxyanthraquinone	0,1	0,6	10	50
C-2	P(VDF-TrFE-C TFE)61,	3 j	80	2-hydroxyanthraquinone	0,3	2,3	3	19

	7/28,3/1 0							
C-3	P(VDF-TrFE)61, 7/28,3/1 0	1 j	80	2-hydroxyanthraquinone	0,5	6,0	0	15
C-4	P(VDF-TrFE)61, 7/28,3/1 0	3 j	80	2-hydroxyanthraquinone	0,5	12,3	0	8

[0210] Le nombre d'équivalents de molécules polarisables est calculé à partir du nombre total d'unités monomères.

[0211] Le degré de remplacement d'unités monomères correspond au pourcentage correspondant au nombre d'unités monomères porteuses de groupements polarisables sur la totalité des unités monomères du polymère. Le degré de remplacement est calculé à partir de l'intégration des différents signaux du spectre RMN ¹H. Les signaux entre 7 et 8 ppm correspondent aux protons du noyau aromatique après la modification du polymère ; ceux entre 5 et 6 ppm correspondent aux protons des unités TrFE.

[0212] Le degré de remplacement d'unités monomères est défini par la formule suivante :

[0213] [Math.2]

$$\frac{\int_{7 \text{ ppm}}^{8 \text{ ppm}} \text{Protons des noyaux aromatiques}}{\int_{5 \text{ ppm}}^{6 \text{ ppm}} \text{CHF du TrFE} + \frac{1}{2} \int_{2.2 \text{ ppm}}^{3.7 \text{ ppm}} \text{CH}_2 \text{ du VDF} + 2 \int_{6 \text{ ppm}}^{6.7 \text{ ppm}} \text{CH de doubles liaisons}} \text{ Nombre de protons Ar par molécule}$$

[0214] On constate que pour un terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE), un remplacement partiel par des groupements polarisables combiné à une enthalpie de fusion suffisante permet d'obtenir une augmentation de la permittivité diélectrique par rapport au polymère non-modifié. Cependant, une augmentation supplémentaire du degré de remplacement par des groupements polarisables a comme résultat une baisse de la permittivité diélectrique.

[0215] Le spectre infrarouge du polymère B-3 a été mesuré (ligne pleine) et comparé à celui du polymère A avant la modification (ligne brisée).

[0216] Les résultats sont visibles dans le graphe de la **figure 1**. Après la modification du polymère A, on observe l'apparition des bandes caractéristiques de la benzophénone entre 1500 et 1700 cm⁻¹.

[0217] Les spectres RMN liquide ¹H des polymères A, B-1, B-2 et B-3 ont également été

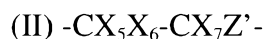
mesurés.

- [0218] Les résultats sont visibles dans le graphe de la **figure 2**. Après la modification du polymère A, on observe l'apparition des signaux caractéristiques entre 7 et 8 ppm correspondant aux protons du noyau aromatique après la modification du polymère (polymères B-1, B-2 et B-3 par rapport au polymère non-modifié A). L'absence des signaux entre 8 et 10 ppm correspondant au proton de la fonction phénole du groupement polarisable confirme le greffage du groupement sur le polymère.
- [0219] La **figure 3** est un thermogramme d'analyse calorimétrique à balayage, de la deuxième montée en température entre -25 et 200°C à 10°C/min du polymère non-modifié A et des polymères modifiés B-1, B-2 et B-3. On observe une diminution de l'enthalpie de fusion et de la température de fusion lorsque le degré de remplacement augmente. Cela indique une diminution du taux de cristallinité quand le degré de remplacement augmente, dû à l'encombrement stérique des groupements polarisables qui empêchent la cristallisation.
- [0220] L'évolution de la permittivité diélectrique du polymère non-modifié A et du polymère modifié B-1 en fonction de la température à 1 kHz est présentée dans la **figure 4**. Une forte augmentation de la permittivité diélectrique est observée pour un degré de remplacement de 0,4 (polymère B-1) par rapport au polymère non-modifié A.
- [0221] La **figure 5** est un thermogramme d'analyse calorimétrique à balayage, de la deuxième montée en température entre -25 et 200°C à 10°C/min du polymère non-modifié A et des polymères modifiés C-1, C-2, C-3 et C-4. On observe une diminution de l'enthalpie de fusion et de la température de fusion lorsque le degré de remplacement augmente. Cela indique une diminution du taux de cristallinité quand le degré de remplacement augmente, due à l'encombrement stérique des groupements polarisables qui empêchent la cristallisation.
- [0222] L'évolution de la permittivité diélectrique du polymère non-modifié A et des polymères modifiés C-1 à C-4 en fonction de la température à 1 kHz est présentée dans la **figure 6**. Une forte augmentation de la permittivité diélectrique est observée pour un degré de remplacement de 0,6 (polymère C-1) par rapport au polymère non-modifié A. En revanche, une diminution de la permittivité diélectrique est observée pour des degrés de remplacement supérieurs (polymères C-2, C-3 et C-4). Cette diminution pourrait être liée à une perte de cristallinité.

Revendications

- [Revendication 1] Copolymère comprenant
 – des unités fluorées 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 complètement fluorés ;
 – des unités de formule (III) :
 (III) $-CX_A X_B -CX_C Z-$
 dans laquelle chacun des X_A , X_B et X_C est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complètement fluorés, et Z étant un groupement polarisable de formule $-Y-Ar-R$; 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 ;
 et le copolymère ayant une enthalpie de fusion supérieure ou égale à 5 J/g.
- [Revendication 2] Copolymère selon la revendication 1, ayant une enthalpie de fusion supérieure ou égale à 6 J/g, de préférence supérieure ou égale à 8 J/g.
- [Revendication 3] Copolymère selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel les unités de formule (I) sont issues de monomères choisis parmi le fluorure de vinylidène, le trifluoroéthylène, et les combinaisons de ceux-ci.
- [Revendication 4] Copolymère selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel les unités fluorées de formule (I) comprennent 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.
- [Revendication 5] Copolymère selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la proportion molaire d'unités fluorées de formule (I) par rapport à la totalité des unités est de moins de 99 % et de préférence de moins de 95 %.
- [Revendication 6] Copolymère selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant en outre

des unités fluorées de formule (II) :



dans laquelle chacun des X_5 , X_6 et X_7 est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complètement fluorés, et dans laquelle Z' est choisi parmi Cl, Br, et I.

- [Revendication 7] Copolymère selon la revendication 6, dans lequel les unités fluorées de formule (II) sont issues de monomères choisis parmi le chlorotrifluoroéthylène et le chlorofluoroéthylène, notamment le 1-chloro-1-fluoroéthylène.
- [Revendication 8] Copolymère selon l'une des revendications 6 ou 7, dans lequel la proportion molaire totale d'unités de formules (II) et (III) par rapport à la totalité des unités est au moins de 1 %, et de préférence au moins de 5 %.
- [Revendication 9] Copolymère selon l'une des revendications 1 à 8, 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.
- [Revendication 10] Copolymère selon l'une des revendications 1 à 9, 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.
- [Revendication 11] Copolymère selon la revendication 10, 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.

[Revendication 12] Procédé de préparation d'un copolymère selon l'une des revendications 1 à 11, comprenant :

- la fourniture d'un copolymère de départ comprenant des unités fluorées 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 complètement fluorés ;
- et des unités fluorées de formule (II) :
(II) $-CX_5X_6-CX_7Z'-$
dans laquelle chacun des X_5 , X_6 et X_7 est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complètement fluorés, et dans laquelle Z' est choisi parmi Cl, Br, et I ;
- et la mise en contact du copolymère de départ avec une molécule polarisable de formule $HY-Ar-R$; 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.

[Revendication 13] Procédé selon la revendication 12, 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.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13, comprenant en outre une étape de mise en réaction de la molécule polarisable avec une base, avant la mise en contact du copolymère de départ avec la molécule polarisable, la base étant de préférence le carbonate de potassium.
- [Revendication 15] Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, dans lequel la mise en contact du copolymère de départ avec la molécule polarisable est effectuée à une température de 20 à 120°C, et de préférence de 30 à 90°C.
- [Revendication 16] Composition comprenant un premier copolymère selon l'une des revendications 1 à 11 et un deuxième copolymère différent du premier copolymère, le deuxième copolymère étant également selon l'une des revendications 1 à 11 ou le deuxième copolymère étant dépourvu de groupements polarisables et comprenant :
- des unités fluorées 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 complètement fluorés ; et
- des unités fluorées de formule (II) :
- (II) $-CX_5X_6-CX_7Z'-$
 dans laquelle chacun des X_5 , X_6 et X_7 est indépendamment choisi parmi H, F et des groupements alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone qui sont optionnellement partiellement ou complètement fluorés, et dans laquelle Z' est choisi parmi Cl, Br, et I.
- [Revendication 17] Composition selon la revendication 16, dans laquelle les unités fluorées de formule (I) du deuxième copolymère sont issues de monomères choisis parmi le fluorure de vinylidène et/ou le trifluoroéthylène.
- [Revendication 18] Composition selon la revendication 16 ou 17, dans laquelle le deuxième copolymère comprend à la fois des unités fluorées de formule (I) issues de monomères de fluorure de vinylidène et des unités fluorées de formule (I) issues des 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.
- [Revendication 19] Composition selon l'une des revendications 16 à 18, dans laquelle le

deuxième copolymère comprend des unités fluorées de formule (II) issues de monomères choisis parmi le chlorotrifluoroéthylène et le chlorofluoroéthylène, notamment le 1-chloro-1-fluoroéthylène.

[Revendication 20] Composition selon l'une des revendications 16 à 19, comprenant de 5 à 95 % en poids de premier copolymère et de 5 à 95 % en poids de deuxième copolymère ; de préférence de 30 à 70 % en poids de premier copolymère et de 30 à 70 % en poids de deuxième copolymère ; les teneurs étant exprimées par rapport à la somme du premier copolymère et du deuxième copolymère.

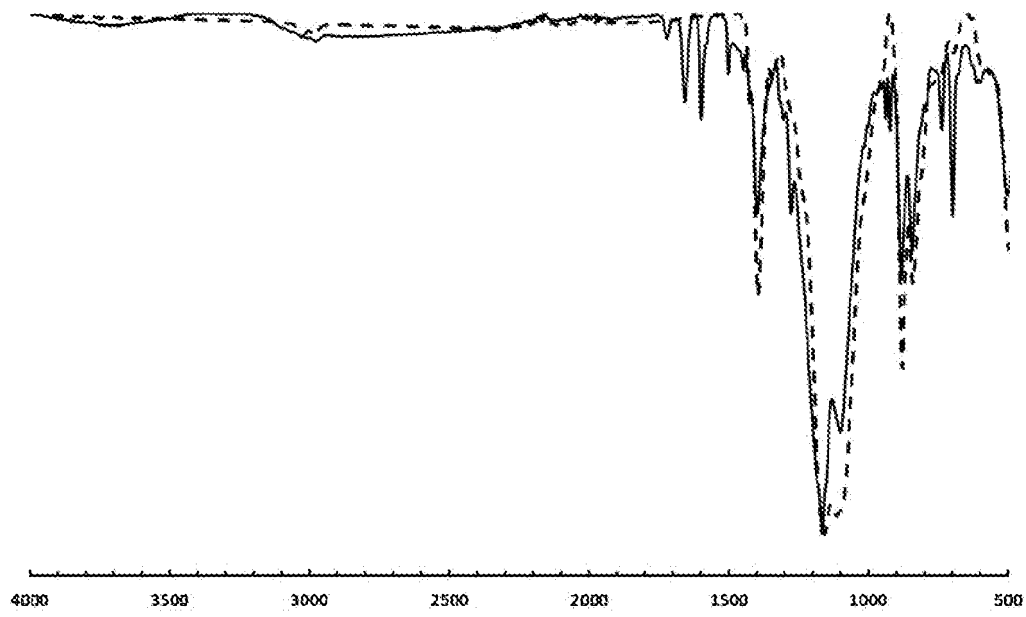
[Revendication 21] Encre comprenant le copolymère selon l'une des revendications 1 à 11 ou comprenant la composition selon l'une des revendications 16 à 20, qui est une solution ou dispersion du ou des copolymères dans un véhicule liquide.

[Revendication 22] Procédé de fabrication d'un film, comprenant le dépôt d'un copolymère selon l'une des revendications 1 à 11 ou d'une composition selon l'une des revendications 16 à 20 ou de l'encre selon la revendication 21 sur un substrat.

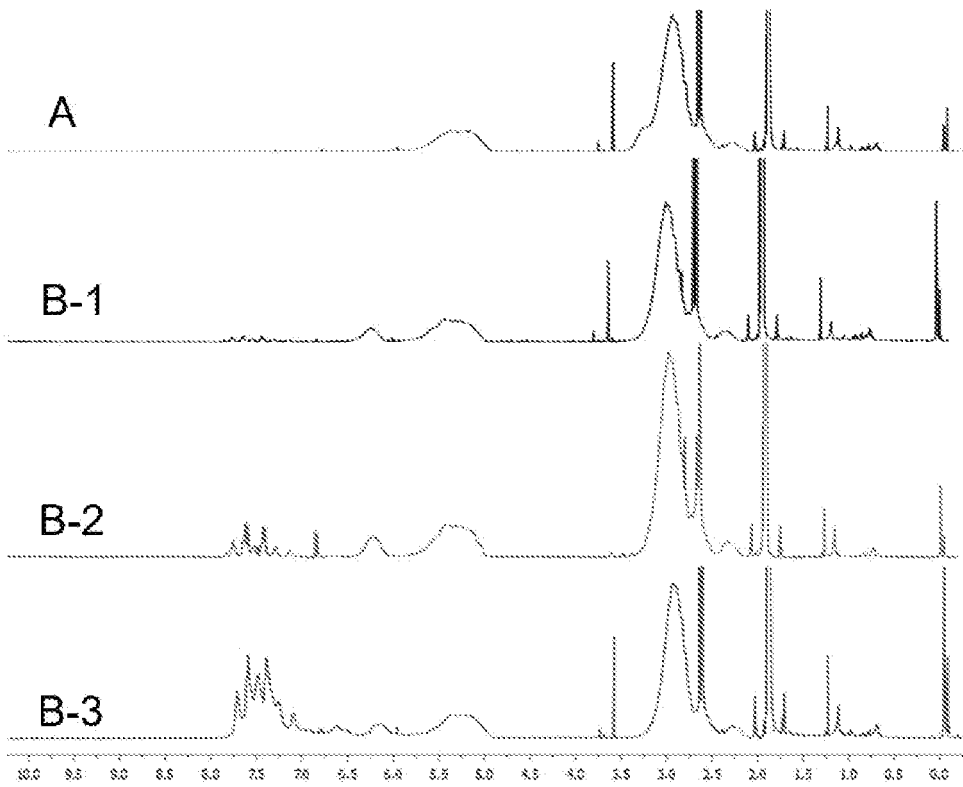
[Revendication 23] Film obtenu par le procédé selon la revendication 22.

[Revendication 24] Dispositif électronique comprenant un film selon la revendication 23, 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 microsystemes électromécaniques, les dispositifs électro-caloriques et les dispositifs haptiques.

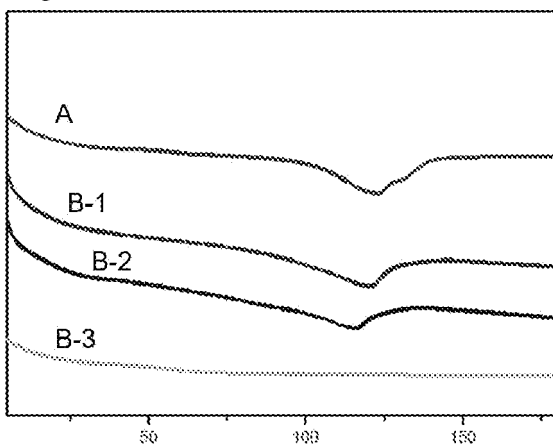
[Fig. 1]



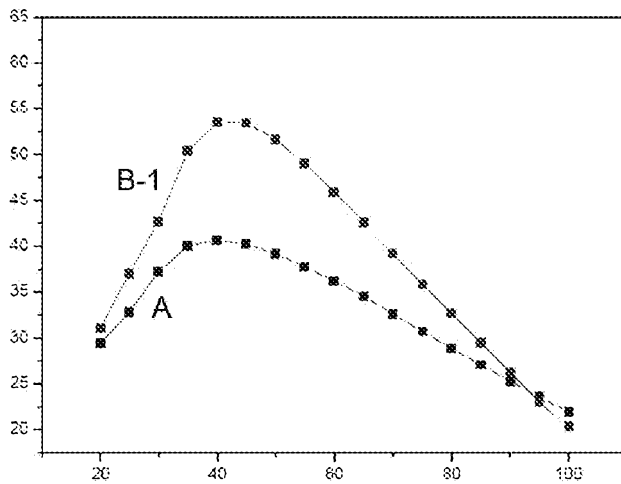
[Fig. 2]



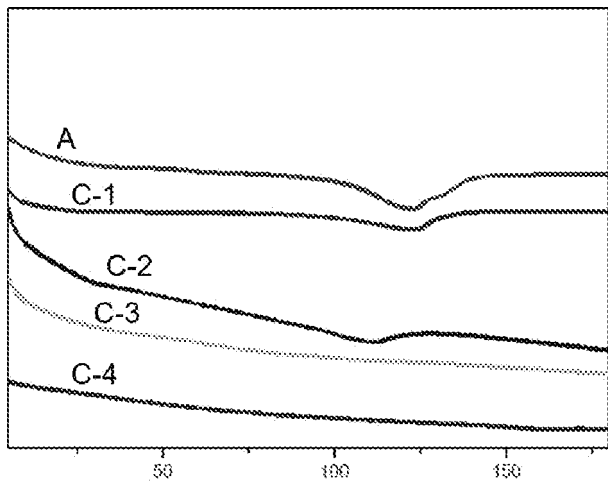
[Fig. 3]



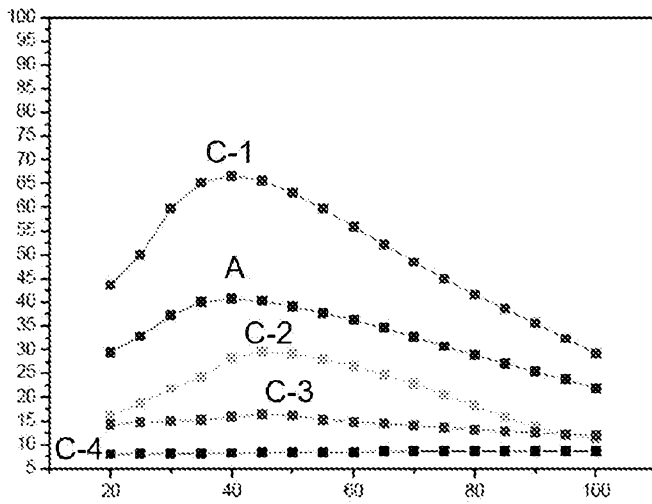
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 861819
FR 1873054

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X A	JP 2005 171123 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 30 juin 2005 (2005-06-30) * Poly-11, Poly-12; page 40 * * Synthesis example 3; alinéa [0118] - alinéa [0123] * * M-11-M-29; page 32 - page 33 * -----	1,2,5,9 12-15	C08F214/22 C08F8/26 C08L27/16 H01L41/193 C09D127/16 C09D11/106
X	EP 2 065 409 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 3 juin 2009 (2009-06-03) * exemples 1-4 * -----	1-3,5,9, 10	
A	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 * page 388 - page 389 * -----	1-24	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08F
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 juillet 2019		Fischer, Brigitte	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 2

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1873054 FA 861819**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **02-07-2019**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

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 JP 2005171123 A	21-07-2010 30-06-2005

EP 2065409 A1	03-06-2009	EP 2065409 A1 JP 5526546 B2 JP W02008038682 A1 US 2009186986 A1 WO 2008038682 A1	03-06-2009 18-06-2014 28-01-2010 23-07-2009 03-04-2008

FR 2843398 A1	13-02-2004	AT 421544 T EP 1529068 A2 FR 2843398 A1 WO 2004016665 A2	15-02-2009 11-05-2005 13-02-2004 26-02-2004
