

(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
24 janvier 2019 (24.01.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/016454 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08F 8/30 (2006.01) C09D 127/22 (2006.01)
C09D 127/16 (2006.01) C08F 214/22 (2006.01)

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.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2018/051791

(22) Date de dépôt international :

16 juillet 2018 (16.07.2018)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1756742 17 juillet 2017 (17.07.2017) 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 (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3, rue Michel-Ange, 75794 Paris cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs : **HADZIIOANNOU, Georges** ; 158 Chemin Coquillat, 33850 Léognan (FR). **CLOUTET, Eric** ; 66 rue Albert et Elisabeth Dupeyron, 33130 Bègles (FR). **BROCHON, Cyril** ; 484 Avenue de Verdun, Appt 85, 33700 Mérignac (FR). **THUAU, Damien** ; 37 Rue Borda, 33000 Bordeaux (FR). **KALLITSIS, Konstantinos** ; Maison Internationale - CROUS Université de Bordeaux, 166 Cours de l'Argonne, 33000 Bordeaux (FR). **DOMINGUES DOS SANTOS, Fabrice** ; 10 rue Béranger, 75003 Paris (FR). **SOULESTIN, Thibaut** ; 10 Rue Prosper Chappet, 69007 Lyon (FR).

(74) Mandataire : **BANDPAY & GREUTER** ; 30 rue Notre Dame des Victoires, 75002 Paris (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,

(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))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(54) Title: CROSSLINKABLE ELECTROACTIVE FLUORINATED POLYMERS

(54) Titre : POLYMERES FLUORES ELECTROACTIFS RETICULABLES

(57) Abstract: The invention relates to a copolymer comprising units derived from monomers of vinylidene fluoride and/or trifluoroethylene, as well as fluorinated monomers X comprising a double bond and a leaving group selected from among chlorine, bromine and iodine atoms, the leaving groups being partially replaced by azide groups in the copolymer.

(57) Abrégé : L'invention concerne un copolymère comprenant des unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et/ou de trifluoroéthylène ainsi que de monomères fluorés X comprenant une double liaison et un groupement partant choisi parmi les atomes de chlore, de brome et d'iode, les groupements partants étant partiellement remplacés par des groupements azotures dans le copolymère.



WO 2019/016454 A1

5 **POLYMERES FLUORES ELECTROACTIFS RETICULABLES**

DOMAINE DE L'INVENTION

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

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

15 Les polymères fluorés électroactifs ou PFEAs 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
20 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 intéressant grâce à leurs propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques. Ils permettent notamment de convertir
25 l'énergie mécanique ou thermique en énergie électrique ou vice-versa.

 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
30 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.

 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
35 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.

5 Plusieurs méthodes ont été proposées pour la réticulation de polymères fluorés.

Les articles de Desheng *et al.* dans *Ferroelectrics* 2001 (p.21-26), de Mandal *et al.* dans *Appl. Surf. Sci.* 2012 (p.209-213) et de Yang *et al.* dans *Polymer* 2013 (p.1709-1728) décrivent la réticulation de polymères fluorés en
10 utilisant une irradiation par rayons X ou par un faisceau d'électrons.

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

L'article de Tan *et al.* dans *J. Mat. Chem. A* 2013 (p.10353-10361) décrit
15 la réticulation d'un copolymère P(VDF-TrFE) par réaction avec 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 réaction avec un autre agent de réticulation, à savoir la 2,4,4-triméthyl-1,6-hexanediamine.

20 Le document US 2007/01666838 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).
25

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
30 nombre de composants utilisés dans la formulation pour la préparation du film polymère.

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
35 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.

5 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
10 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.

Aucun de ces documents ne propose un polymère électroactif présentant les propriétés utiles mentionnées ci-dessus, et notamment une
15 constante diélectrique élevée, et qui soit susceptible de conserver essentiellement ces propriétés utiles après réticulation.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne en premier lieu un copolymère comprenant des
20 unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et/ou de trifluoroéthylène ainsi que de monomères fluorés X comprenant une double liaison et un groupement partant choisi parmi les atomes de chlore, de brome et d'iode, les groupements partants étant partiellement remplacés par des groupements azotures dans le copolymère.

25 Selon certains modes de réalisation, les monomères fluorés X sont choisis parmi le chlorotrifluoroéthylène et le chlorofluoroéthylène.

Selon 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
30 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.

Selon certains modes de réalisation, le copolymère comprend une teneur totale en unités issues de monomères fluorés X de 1 à 20 mol.%, de
35 préférence de 2 à 15 mol.%

Selon certains modes de réalisation, la proportion molaire de groupements partants dans le copolymère remplacés par des groupements

azotures est de 5 à 90 %, de préférence de 10 à 75 %, et de préférence encore de 15 à 40 %.

Selon certains modes de réalisation, la composition est une solution ou dispersion du copolymère dans un véhicule liquide.

5 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 de fluorure de vinylidène et/ou de trifluoroéthylène ainsi que desdits monomères fluorés X ;
- 10 – la mise en contact du copolymère de départ avec un composé comprenant un groupement azoture.

Selon certains modes de réalisation, le composé comprenant un groupement azoture est de l'azoture de sodium.

15 Selon certains modes de réalisation, la mise en contact est effectuée dans un solvant, 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
20 de propylène glycol méthyl éther ; les carbonates, notamment le diméthylcarbonate ; les phosphates, notamment le triéthylphosphate.

L'invention concerne également une composition comprenant :

- un premier copolymère comprenant des unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et/ou de trifluoroéthylène ainsi que de monomères fluorés X' comprenant une double liaison et un
25 groupement partant choisi parmi les atomes de chlore, de brome et d'iode ;
- un deuxième copolymère comprenant des unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et/ou de trifluoroéthylène ainsi que de monomères fluorés X comprenant une double liaison et un
30 groupement partant choisi parmi les atomes de chlore, de brome et d'iode, tout ou partie des groupements partants étant remplacés par des groupements azotures dans le copolymère.

35 Selon certains modes de réalisation, les monomères fluorés X sont choisis parmi le chlorotrifluoroéthylène et le chlorofluoroéthylène ; et/ou les monomères fluorés X' sont choisis parmi le chlorotrifluoroéthylène et le chlorofluoroéthylène ; et de préférence les monomères fluorés X et X' sont identiques.

Selon certains modes de réalisation, le premier 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 ; et/ou 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.

Selon certains modes de réalisation, le premier copolymère comprend une teneur totale en unités issues de monomères fluorés X de 1 à 20 mol.%, de préférence de 2 à 15 mol.% ; et/ou le deuxième copolymère comprend une teneur totale en unités issues de monomères fluorés X' de 1 à 20 mol.%, de préférence de 2 à 15 mol.%.

Selon 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.

Selon certains modes de réalisation, la composition est une solution ou dispersion du premier copolymère et du deuxième copolymère dans un véhicule liquide.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une composition telle que décrite ci-dessus, comprenant :

- la fourniture du premier copolymère ;
- la fourniture du deuxième copolymère ;
- le mélange du premier copolymère et du deuxième copolymère, de préférence dans un véhicule liquide.

Selon certains modes de réalisation, la fourniture du deuxième copolymère comprend la préparation de ce deuxième copolymère, comprenant :

- la fourniture d'un copolymère de départ comprenant des unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et/ou de trifluoroéthylène ainsi que desdits monomères fluorés X ;
- la mise en contact du copolymère de départ avec un composé comprenant un groupement azote.

Selon certains modes de réalisation, le composé comprenant un groupement azoture est de l'azoture de sodium.

Selon certains modes de réalisation, la mise en contact est effectuée dans un solvant, de préférence choisi parmi : le diméthylformamide ; le
5 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
10 diméthylcarbonate ; les phosphates, notamment le triéthylphosphate.

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 ;
- 15 – la réticulation du copolymère ou de la composition.

Selon 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.

20 L'invention concerne également un film obtenu par le procédé décrit 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
25 condensateurs, les capteurs, les actionneurs, les microsystèmes électromécaniques, les dispositifs électro-caloriques et les dispositifs haptiques.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement des polymères électroactifs réticulables et des compositions contenant des polymères électroactifs réticulables. Après réticulation, l'invention permet d'obtenir des films polymères insolubles, ayant des motifs prédéfinis, et présentant une ou plusieurs des propriétés suivantes (et de préférence toutes) : une morphologie
30 semi-cristalline, une constante diélectrique élevée, une polarisation à saturation élevée, et une transition de Curie.

De plus, l'invention permet de mener à bien la réticulation sans recourir à une irradiation d'énergie excessive, et sans ajout d'agent de réticulation.

L'invention repose sur l'utilisation de copolymères comprenant des motifs (appelés ici également unités structurales, ou unités) issues de monomères VDF et/ou TrFE ainsi que de monomères comprenant un groupement partant (Br, Cl ou I). Une partie des groupements partants sont
5 remplacés par des groupements azotures, qui permettent la réticulation. Ce remplacement peut être effectué de manière simple par réaction du polymère avec un composé azoture tel que l'azoture de sodium. Une autre partie des groupements partants sont conservés, de sorte que le film polymère présente les propriétés avantageuses mentionnées ci-dessus.

10 Un autre 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 principaux modes de réalisation peuvent être envisagés pour la
15 mise en œuvre de l'invention :

- Il est possible d'utiliser un polymère fluoré unique, de le traiter avec un composé azoture de sorte à partiellement remplacer les groupements partants par des groupements azotures, puis de procéder à la réticulation de ce polymère fluoré.
- 20 – Il est possible d'utiliser un mélange de polymères fluorés, dont l'un seulement a subi un remplacement des groupements partants par des groupements azotures, puis de procéder à la réticulation de ce mélange de polymères fluorés.

25 BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La **figure 1** est un graphique montrant les spectres infrarouges en absorbance de polymères selon l'invention et d'un polymère témoin (conformément à l'exemple 1). La longueur d'onde est renseignée sur l'axe des abscisses.

30 La **figure 2** est une photographie obtenue en microscopie optique d'un film polymère selon l'invention (conformément à l'exemple 2). La barre d'échelle correspond à 500 μm .

La **figure 3** représente la constante diélectrique d'un film selon l'invention avant réticulation, après réticulation et après développement
35 (conformément à l'exemple 2). La fréquence est renseignée sur l'axe des abscisses et la constante diélectrique sur l'axe des ordonnées.

La **figure 4** est un graphique représentant les courbes de polarisation d'un film selon l'invention avant réticulation, après réticulation et après

développement (conformément à l'exemple 2). Le champ électrique est renseigné sur l'axe des abscisses et la polarisation sur l'axe des ordonnées.

La **figure 5** est un graphique montrant les spectres infrarouges en absorbance d'un polymère selon l'invention avant et après réticulation (conformément à l'exemple 3). La longueur d'onde est renseignée sur l'axe des abscisses.

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

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 azotures ($-N_3$) ; 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 VDF et/ou TrFE et d'au moins un autre monomère fluoré X comprenant une double liaison et un groupement partant choisi parmi Cl, Br et I.

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

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

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

Dans encore d'autres variations, des unités issues de plusieurs monomères fluorés X différents peuvent être présentes dans le polymère PF.

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.

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

5 Le monomère fluoré X comporte au moins un atome de fluor.

Le monomère fluoré X 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.

10 Le monomère fluoré X a de préférence pour formule $CX_1X_2=CX_3X_4$, dans lequel chaque groupement X_1 , X_2 , X_3 , X_4 représente indépendamment un atome H, F, Cl, I ou Br, ou un groupement alkyle en C1-C3 (de préférence en C1-C2) comportant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis parmi F, Cl, I et Br.

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

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

Dans certains modes de réalisation, un seul des groupements X_1 , X_2 , X_3 et X_4 représente un atome Cl ou I ou Br, et les autres des groupements X_1 , X_2 , X_3 et X_4 représentent indépendamment : un atome H ou 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.

25 De manière particulièrement préférée, le monomère fluoré X est 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.

35 Les monomères fluorés X les plus préférés sont le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) et le chlorofluoroéthylène, notamment le 1-chloro-1-fluoroéthylène (CFE).

La proportion d'unités issues de monomères fluorés X dans le polymère PF (par rapport à la totalité des unités) peut varier par exemple 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 20 mol.%, et de préférence de 2 à 15 mol.%, sont particulièrement adaptées.

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.

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 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.

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.

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.

5 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
10 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
15 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 »
20 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

30 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 est 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.

35 En bref, le procédé préféré comprend les étapes suivantes :

- le chargement d'un mélange initial contenant seulement du VDF et/ou TrFE (sans le monomère fluoré X) 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 de VDF et/ou TrFE dans de l'eau ;
- l'injection d'un second mélange de VDF et/ou TrFE et de X (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.

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.

Le mélange initial comprend avantageusement uniquement du VDF et/ou TrFE en une proportion égale à celle du polymère final souhaité.

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.

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.

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

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.

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.

Après synthèse, le polymère peut être lavé et séché.

La masse molaire moyenne en poids M_w 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 un composé azoture.

De préférence, le polymère PFM comporte des groupements azotures intégrés dans la chaîne polymère sous la forme d'unités -C-C(X)N₃-C-, où X représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupement alkyle, substitué ou non, et de préférence X représente H ou F.

Des composés azotures possibles pour la réaction comprennent les composés de formule M(N₃)_n dans laquelle M représente un cation monovalent ou multivalent ou H ou un halogène (I, Br ou Cl) ou un pseudo-halogène (notamment CN), et n représente un nombre entier. De préférence M est un cation et n correspond à la valence du cation.

M peut notamment être un cation métallique ou un cation ammonium (ou un dérivé, tel qu'un cation tétraalkylammonium). Les cations métalliques monovalents (potassium ou sodium par exemple) ou divalents (calcium ou magnésium par exemple) sont préférés.

Le composé azoture est de préférence choisi parmi l'azoture de sodium NaN₃ et l'azoture de potassium KN₃. L'azoture de sodium est particulièrement préféré.

La conversion du polymère PF en polymère PFM peut être effectuée en mettant en présence le polymère PF et le composé azoture 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 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 composé azoture introduite dans le milieu réactionnel peut être ajustée en fonction du degré de remplacement des groupements partants par les groupements azotures qui est souhaité. Ainsi, cette quantité peut être de 0,1 à 0,2 équivalents molaires (de groupements azotures introduits dans le milieu réactionnel, par rapport aux groupements partants 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 est de préférence effectuée sous agitation.

La réaction est de préférence effectuée à une température de 20 à 80°C, de préférence encore de 30 à 70°C, et plus particulièrement de 40 à 65°C.

La durée de la réaction peut être par exemple de 15 minutes à 48 heures, de préférence de 1 heure à 36 heures, de préférence encore de 2 à 24 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, une bande de vibration de valence caractéristique de la fonction azoture est observée vers 2150 cm^{-1} . La composition du polymère PFM en groupements azotures peut être caractérisée par calorimétrie différentielle à balayage, de préférence modulée, en corrélant

l'enthalpie de réaction exothermique des groupements azoture avec les résultats de l'analyse élémentaire et/ou de la RMN, lors de la première montée en température.

5 Dans certains modes de réalisation, la totalité des groupements partants du polymère PF de départ ont été remplacés par des groupements azotures -N₃ dans le polymère PFM.

Dans d'autres modes de réalisation (préférés), les groupements partants du polymère PF de départ n'ont été remplacés que partiellement par des groupements azotures dans le polymère PFM.

10 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 azotures peut être 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
15 à 90 mol.% ; ou de 90 à 95 mol.% ; ou de plus de 95 mol.%.

Ainsi, dans le polymère PFM, la proportion d'unités structurales résiduelles comportant un groupement partant (Cl ou Br ou I) 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
20 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.

25 Ainsi encore, dans le polymère PFM, la proportion d'unités structurales comportant un groupement azoture 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
30 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.

Préparation d'un film

35 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. Dans ce dernier cas, de préférence les monomères contenant des groupements partants utilisés

pour la fabrication du polymère PF sont les mêmes que ceux utilisés pour la fabrication du polymère PFM.

Si on utilise seulement un ou plusieurs polymères PFM, il est souhaité que le remplacement des groupements partants par les groupements azotures 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 azotures.

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, tels que en particulier un copolymère P(VDF-TrFE).

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.

Dans certains modes de réalisation, l'encre comprend au moins un additif d'aide à la réticulation, de préférence un photo-amorceur et/ou un agent de réticulation.

Le photo-amorceur peut être par exemple choisi parmi la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one, le 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphényl-phosphineoxyde, le diphényl-phosphine oxyde, le 2,4,6-triméthylbenzoylphényltriméthylbenzoylphényl phosphinate, la 1-hydroxy-cyclohexyl-phénylphényl-cétone, le bis(2,6-diméthoxybenzoyl)-2,4,4-triméthyl-pentyl phosphine oxyde, la 1-[4-(2-hydroxyéthoxy)-phényl]-2-hydroxy-2-méthyl-1-propanepropan-1-one, la 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthan-1-one, la 2-méthyl-1[4-(méthylthio)phénylphényl]-2-morpholinopropan-1-one, le 2,4-diéthylthioxanthonediéthylthioxanthone, leurs dérivés, et mélanges de ceux-ci.

L'agent de réticulation peut être par exemple choisi parmi des molécules, des oligomères, des et polymères porteurs d'au moins deux doubles liaisons réactives tels que le triallylisocyanurate (TAIC), des composés bi- ou poly(méth)acryliques, 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.

Dans d'autres modes de réalisation (préférés), aucun additif d'aide à la réticulation, tel qu'un photo-amorceur ou 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 50 nm à 50 μ m, de préférence de 100 nm à 5 μ m, de préférence encore de 150 nm à 1 μ m, de préférence encore de 200 nm à 500 nm.

5 L'étape de réticulation peut être effectuée notamment par traitement thermique et/ou par irradiation UV. L'irradiation UV est avantageuse notamment dans le cas où une partie seulement du film polymère doit être réticulée, selon un motif prédéterminé, car un masque peut alors être utilisé pour protéger les parties du film qui ne sont pas destinées à être réticulées.

10 Lors de l'étape de réticulation, on estime sans vouloir être lié par une théorie que les groupements azotures ont tendance à se décomposer pour former des fonctions nitrènes. Celles-ci sont susceptibles de réagir avec des groupements C-F ou C-H, ce qui conduit à la réticulation du ou des polymères.

Le traitement thermique peut être effectué en soumettant le film par
15 exemple à une température de 50 à 150°C, de préférence de 60 à 130°C, par exemple dans un four ventilé ou sur une plaque chauffante. La durée du traitement thermique peut notamment être de 1 minute à 1 heure, de préférence de 2 à 15 minutes.

L'irradiation UV désigne une irradiation par un rayonnement
20 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
25 à 40 J/cm², de préférence encore inférieure ou égale à 20 J/cm², de préférence encore inférieure ou égale à 10 J/cm², de préférence encore inférieure ou égale à 5 J/cm², de préférence encore inférieure ou égale à 3 J/cm². Une faible dose est avantageuse pour éviter de dégrader la surface du film.

De préférence, le traitement est effectué essentiellement en l'absence
30 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
35 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 40 à 80°C, de préférence de

50 à 70°C, et par exemple d'environ 60°C pendant une durée inférieure à 30 minutes, de préférence inférieure à 15 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, 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. 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.

5 Le rinçage peut être effectué notamment par pulvérisation du non-solvant sur le film de PFM 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
10 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
15 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 10, de préférence encore supérieure ou égale à 15, de préférence encore supérieure ou égale à 20, de préférence encore supérieure ou égale à
20 25.

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.

25

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
30 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
35 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 transistor à effet de champ, notamment un transistor organique à effet de champ, en tant que couche ou partie de la couche diélectrique.

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

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 – fabrication d'un polymère modifié selon l'invention

Un terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) est utilisé comme matériau de départ. Ce terpolymère contient 61,8 mol.% d'unités issues du VDF, 30,4 mol.% d'unités issues du TrFE et 7,8 mol.% d'unités issues du CTFE.

On dissout 1,2 g de poudre de terpolymère dans 50 mL de diméthylformamide. 39 mg (0,5 équivalent molaire, par rapport au nombre de moles de CTFE) de NaN_3 sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel. La réaction est maintenue à 55°C pendant 12 h. Le produit est récupéré après précipitation dans de l'eau déionisée. Il est ensuite filtré et séché à 40°C sous vide pendant 24 h.

L'expérience est ensuite répétée avec 0,1 équivalent molaire ou 10 équivalents molaires de NaN_3 par rapport au nombre de moles de CTFE.

Le spectre infrarouge des différents polymères est obtenu avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en mode ATR (réflexion) directement sur le film de polymère :

Les résultats sont représentés sur la **figure 1**, avec les notations suivantes :

- A : terpolymère de départ non modifié ;

- B : terpolymère modifié avec 0,1 équivalent de NaN_3 ;
- C : terpolymère modifié avec 0,5 équivalent de NaN_3 ;
- D : terpolymère modifié avec 10 équivalents de NaN_3 .

La bande de vibration de valence caractéristique de la fonction azoture est observée à 2150 cm^{-1} ; celle caractéristique des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ intra-chaînes, à 1710 cm^{-1} .

Exemple 2 – fabrication d'un film selon l'invention avec irradiation UV

Une formulation à 7 % en masse dans la butan-2-one est réalisée en mélangeant 50/50 en masse d'un terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) non-modifié contenant 7,8 mol. % d'unités issues du CTFE avec un autre terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) contenant initialement 12,7 mol. % d'unités issues du CTFE et modifié de la même manière que dans l'exemple 1 avec 0,5 équivalent de NaN_3 .

Un film de 250 nm est réalisé sur un substrat de silicium sur une tournette à partir de la formulation précédemment préparée. Il est ensuite séché à 60°C pendant 5 min.

La réticulation du film selon un motif prédéfini est réalisée par irradiation UV (avec principalement des longueurs d'onde de 300 à 400 nm), la dose administrée étant de 20 J/cm^2 . Le film est ensuite développé par rinçage dans la cyclopentanone à température ambiante pendant 1 minute.

Le motif obtenu est visible sur la photographie de la **figure 2**. Les zones sombres sont celles où le polymère est présent. Le motif présente une bonne résolution.

Un autre film est ensuite réalisé de la même manière, à ceci près que le mélange de polymère non-modifié et de polymère modifié est à 80/20 en masse. On effectue des mesures de spectroscopie diélectrique sur :

- A : le film non-réticulé ;
- B : le film après réticulation ; et
- C : le film après réticulation et développement.

Les résultats sont visibles sur les graphiques des **figures 3 et 4**. Le graphique de la **figure 3** illustre la stabilité des propriétés diélectriques du film au cours du procédé. Le graphique de la **figure 4** décrit l'évolution des courbes de polarisation au cours des différentes étapes de fabrication du film. Une polarisation à saturation élevée, est observée pour le film C, réticulé et développé.

Exemple 3 – fabrication d'un film selon l'invention par traitement thermique

On utilise le polymère modifié de l'exemple 1 (obtenu avec 0,5 équivalent molaire de NaN_3) et on réalise un film à partir de ce polymère.

Le film présente une épaisseur de 2 μm . Il est réalisé sur une tournette et séché à 60°C pendant 5 min.

5 Le spectre infrarouge du film est mesuré avant et après réticulation. La réticulation est effectuée thermiquement à 125°C pendant 20 minutes.

Les résultats sont visibles sur le graphe de la **figure 5**. Le spectre du haut est celui du film avant réticulation, celui du bas est celui du film après la réticulation. On observe la disparition de la bande à 2150 cm^{-1} caractéristique de la fonction azoture et de celle à 1710 cm^{-1} caractéristique des doubles liaisons C=C intra-chaînes.

10

REVENDICATIONS

- 5 **1.** Copolymère comprenant des unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et/ou de trifluoroéthylène ainsi que de monomères fluorés X comprenant une double liaison et un groupement partant choisi parmi les atomes de chlore, de brome et d'iode, les groupements partants étant partiellement remplacés par des groupements azotures dans le copolymère.
- 10
- 2.** Copolymère selon la revendication 1, dans lequel les monomères fluorés X sont choisis parmi le chlorotrifluoroéthylène et le chlorofluoroéthylène.
- 15
- 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
- 20 issues de monomères de fluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène.
- 4.** Copolymère selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant une teneur totale en unités issues de monomères fluorés X de 1
- 25 à 20 mol.%, de préférence de 2 à 15 mol.%
- 5.** Copolymère selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la proportion molaire de groupements partants dans le copolymère remplacés par des groupements azotures est de 5 à 90 %, de
- 30 préférence de 10 à 75 %, et de préférence encore de 15 à 40 %.
- 6.** Composition comprenant le copolymère selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle la composition est une solution ou dispersion du copolymère dans un véhicule liquide.
- 35
- 7.** Procédé de préparation d'un copolymère selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant :

- 5
- la fourniture d'un copolymère de départ comprenant des unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et/ou de trifluoroéthylène ainsi que desdits monomères fluorés X ;
 - la mise en contact du copolymère de départ avec un composé comprenant un groupement azoture.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le composé comprenant un groupement azoture est de l'azoture de sodium.
- 10 9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, dans lequel la mise en contact est effectuée dans un solvant, de préférence choisi parmi : le diméthylformamide ; le diméthylacétamide ; le diméthylsulfoxyde ; les cétones, notamment l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone et la
- 15 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
- 20 triéthylphosphate.
10. Composition comprenant :
- un premier copolymère comprenant des unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et/ou de
- 25 trifluoroéthylène ainsi que de monomères fluorés X' comprenant une double liaison et un groupement partant choisi parmi les atomes de chlore, de brome et d'iode ;- un deuxième copolymère comprenant des unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et/ou de

30 trifluoroéthylène ainsi que de monomères fluorés X comprenant une double liaison et un groupement partant choisi parmi les atomes de chlore, de brome et d'iode, tout ou partie des groupements partants étant remplacés par des groupements azotures dans le copolymère.

35

11. Composition selon la revendication 10, dans laquelle les monomères fluorés X sont choisis parmi le chlorotrifluoroéthylène et le chlorofluoroéthylène ; et/ou les

monomères fluorés X' sont choisis parmi le chlorotrifluoroéthylène et le chlorofluoroéthylène ; et de préférence les monomères fluorés X et X' sont identiques.

- 5 **12.** Composition selon la revendication 10 ou 11, dans laquelle le premier 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 ; et/ou 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.
- 10
- 15
- 20 **13.** Composition selon l'une des revendications 10 à 12, dans laquelle le premier copolymère comprend une teneur totale en unités issues de monomères fluorés X de 1 à 20 mol.%, de préférence de 2 à 15 mol.% ; et/ou le deuxième copolymère comprend une teneur totale en unités issues de monomères fluorés X' de 1 à 20 mol.%, de préférence de 2 à 15 mol.%.
- 25
- 30 **14.** Composition selon l'une des revendications 10 à 13, 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.
- 35 **15.** Composition selon l'une des revendications 10 à 14, qui est une solution ou dispersion du premier copolymère et du deuxième copolymère dans un véhicule liquide.
- 16.** Procédé de fabrication d'une composition selon l'une des revendications 10 à 15, comprenant :
- la fourniture du premier copolymère ;

- la fourniture du deuxième copolymère ;
 - le mélange du premier copolymère et du deuxième copolymère, de préférence dans un véhicule liquide.
- 5 **17.** Procédé selon la revendication 16, dans lequel la fourniture du deuxième copolymère comprend la préparation de ce deuxième copolymère, comprenant :
- la fourniture d'un copolymère de départ comprenant des unités issues de monomères de fluorure de vinylidène et/ou
 - 10 de trifluoroéthylène ainsi que desdits monomères fluorés X ;
 - la mise en contact du copolymère de départ avec un composé comprenant un groupement azoture.
- 15 **18.** Procédé selon la revendication 17, dans lequel le composé comprenant un groupement azoture est de l'azoture de sodium.
- 20 **19.** Procédé selon la revendication 17 ou 18, dans lequel la mise en contact est effectuée dans un solvant, 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
- 25 glycol méthyl éther ; les carbonates, notamment le diméthylcarbonate ; les phosphates, notamment le triéthylphosphate.
- 30 **20.** Procédé de fabrication d'un film, comprenant :
 - le dépôt d'un copolymère selon l'une des revendications 1 à 5 ou d'une composition selon l'une des revendications 6 ou 10 à 15 sur un substrat ;
 - la réticulation du copolymère ou de la composition.
- 35 **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 un procédé selon la revendication 20 ou 21.

5 **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.

10

1 / 3

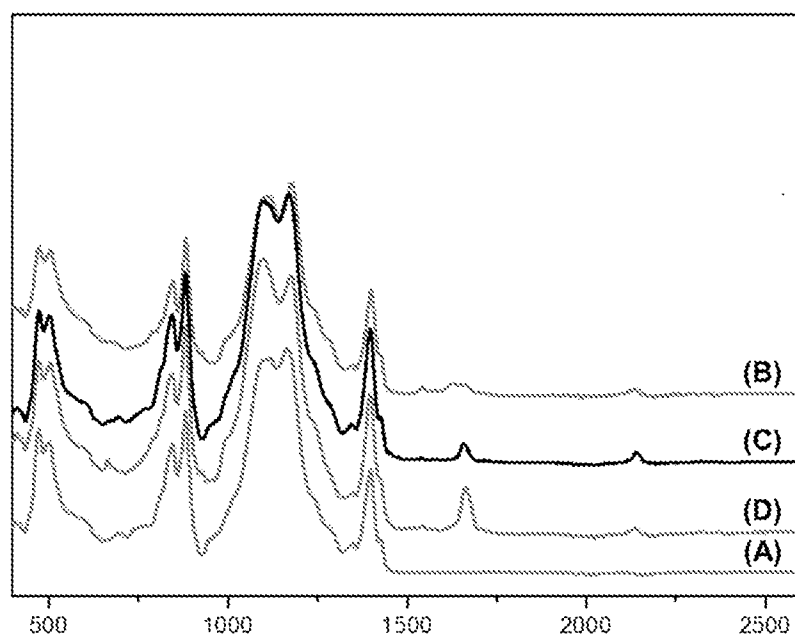


Fig. 1

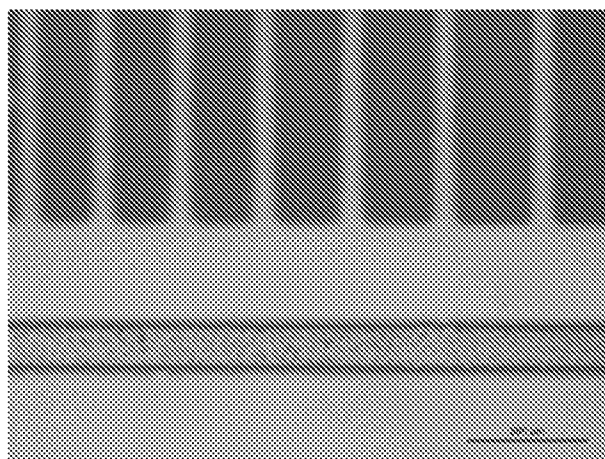


Fig. 2

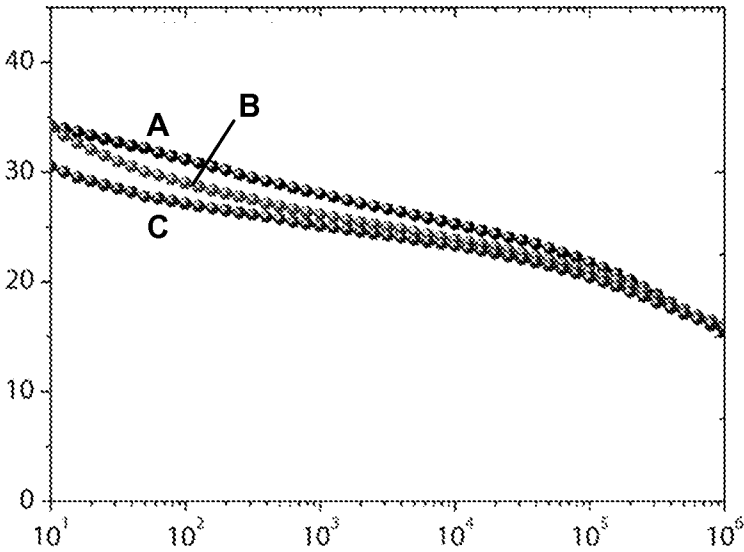


Fig. 3

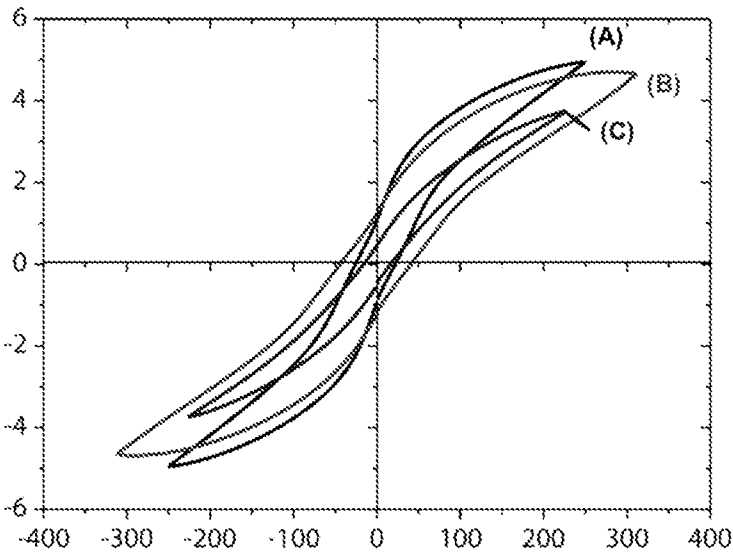


Fig. 4

3 / 3

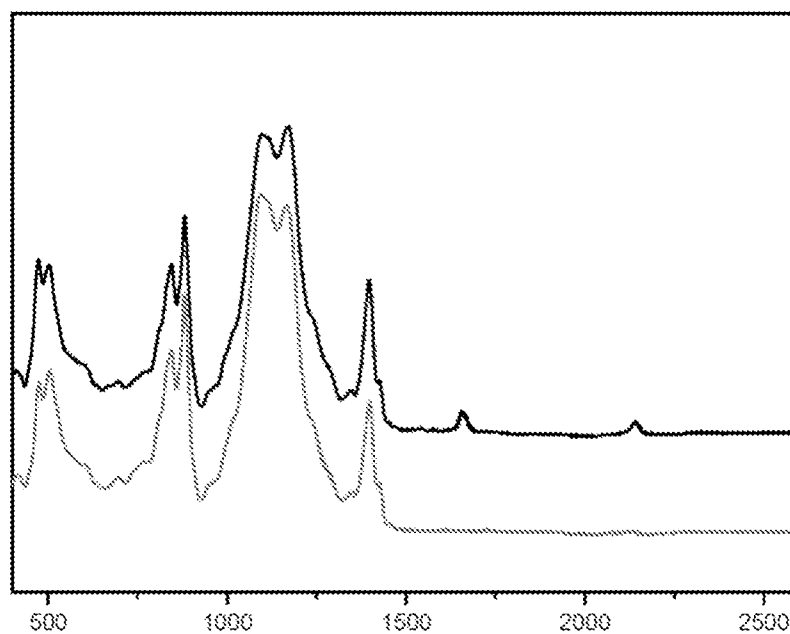


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/051791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F8/30 C09D127/16 C09D127/22 C08F214/22
ADD.

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 C09D 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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/021962 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; HINTZER KLAUS [DE]; JUERGENS MICHAEL) 25 February 2010 (2010-02-25) cited in the application	1,6-8
Y	examples 4,4a,4b page 5, line 14 - line 19 -----	3,5, 10-23
X	WO 2017/072427 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER [FR]) 4 May 2017 (2017-05-04) example 5 claims 1,3-12,16,18 page 20, line 21 - line 26 page 4, line 11 - line 13 ----- -/-	1,2,4, 6-9,20, 22,23



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

5 November 2018

Date of mailing of the international search report

12/11/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, Brigitte

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2018/051791

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/087500 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS IT [IT]) 20 June 2013 (2013-06-20) claims 1,2,10,13,14 -----	3,5, 10-23
A	WO 2013/087501 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS IT [IT]) 20 June 2013 (2013-06-20) example 6 -----	1,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/051791

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2010021962	A2	25-02-2010	CN	102164970 A		24-08-2011
			EP	2315787 A2		04-05-2011
			JP	2012500322 A		05-01-2012
			KR	20110056506 A		30-05-2011
			US	2011218305 A1		08-09-2011
			US	2014114024 A1		24-04-2014
			US	2016304633 A1		20-10-2016
			WO	2010021962 A2		25-02-2010

WO 2017072427	A1	04-05-2017	CN	108350122 A		31-07-2018
			EP	3368581 A1		05-09-2018
			FR	3043084 A1		05-05-2017
			FR	3043085 A1		05-05-2017
			KR	20180077226 A		06-07-2018
			US	2018312618 A1		01-11-2018
			WO	2017072427 A1		04-05-2017

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

WO 2013087501	A1	20-06-2013	AU	2012350857 A1		24-07-2014
			CA	2856829 A1		20-06-2013
			CN	104024319 A		03-09-2014
			EP	2791233 A1		22-10-2014
			JP	6169097 B2		26-07-2017
			JP	2015505885 A		26-02-2015
			KR	20140107428 A		04-09-2014
			RU	2014129218 A		10-02-2016
			SG	11201402908S A		30-10-2014
			US	2014378621 A1		25-12-2014
			WO	2013087501 A1		20-06-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/051791

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F8/30 C09D127/16 C09D127/22 C08F214/22 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 C09D 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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2010/021962 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; HINTZER KLAUS [DE]; JUERGENS MICHAEL) 25 février 2010 (2010-02-25) cité dans la demande	1,6-8
Y	exemples 4,4a,4b page 5, ligne 14 - ligne 19 -----	3,5, 10-23
X	WO 2017/072427 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV MONTPELLIER [FR]) 4 mai 2017 (2017-05-04) exemple 5 revendications 1,3-12,16,18 page 20, ligne 21 - ligne 26 page 4, ligne 11 - ligne 13 ----- -/-	1,2,4, 6-9,20, 22,23
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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 5 novembre 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 12/11/2018
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Fischer, Brigitte

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2013/087500 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS IT [IT]) 20 juin 2013 (2013-06-20) revendications 1,2,10,13,14 -----	3,5, 10-23
A	WO 2013/087501 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS IT [IT]) 20 juin 2013 (2013-06-20) exemple 6 -----	1,9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/051791

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2010021962 A2	25-02-2010	CN 102164970 A EP 2315787 A2 JP 2012500322 A KR 20110056506 A US 2011218305 A1 US 2014114024 A1 US 2016304633 A1 WO 2010021962 A2	24-08-2011 04-05-2011 05-01-2012 30-05-2011 08-09-2011 24-04-2014 20-10-2016 25-02-2010
WO 2017072427 A1	04-05-2017	CN 108350122 A EP 3368581 A1 FR 3043084 A1 FR 3043085 A1 KR 20180077226 A US 2018312618 A1 WO 2017072427 A1	31-07-2018 05-09-2018 05-05-2017 05-05-2017 06-07-2018 01-11-2018 04-05-2017
WO 2013087500 A1	20-06-2013	AU 2012350856 A1 CA 2856827 A1 CN 103987744 A EP 2791191 A1 JP 6196983 B2 JP 2015500910 A KR 20140107427 A RU 2014129046 A SG 11201402891X A US 2015005456 A1 WO 2013087500 A1	24-07-2014 20-06-2013 13-08-2014 22-10-2014 13-09-2017 08-01-2015 04-09-2014 10-02-2016 28-08-2014 01-01-2015 20-06-2013
WO 2013087501 A1	20-06-2013	AU 2012350857 A1 CA 2856829 A1 CN 104024319 A EP 2791233 A1 JP 6169097 B2 JP 2015505885 A KR 20140107428 A RU 2014129218 A SG 11201402908S A US 2014378621 A1 WO 2013087501 A1	24-07-2014 20-06-2013 03-09-2014 22-10-2014 26-07-2017 26-02-2015 04-09-2014 10-02-2016 30-10-2014 25-12-2014 20-06-2013