

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/113492 A1

(43) Date de la publication internationale
21 juillet 2016 (21.07.2016)

(51) Classification internationale des brevets :
C09D 127/16 (2006.01) H01L 41/193 (2006.01)
C08L 27/16 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/050042

(22) Date de dépôt international :
11 janvier 2016 (11.01.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1550291 14 janvier 2015 (14.01.2015) FR

(71) Déposants : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR). INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON [FR/FR]; 20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (FR).

(72) Inventeurs : DOMINGUES DOS SANTOS, Fabrice; 10, rue Beranger, 75003 Paris (FR). LANNUZEL, Thierry; 6 Impasse Million, 69100 Villeurbanne (FR). CAPSAL, Jean-Fabien; 7 rue François Gros, Venissieux 69200 (FR). COTTINET, Pierre-Jean; Chemin du petite Besson, 69400 Limas (FR). GALINEAU, Jérémy; 56 rue du Marais, Villeurbanne 69100 (FR). LE, Minh-Quyen; Chemin du petite Besson, 69400 Limas (FR).

(74) Mandataire : ALBANI, Dalila; Arkema France - DPI, 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes Cedex (FR).

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

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

Publiée :

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

(54) Title : COMPOSITION BASED ON ELECTROACTIVE TERPOLYMER

(54) Titre : COMPOSITION A BASE DE TERPOLYMERE ELECTROACTIF

(57) Abstract : The invention relates to a composition comprising at least one electroactive fluorinated terpolymer, and at least one second polymer compatible with the electroactive fluorinated terpolymer and having a glass transition temperature lower than that of the electroactive fluorinated terpolymer. The invention also relates to a method for producing said composition, and to a device such as an actuator comprising a substrate and a film of the above-mentioned composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition comprenant : - au moins un terpolymère fluoré électroactif, et - au moins un deuxième polymère compatible avec le terpolymère fluoré électroactif, et présentant une température de transition vitreuse inférieure à celle du terpolymère fluoré électroactif. L'invention concerne également un procédé de fabrication de cette composition, ainsi qu'un dispositif tel qu'un actionneur comprenant un substrat et un film de la composition ci-dessus.



WO 2016/113492 A1

COMPOSITION A BASE DE TERPOLYMERE ELECTROACTIF

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne une composition obtenue par mélange d'un terpolymère fluoré électroactif et d'un polymère compatible avec le terpolymère fluoré électroactif et présentant une température de transition vitreuse inférieure à celle du terpolymère fluoré électroactif. L'invention concerne également le procédé de fabrication de cette composition.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Les polymères fluorés représentent une classe de composés ayant des propriétés remarquables pour un grand nombre d'applications, depuis la peinture ou les revêtements spéciaux jusqu'aux joints d'étanchéité, en passant par l'optique, la microélectronique et la technologie membranaire. Parmi ces polymères fluorés, les copolymères sont particulièrement intéressants en raison de leur diversité, de leur morphologie, de leurs propriétés exceptionnelles et de leur versatilité.

Les terpolymères fluorés électroactifs, généralement utilisés sous forme de films, de dépôts ou d'empilements, combinés à des électrodes, ont des propriétés électromécaniques remarquables. Ils possèdent une forte densité d'énergie électromécanique. Ainsi, lorsque des dispositifs comprenant de tels terpolymères sont soumis à un champ électrique, ils se déforment, ce qui permet la réalisation d'actionneurs.

Le document US 6,787,238 décrit la préparation de terpolymères selon une méthode de polymérisation d'un mélange de trois monomères comprenant un monomère de fluorure de vinylidène (VDF), un monomère tel que le tétrafluoroéthylène (TFE) ou le trifluoroéthylène (TrFE) et un monomère tel que le tétrafluoroéthylène (TFE), le fluorure de vinyle, le perfluoro(éther vinylique de méthyle), le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) et l'hexafluoropropylène (HFP).

Le document US 6,355,479 décrit la préparation de terpolymères de fluorure de vinylidène, de trifluoroéthylène et d'un comonomère tel que le

CTFE ou l'HFP, selon un procédé de copolymérisation contrôlée au moyen de composés boranes en présence d'oxygène.

Le document US 5,087,679 décrit la préparation d'un terpolymère diélectrique qui comprend du fluorure de vinylidène, du trifluoroéthylène et du chlorotrifluoroéthylène.

Le document US 4,554,335 décrit un matériau polymère diélectrique composé de fluorure de vinylidène, de trifluorure d'éthylène, de chlorure de trifluorure d'éthylène, et d'un autre monomère contenant du fluor.

L'article *High Electromechanical Responses in a Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylenechlorofluoroethylene) Terpolymer* de Xia *et al.* publié dans *Advanced Materials*, 14:1574-1577 (2002) montre l'importance d'un troisième monomère pour influencer la microstructure du copolymère de fluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène.

L'article *Influencing dielectric properties of relaxor polymer system by blending vinylidene fluoride-trifluoroethylene-based terpolymer with a ferroelectric copolymer* de Casar *et al.* dans *Journal of Applied Physics* 115:104101 (2014) décrit le mélange d'un terpolymère relaxeur P(VDF-TrFE-CFE) et d'un polymère ferroélectrique P(VDF-TrFE).

De même, l'article *A polymer blend approach to tailor the ferroelectric responses in P(VDF-TrFE) based copolymers*, de Chen *et al.* dans *Polymer* 54:2373-2381 (2013) décrit également le mélange d'un terpolymère et d'un copolymère.

Le document WO 2011/008940 décrit le mélange d'un terpolymère et d'un autre polymère fluoré. Le document EP 0206926 décrit des mélanges de polymères ou copolymères fluorés.

Enfin, le document WO 2014/170479 décrit des mélanges d'un terpolymère P(VDF-TrFE-CFE) ou P(VDF-TrFE-CTFE) avec un plastifiant de type phtalate, et leur utilisation pour fabriquer des films et des actionneurs. Il est exposé que ces mélanges présentent une permittivité diélectrique améliorée.

Ces mélanges présentent toutefois un mauvais profil écotoxicologique, le plastifiant phtalate utilisé étant toxique. Par ailleurs, les présents inventeurs ont constaté que le plastifiant phtalate présente une tendance au relargage (ou suintement), ce qui représente un risque pour la santé, rend difficile le dépôt d'électrodes et peut entraîner une diminution importante des propriétés mécaniques des films obtenus.

Il existe donc un besoin de mettre au point une composition présentant de bonnes propriétés électromécaniques (notamment pour une utilisation dans des actionneurs), ayant un profil éco-toxicologique satisfaisant et ne présentant pas de risque de relargage.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne en premier lieu une composition comprenant :

- au moins un terpolymère fluoré électroactif, et
- au moins un deuxième polymère compatible avec le terpolymère fluoré électroactif, et présentant une température de transition vitreuse inférieure à celle du terpolymère fluoré électroactif.

Selon un mode de réalisation, le deuxième polymère présente une température de transition vitreuse inférieure d'au moins 5°C, de préférence d'au moins 10°C, ou d'au moins 15°C, ou d'au moins 20°C, à celle du terpolymère fluoré électroactif.

Selon un mode de réalisation, la température de transition vitreuse du terpolymère fluoré électroactif vaut de -50°C à +10°C, de préférence de -40°C à -10°C ; et/ou la température de transition vitreuse du deuxième polymère vaut de -100°C à -0°C, de préférence de -100°C à -40°C.

Selon un mode de réalisation, le terpolymère fluoré électroactif est un terpolymère de fluorure de vinylidène, de trifluoroéthylène et d'un tiers monomère.

Selon un mode de réalisation, le tiers monomère est le chlorofluoro-1,1-éthylène ou le chlorotrifluoroéthylène.

Selon un mode de réalisation, le deuxième polymère est un polyester, de préférence choisi parmi les polyadipates, les polyglutarates et les polysébaçates.

Selon un mode de réalisation, le terpolymère fluoré électroactif et le deuxième polymère sont présents dans un rapport massique de 50:50 à 99:1, de préférence de 70:30 à 95:5, de manière plus particulièrement préférée de 80:20 à 90:10.

Selon un mode de réalisation, la composition comprend au moins un solvant, de préférence choisi parmi le tétrahydrofurane, la méthyl éthyl cétone, le diméthylformamide, le diméthylacetamide, la tétraméthylurée, le diméthylsulfoxyde, le triméthylphosphate, la N-méthyl-2-pyrrolidone, l'acétone, la méthyl isobutyl cétone, les éthers de glycol, les glycol éther esters, le N-butyl acétate, la cyclohexanone, l'alcool diacétone, la diisobutylcétone, l'éthyl

acéto acétate, le butyrolactone, l'isophorone, le triéthylphosphate, le carbitol acétate, le carbonate de propylène et le glycéryl triacétate.

Selon un mode de réalisation :

- le terpolymère fluoré électroactif présente un poids moléculaire de 200 000 à 1 500 000, de préférence de 250 000 à 1 000 000, plus particulièrement de 300 000 à 700 000 ; et/ou
- le deuxième polymère présente un poids moléculaire de 500 à 700 000, de préférence de 2 000 à 100 000, et plus particulièrement de 5 000 à 20 000.

Selon un mode de réalisation, la composition comprend également un copolymère fluoré, notamment ferroélectrique, de préférence choisi parmi les copolymères de fluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène, de fluorure de vinylidène et de chlorotrifluoroéthylène, de fluorure de vinylidène et de tétrafluoroéthylène, et de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une composition telle que décrite ci-dessus, comprenant une étape de mélange du terpolymère fluoré électroactif avec le deuxième polymère.

Selon un mode de réalisation, le mélange est effectué dans un solvant, de préférence choisi parmi le tétrahydrofurane, la méthyl éthyl cétone, le diméthylformamide, le diméthylacetamide, la tétraméthylurée, le diméthylsulfoxyde, le triméthylphosphate, la N-méthyl-2-pyrrolidone, l'acétone, la méthyl isobutyl cétone, les éthers de glycol, les glycol éther esters, le N-butyl acétate, la cyclohexanone, l'alcool diacétone, la diisobutylcétone, l'éthyl acéto acétate, le butyrolactone, l'isophorone, le triéthylphosphate, le carbitol acétate, le carbonate de propylène et le glycéryl triacétate ; de préférence en dissolvant le terpolymère fluoré électroactif puis le deuxième polymère dans le solvant.

L'invention concerne également un dispositif comprenant un substrat, et un film de la composition décrite ci-dessus disposé sur celui-ci.

Selon un mode de réalisation, le dispositif comprend en outre des électrodes de part et d'autre du film, ledit dispositif étant de préférence un actionneur.

L'invention concerne également un procédé de fabrication du dispositif ci-dessus, comprenant une étape de dépôt du film sur le substrat.

Selon un mode de réalisation, l'étape du dépôt est une étape d'enduction ou d'impression de la composition sur le substrat.

Selon un mode de réalisation, le procédé de fabrication comprend une étape supplémentaire de dépôt d'électrodes, de préférence par évaporation

ou pulvérisation de métal, d'oxyde indium-étain, d'une couche de polymère conducteur, d'encre conductrice à base d'argent, de nanofils d'argent, ou de graphène.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement une composition présentant de bonnes propriétés électromécaniques (notamment pour une utilisation dans des actionneurs), ayant un profil éco-toxicologique satisfaisant et ne présentant pas de risque de relargage.

Cela est accompli grâce à l'association entre un terpolymère fluoré électroactif et un deuxième polymère compatible avec le terpolymère, présentant une température de transition vitreuse inférieure à celle du terpolymère.

Les présents inventeurs ont découvert que cette association permet d'obtenir des propriétés électromécaniques considérablement améliorées (déformation plus élevée sous champ électrique, propriétés électromécaniques étendues sur une large gamme de température) par rapport à celles du terpolymère seul, tout en évitant les problèmes de toxicité ou de relargage rencontrés lorsque des plastifiants de type phtalates sont utilisés. Les propriétés mécaniques (notamment le module d'élasticité) ne sont pas non plus altérées, par rapport aux terpolymères seuls.

En particulier, la composition de l'invention offre une facilité de mise en œuvre, en particulier lors de la fabrication de films ou de dépôts multicouches, du fait de l'absence de relargage de composé.

Elle est particulièrement appropriée pour la fabrication d'actionneurs.

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 d'abord sur l'utilisation d'un terpolymère fluoré électroactif. Par « *fluoré* » on entend un terpolymère comportant des groupements -F. Par « *électroactif* », on entend un terpolymère susceptible de se déformer sous l'effet d'un champ électrique.

De préférence, le terpolymère fluoré est un polymère ferroélectrique relaxeur. Un tel matériau présente un champ coercitif faible (typiquement inférieur à 10 V/ μm) et une polarisation rémanente faible (typiquement inférieure à 10 mC/m²) voire nulle.

De préférence, le terpolymère comporte des motifs de fluorure de vinyldène.

De préférence encore, le terpolymère est de formule P(VDF-TrFE-X), où VDF représente des motifs de fluorure de vinylidène, TrFE représente des motifs de trifluoroéthylène, et X représente des motifs issus d'un tiers monomère, de préférence un tiers monomère fluoré. De manière plus particulièrement préférée, X représente des motifs issus du CFE (1-chloro-1-fluoroéthylène) ou du CTFE (chlorotrifluoroéthylène).

Alternativement, le tiers monomère peut notamment être choisi parmi les alcènes halogénés, notamment les propènes ou éthylènes halogénés, et par exemple parmi les tétrafluoropropènes (notamment le 2,3,3,3-tétrafluoropropène), les chlorotrifluoropropènes (notamment le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène), le 1-chloro-2-fluoroéthylène, les trifluoropropènes (notamment le 3,3,3-trifluoropropène), les pentafluoropropènes (notamment le 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ou le 1,2,3,3,3-pentafluoropropène), le 1-chloro-2,2-difluoroéthylène, le 1-chloro,2-fluoroéthylène, le 1-bromo-2,2-difluoroéthylène, le bromotrifluoroéthylène, le fluoroéthylène (ou fluorure de vinyle), le tétrafluoroéthylène et l'hexafluoropropène. Le tiers monomère peut également être un perfluoroalkylvinyléther, de formule générale $R_f-O-CF-CF_2$, R_f étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4. Des exemples préférés sont le PPVE (perfluoropropylvinyléther) et le PMVE (perfluorométhylvinyléther).

Les terpolymères de l'invention peuvent être produits en utilisant tout procédé connu, tel que la polymérisation en émulsion, la polymérisation en suspension et la polymérisation en solution. L'utilisation du procédé décrit dans le document WO 2010/116105 est particulièrement préférée. Ce procédé permet d'obtenir des polymères de poids moléculaire élevé et de structuration adaptée.

Selon un mode de réalisation, la proportion molaire de motifs X dans le terpolymère vaut de 2 à 15 %, de préférence de 3 à 12 %, et de manière plus particulièrement préférée de 5 à 10 %.

Selon un mode de réalisation, le rapport molaire des motifs VDF sur les motifs TrFE dans le terpolymère vaut de 80/20 à 50/50, et de préférence de 72/28 à 60/40.

Selon un mode de réalisation, la masse molaire moyenne en poids, qui dans le cadre de cette demande est également désignée par «poids moléculaire» (M_w), du terpolymère, vaut de 200 000 à 1 500 000, de préférence de 250 000 à 1 000 000, et plus particulièrement de 300 000 à 700 000.

Cette dernière 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) avec du 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 .

Le poids moléculaire peut également être évalué par mesure de l'indice de fluidité à 230°C sous une charge de 5 kg selon ASTM D1238 (ISO 1133).

Par ailleurs, le poids moléculaire peut également être caractérisé par une mesure de la viscosité en solution selon la norme ISO 1628. La méthyléthylcétone (MEK) est un solvant préféré des terpolymères pour la détermination de l'indice de viscosité.

Plus généralement, la composition molaire des terpolymères de l'invention peut être déterminée par divers moyens. Les méthodes classiques d'analyse élémentaire en éléments carbone, fluor et chlore ou brome conduisent à un système de deux ou trois équations indépendantes à deux inconnues indépendantes (par exemple % VDF et % TrFE, avec $\% X = 100 - (\% \text{VDF} + \% \text{TrFE})$), qui permet 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, ici 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 noyaux. Ainsi, par exemple, l'unité TrFE ($\text{CFH}=\text{CF}_2$) 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.

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 différentes unités monomériques.

Il est enfin possible de combiner l'analyse élémentaire, par exemple pour les hétéroatomes comme le chlore ou le brome, et l'analyse RMN. C'est ainsi que la teneur en CTFE ou en CFE 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 terpolymères de l'invention.

L'invention repose ensuite sur l'utilisation d'un deuxième polymère, compatible avec le terpolymère et présentant une température de transition vitreuse inférieure à celle du terpolymère.

Par « *compatible* » on entend que le mélange des deux polymères forme une phase homogène avec une température de transition vitreuse unique.

La température de transition vitreuse des polymères de l'invention peut être mesurée par calorimétrie différentielle à balayage, par exemple selon la norme ASTM E1356.

Ainsi, de préférence la température de transition vitreuse du deuxième polymère est inférieure d'au moins 5°C, ou d'au moins 10°C, ou d'au moins 15°C, ou d'au moins 20°C, à la température de transition vitreuse du terpolymère.

Selon un mode de réalisation, la température de transition vitreuse du terpolymère peut valoir de 10 à -50°C, de préférence de 0 à -40 °C et plus particulièrement de -10 à -40°C (par exemple environ -20°C).

Selon un mode de réalisation, la température de transition vitreuse du deuxième polymère peut être inférieure à -20°C, de préférence inférieure à -30°C et plus particulièrement inférieure à -40 °C. Par exemple, elle peut valoir de -100°C à -0°C, de préférence de -100°C à -40°C.

De manière préférée, le deuxième polymère comporte une température de transition vitreuse unique.

De manière préférée, le deuxième polymère n'est pas un copolymère à blocs ni un copolymère à greffons.

De manière préférée, il s'agit soit d'un homopolymère, soit d'un copolymère à structure homogène, dans lequel les unités monomères sont réparties de manière périodique, aléatoire ou statistique.

De manière préférée, le deuxième polymère n'est pas fluoré.

De manière préférée, le deuxième polymère n'est pas un polymère ferroélectrique.

De manière préférée, le deuxième polymère n'est pas un polymère électroactif.

De manière préférée, le deuxième polymère est un polymère polaire.

De manière préférée, le deuxième polymère est un polymère non-cristallin. On peut considérer que les polymères pour lesquels une mesure de calorimétrie différentielle à balayage révèle un phénomène endothermique assimilable à une fusion d'enthalpie inférieur à 5 J/g sont des polymères non-cristallins.

Le deuxième polymère peut notamment être un polyester. De préférence il s'agit d'un polyadipate, d'un polyglutarate ou d'un polysébaçate.

Le poids moléculaire du deuxième polymère est de préférence supérieur ou égal à 500, ou à 2000 ou à 5000. Il est de préférence inférieur ou égal à 700000, et plus particulièrement inférieur ou égal à 20000.

La composition de l'invention comprend au moins un terpolymère tel que décrit ci-dessus (éventuellement deux ou plusieurs de ceux-ci), et au moins un deuxième polymère tel que décrit ci-dessus (éventuellement deux ou plusieurs de ceux-ci).

Cette composition peut également comporter un solvant (auquel cas il peut s'agir d'une composition adaptée à être déposée sur un substrat par exemple). Alternativement, elle peut être dépourvue de solvant (une telle composition pouvant par exemple être obtenue à partir de la précédente par évaporation du solvant, par exemple après dépôt sur un substrat).

A titre de solvant approprié, on peut notamment utiliser le tétrahydrofurane, la méthyl éthyl cétone, le diméthylformamide, le diméthylacetamide, la tétraméthylurée, le diméthylsulfoxyde, le triméthylphosphate, la N-méthyl-2-pyrrolidone, l'acétone, la méthyl isobutyl cétone, les éthers de glycol, les glycol éther esters, le N-butyl acétate, la cyclohexanone, l'alcool diacétone, la diisobutylcétone, l'éthyl acéto acétate, le butyrolactone, l'isophorone, le triéthylphosphate, le carbitol acétate, le carbonate de propylène et le glycéryl triacétate.

La composition de l'invention peut également comprendre un ou plusieurs polymères supplémentaires, tels que des copolymères fluorés ferroélectriques (par exemple le P(VDF-TrFE)) ou non (par exemple P(VDF-CTFE), P(VDF-HFP)).

La composition de l'invention peut également comprendre un ou plusieurs additifs, notamment choisis parmi les plastifiants, les sels et les ignifugeants.

De manière préférée, la composition selon l'invention est dépourvue de composé de type phtalate.

Le terpolymère fluoré électroactif et le deuxième polymère sont avantageusement présents dans un rapport massique terpolymère : deuxième polymère de 50:50 à 99:1, de préférence de 70:30 à 95:5, de manière plus particulièrement préférée de 80:20 à 90:10.

Lorsque la composition comprend un solvant, celui-ci peut être de préférence présent dans une proportion massique d'au moins 50 %, de préférence d'au moins 80 %, de manière plus particulièrement préférée d'au moins 95 %, voire d'au moins 99 %.

La composition de l'invention peut être fabriquée en dissolvant ses différents composés dans un solvant (notamment tel que décrit ci-dessus). Il est préféré de dissoudre le terpolymère dans le solvant avant le deuxième polymère. Eventuellement, le solvant peut ensuite être évaporé.

Alternativement, la composition peut être fabriquée en voie fondue, en l'absence de solvant.

L'invention fournit notamment des films fabriqués à partir de compositions selon l'invention et déposés sur un substrat. Le substrat peut, par exemple, être un substrat polymérique, tel qu'un substrat de poly(téréphtalate d'éthylène) ou de polyéthylène naphthalate, ou bien encore un substrat du papier, du verre ou du silicium.

De préférence, le film est déposé en voie solvant ou fondue ; puis séché et recuit pour le cristalliser (par chauffage à une température inférieure à la température de fusion de la composition, pendant une durée supérieure ou égale à 1 minute).

L'invention fournit également des structures multicouches, comportant au moins un film de composition de l'invention et des électrodes de part et d'autre.

De telles structures peuvent notamment être réalisées :

- par enduction de la composition sur un substrat, évaporation du solvant, recuit et dépôt d'électrodes par évaporation ou pulvérisation de dépôt métallique, d'oxyde indium-étain (ITO), dépôt d'une couche de polymère conducteur, dépôt d'une couche conductrice à partir d'encres conductrices à base d'argent, de nanofils d'argent, ou de graphène... ; ou bien
- par impression de la composition sur un substrat, par exemple par sérigraphie, héliogravure, offset..., puis recuit et dépôt d'électrodes par évaporation ou pulvérisation de dépôt métallique, d'oxyde

indium-étain (ITO), dépôt d'une couche de polymère conducteur, dépôt d'une couche conductrice à partir d'encre conductrices à base d'argent, de nano-fils d'argent...

Ces structures multicouches peuvent ainsi fournir des actionneurs.

D'autres objets pouvant être réalisés grâce aux compositions de l'invention comprennent des fibres, des filaments, des câbles et des fibres muticomposants, incluant une âme centrale conductrice réalisés par voie solvant ou par extrusion.

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Afin de caractériser les propriétés électromécaniques des polymères, 15% en poids de polymère(s) électroactif(s) sont dissouts dans de la méthyl-éthyl-cétone, dans un ballon chauffant surmonté d'une colonne réfrigérée. Le mélange est effectué sous reflux à 80°C, sous agitation magnétique. Après dissolution complète, la solution est filtrée à 1 µm. La solution est ensuite déposée sous atmosphère contrôlée, par enduction, sur une plaque de verre. Le solvant est laissé à évaporer pendant 12 heures. Les films obtenus sont ensuite portés à 80°C dans un four pour éliminer les traces de solvant. Les films sont ensuite recuits à 115°C pendant 1 heure.

Des films sont ensuite placés à température ambiante, le relargage de composés volatils est examiné visuellement et par toucher après 12 heures.

Des films sont recouverts d'électrodes par évaporation sous vide d'or. Leurs propriétés diélectriques sont mesurées par spectroscopie d'impédance. Leurs propriétés mécaniques sont mesurées par analyse mécanique dynamique.

Afin de mesurer les propriétés électromécaniques, les films électrodés sont fixés sur des substrats flexibles de polytéréphtalate d'éthylène de 100 µm grâce à un adhésif (Scotch 3M ATG 924). Les multicouches ainsi réalisés sont ensuite laminés pendant 15 minutes grâce à une lamineuse D&K 4468H. Les films sont ensuite fixés sur des supports. Chaque face de film est reliée à un pôle d'un générateur de tension électrique variable (Trek 609D-6).

Lorsque l'échantillon est soumis à une tension électrique, sa déflexion est mesurée grâce à un capteur de déformation laser (BAUMER CH8501). La déformation longitudinale du film $S_{31}(E)$ de polymère est calculée à partir des propriétés mécaniques des différentes couches et de la géométrie des échantillons.

Dans l'exemple 1, le polymère utilisé est un terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) de composition molaire 61,0 / 30,1 / 8,9.

L'exemple 2 est semblable à l'exemple 1, à ceci près qu'à la fin de la dissolution du polymère, on ajoute 15 % en poids par rapport au polymère de polymère polaire non cristallin de type polyester (Palamoll 652 / BASF).

Dans l'exemple 3, il est procédé comme pour l'exemple 1, mais à la fin de la dissolution du polymère, on ajoute 15 % en poids par rapport au polymère de plastifiant non polymérique diéthyl-hexyl phtalate.

Ce plastifiant est classifié cancérigène, mutagène et reprotoxique.

	S ₃₁ (10 V/μm) %	Relargage après 12 h	Profil éco- toxicologique
Exemple 1 (comparatif)	0,0025	Aucun	Bon
Exemple 2 (invention)	0,2	Aucun	Bon
Exemple 3 (comparatif)	0,4	Elevé	Mauvais

On constate que l'exemple correspondant à l'invention permet d'obtenir des films et des dispositifs sans relargage, à bon profil éco-toxicologique et aux propriétés électromécaniques à faible champ améliorées.

REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant :
 - au moins un terpolymère fluoré électroactif, et
 - au moins un deuxième polymère compatible avec le terpolymère fluoré électroactif, et présentant une température de transition vitreuse inférieure à celle du terpolymère fluoré électroactif.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le deuxième polymère présente une température de transition vitreuse inférieure d'au moins 5°C, de préférence d'au moins 10°C, ou d'au moins 15°C, ou d'au moins 20°C, à celle du terpolymère fluoré électroactif.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans laquelle la température de transition vitreuse du terpolymère fluoré électroactif vaut de -50°C à +10°C, de préférence de -40°C à -10°C ; et/ou la température de transition vitreuse du deuxième polymère vaut de -100°C à -0°C, de préférence de -100°C à -40°C.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 3, dans laquelle le terpolymère fluoré électroactif est un terpolymère de fluorure de vinylidène, de trifluoroéthylène et d'un tiers monomère.
5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle le tiers monomère est le chlorofluoro-1,1-éthylène ou le chlorotrifluoroéthylène.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le deuxième polymère est un polyester, de préférence choisi parmi les polyadipates, les polyglutarates et les polysébaçates.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le terpolymère fluoré électroactif et le deuxième polymère sont présents dans un rapport massique de 50:50 à 99:1, de préférence de 70:30 à 95:5, de manière plus particulièrement préférée de 80:20 à 90:10.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant au moins un solvant, de préférence choisi parmi le tétrahydrofurane, la méthyl éthyl cétone, le diméthylformamide, le diméthylacetamide, la tétraméthylurée, le diméthylsulfoxyde, le triméthylphosphate, la N-méthyl-2-pyrrolidone, l'acétone, la méthyl isobutyl cétone, les éthers de glycol, les glycol éther esters, le N-butyl acétate, la cyclohexanone, l'alcool diacétone, la diisobutylcétone, l'éthyl acéto acétate, le butyrolactone, l'isophorone, le triéthylphosphate, le carbitol acétate, le carbonate de propylène et le glycéryl triacétate.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle :
 - le terpolymère fluoré électroactif présente un poids moléculaire de 200 000 à 1 500 000, de préférence de 250 000 à 1 000 000, plus particulièrement de 300 000 à 700 000 ; et/ou
 - le deuxième polymère présente un poids moléculaire de 500 à 700 000, de préférence de 2 000 à 100 000, et plus particulièrement de 5 000 à 20 000.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant également un copolymère fluoré, notamment ferroélectrique, de préférence choisi parmi les copolymères de fluorure de vinylidène et de trifluoroéthylène, de fluorure de vinylidène et de chlorotrifluoroéthylène, de fluorure de vinylidène et de tétra fluoroéthylène, et de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle le terpolymère fluoré électroactif est un terpolymère relaxeur.
12. Procédé de fabrication d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant une étape de mélange du terpolymère fluoré électroactif avec le deuxième polymère.
13. Procédé de fabrication selon la revendication 12, dans lequel le mélange est effectué dans un solvant, de préférence choisi parmi le tétrahydrofurane, la méthyl éthyl cétone, le diméthylformamide, le diméthylacetamide, la tétraméthylurée, le diméthylsulfoxyde, le triméthylphosphate, la N-méthyl-2-pyrrolidone, l'acétone, la méthyl

isobutyl cétone, les éthers de glycol, les glycol éther esters, le N-butyl acétate, la cyclohexanone, l'alcool diacétone, la diisobutylcétone, l'éthyl acéto acétate, le butyrolactone, l'isophorone, le triéthylphosphate, le carbitol acétate, le carbonate de propylène et le glycéryl triacétate ; de préférence en dissolvant le terpolymère fluoré électroactif puis le deuxième polymère dans le solvant.

- 14.** Dispositif comprenant un substrat, et un film de la composition selon l'une des revendications 1 à 11 disposé sur celui-ci.
- 15.** Dispositif selon la revendication 14, comprenant en outre des électrodes de part et d'autre du film, ledit dispositif étant de préférence un actionneur.
- 16.** Procédé de fabrication du dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, comprenant une étape de dépôt du film sur le substrat.
- 17.** Procédé de fabrication du dispositif selon la revendication 16, dans lequel l'étape du dépôt est une étape d'enduction ou d'impression de la composition sur le substrat.
- 18.** Procédé de fabrication du dispositif selon l'une quelconque des revendications 16 ou 17, comprenant une étape supplémentaire de dépôt d'électrodes, de préférence par évaporation ou pulvérisation de métal, d'oxyde indium-étain, d'une couche de polymère conducteur, d'encre conductrice à base d'argent, de nanofils d'argent, ou de graphène.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/050042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D127/16 C08L27/16 H01L41/193
ADD. C08L67/02

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)
C09D C08L H01L

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, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/248945 A1 (KOO CHONG-MIN [KR] ET AL) 4 October 2012 (2012-10-04)	1-5,7-9, 11-18
Y	paragraph [0078] - paragraph [0079] paragraph [0085] example 1 claims 1,9-12	10
Y	----- JEAN-FABIEN CAPSAL ET AL: "Plasticized relaxor ferroelectric terpolymer: Toward giant electrostriction, high mechanical energy and low electric field actuators", SENSORS AND ACTUATORS A: PHYSICAL, vol. 207, 19 December 2013 (2013-12-19), pages 25-31, XP055213712, ISSN: 0924-4247, DOI: 10.1016/j.sna.2013.12.008 abstract ----- -/--	6,10

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 4 March 2016	Date of mailing of the international search report 11/03/2016
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 Rodríguez, Luis

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/050042

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>KIM K J ET AL: "Miscibility, phase behavior, and Curie transition in blends of vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer and Poly(1,4-butylene adipate)", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 40, no. 22, 1 October 1999 (1999-10-01), pages 6125-6134, XP004172482, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/S0032-3861(98)00825-8 claims 1,2,4 paragraph [0039] figure 8</p>	6,10
Y	<p>----- US 3 541 039 A (WHITON ALFRED C) 17 November 1970 (1970-11-17) column 1, line 55 - column 3, line 28 example 2 claims 1,3,7,8</p>	6
Y	<p>----- WO 2011/008940 A1 (PENN STATE RES FOUND [US]; ZHANG QIMING [US]; LIN MINREN [US]; LIU SHE) 20 January 2011 (2011-01-20) cited in the application paragraph [0028] - paragraph [0029] paragraph [0039] figure 8 claims 1,2,4, 10, 19 -----</p>	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/050042

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2012248945	A1	04-10-2012	KR 20120111966 A	11-10-2012
			US 2012248945 A1	04-10-2012

US 3541039	A	17-11-1970	NONE	

WO 2011008940	A1	20-01-2011	US 2012178880 A1	12-07-2012
			US 2015287906 A1	08-10-2015
			WO 2011008940 A1	20-01-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/050042

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09D127/16 C08L27/16 H01L41/193 ADD. C08L67/02		
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) C09D C08L H01L		
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, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2012/248945 A1 (KOO CHONG-MIN [KR] ET AL) 4 octobre 2012 (2012-10-04)	1-5,7-9, 11-18
Y	alinéa [0078] - alinéa [0079] alinéa [0085] exemple 1 revendications 1,9-12	10
Y	JEAN-FABIEN CAPSAL ET AL: "Plasticized relaxor ferroelectric terpolymer: Toward giant electrostriction, high mechanical energy and low electric field actuators", SENSORS AND ACTUATORS A: PHYSICAL, vol. 207, 19 décembre 2013 (2013-12-19), pages 25-31, XP055213712, ISSN: 0924-4247, DOI: 10.1016/j.sna.2013.12.008 abrégé	6,10
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 4 mars 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 11/03/2016
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 Rodríguez, Luis

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	<p>KIM K J ET AL: "Miscibility, phase behavior, and Curie transition in blends of vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer and Poly(1,4-butylene adipate)", POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 40, no. 22, 1 octobre 1999 (1999-10-01), pages 6125-6134, XP004172482, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/S0032-3861(98)00825-8 revendications 1,2,4 alinéa [0039] figure 8</p>	6,10
Y	<p>----- US 3 541 039 A (WHITON ALFRED C) 17 novembre 1970 (1970-11-17) colonne 1, ligne 55 - colonne 3, ligne 28 exemple 2 revendications 1,3,7,8</p>	6
Y	<p>----- WO 2011/008940 A1 (PENN STATE RES FOUND [US]; ZHANG QIMING [US]; LIN MINREN [US]; LIU SHE) 20 janvier 2011 (2011-01-20) cité dans la demande alinéa [0028] - alinéa [0029] alinéa [0039] figure 8 revendications 1,2,4, 10, 19</p> <p>-----</p>	10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/050042

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2012248945 A1	04-10-2012	KR 20120111966 A US 2012248945 A1	11-10-2012 04-10-2012
US 3541039 A	17-11-1970	AUCUN	
WO 2011008940 A1	20-01-2011	US 2012178880 A1 US 2015287906 A1 WO 2011008940 A1	12-07-2012 08-10-2015 20-01-2011