(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2022-513497
(P2022-513497A)
(43)公表日　令和4年2月8日(2022.2.8)

| (51)国際特許分類 | FI | テーマコード（参考） |
|---|---|---|
| *C08F 214/22 (2006.01)* | C08F 214/22 | 4J100 |

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全31頁）

(21)出願番号　特願2021-534710(P2021-534710)
(86)(22)出願日　令和1年12月16日(2019.12.16)
(85)翻訳文提出日　令和3年8月12日(2021.8.12)
(86)国際出願番号　PCT/FR2019/053074
(87)国際公開番号　WO2020/128265
(87)国際公開日　令和2年6月25日(2020.6.25)
(31)優先権主張番号　1873062
(32)優先日　平成30年12月17日(2018.12.17)
(33)優先権主張国・地域又は機関
フランス(FR)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　505005522
アルケマ フランス
フランス国 コロンブ、９２７００ リュ、デスティエンヌ、ドルブ、４２０
(71)出願人　514058706
ユニヴェルシテ・ドゥ・ボルドー
フランス・Ｆ－３３０００・ボルドー・プラース・ペイ・ベルラン・３５
(71)出願人　513277212
アンスティチュ ポリテクニーク ドゥ ボルドー
フランス国 エフ－３３４０２ タランス セデックス， アヴェニュー デュ ドクタ アルベール シュヴァイツァー， １
(71)出願人　311016455
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　光活性基を含む架橋性電気活性フルオロポリマー

(57)【要約】
本発明は、式（Ｉ）のフルオロモノマーに由来する単位を含むコポリマーであって、
（Ｉ）ＣＸ１Ｘ２＝ＣＸ３Ｘ４
（式中、Ｘ１、Ｘ２、Ｘ３及びＸ４はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択され、このフルオロモノマー中のＨ原子及び／又はＦ原子は、コポリマー中で式－Ｙ－Ａｒ－Ｒ（式中、Ｙは、酸素原子又はＮＨ基又は硫黄原子を表し、Ａｒはアリール基、好ましくはフェニル基を表し、Ｒは、１～３０個の炭素原子を含む単座基又は二座基である）の光活性基により部分的に置換されている）コポリマーに関する。コポリマーの式（Ｉ）のフルオロモノマーは、フッ化ビニリデン及びトリフルオロエチレンを含む。
本発明はまた、このコポリマーを調製する方法、このコポリマーを含む組成物、及び前記コポリマーから得られるフィルムに関する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（Ｉ）のフルオロモノマーに由来する単位を含むコポリマーであって、
（Ｉ）ＣＸ１Ｘ２＝ＣＸ３Ｘ４
（式中、Ｘ１、Ｘ２、Ｘ３及びＸ４はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択され、前記フルオロモノマー中のＨ原子及び／又はＦ原子は、前記コポリマー中で式－Ｙ－Ａｒ－Ｒ（式中、Ｙは、Ｏ原子又はＳ原子又はＮＨ基を表し、Ａｒは、アリール基、好ましくはフェニル基を表し、Ｒは、１～３０個の炭素原子を含む単座基又は二座基である）の光活性基により部分的に置換されている）、
前記式（Ｉ）のフルオロモノマーが、フッ化ビニリデン及びトリフルオロエチレンを含む、コポリマー。
【請求項２】
式（Ｉ）のフルオロモノマーが、フッ化ビニリデン及びトリフルオロエチレンからなる、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項３】
フッ化ビニリデンモノマーから得られる単位及びトリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の両方を含み、トリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の割合が、フッ化ビニリデンモノマー及びトリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の合計に対して、好ましくは１５～５５ｍｏｌ％である、請求項１又は２に記載のコポリマー。
【請求項４】
基Ａｒが、Ｙに対してオルト位、及び／又はＹに対してメタ位、及び／又はＹに対してパラ位で基Ｒにより置換される、請求項１～３の一項に記載のコポリマー。
【請求項５】
基Ｒが、カルボニル官能基を含み、好ましくは、アセチル基、置換又は非置換のベンゾイル基、置換又は非置換のフェニルアセチル基、フタロイル基、及びホスフィンオキシドアシル基（ホスフィンは、メチル基、エチル基及びフェニル基から選択される１つ以上の基で置換されている）から選択される、請求項１～４の一項に記載のコポリマー。
【請求項６】
基Ａｒがメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒが非置換ベンゾイル基であるか、又は基Ａｒがパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒが非置換ベンゾイル基であるか、又はＡｒがパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒがヒドロキシル基でパラ位で置換されたベンゾイル基であるか、又は基Ａｒがメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒがアセチル基であるか、又は基Ａｒがパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはアセチル基であるか、又は基Ａｒがオルト位で置換されたフェニルであり、基Ｒがヒドロキシル基でカルボニル基にα置換されたフェニルアセチル基であるか、又は基Ａｒがメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒがヒドロキシル基でカルボニル基に対してα置換されたフェニルアセチル基であるか、又は基Ａｒがオルト位で置換されたフェニルであり、基Ｒがホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒがメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒがホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒがパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒがホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒがオルト位及びメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒがフタロイル基である、請求項５に記載のコポリマー。
【請求項７】
式－Ｙ－Ａｒ－Ｒの光活性基で置換された前記コポリマー中の式（Ｉ）のフルオロモノマーのＨ原子及びＦ原子のモル割合が、０．１％～２０％、好ましくは１％～１０％、より好ましくは２％～８％である、請求項１～６の一項に記載のコポリマー。
【請求項８】
請求項１～７の一項に記載のコポリマーの調製方法であって、
式（Ｉ）のフルオロモノマー：
ＣＸ１Ｘ２＝ＣＸ３Ｘ４（式中、Ｘ１、Ｘ２、Ｘ３及びＸ４はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び１

～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択される）に由来する単位を含み、
前記式（Ｉ）のフルオロモノマーがフッ化ビニリデン及びトリフルオロエチレンを含む、出発コポリマーを提供することと、
前記出発コポリマーを、式－Ｙ－Ａｒ－Ｒ（式中、Ｙは、Ｏ原子又はＳ原子又はＮＨ基を表し、Ａｒは、アリール基、好ましくはフェニル基を表し、Ｒは、１～３０個の炭素原子を含む単座基又は二座基である）の光活性分子と接触させることと
を含む調製方法。
【請求項９】
前記接触させることが、好ましくは、ジメチルスルホキシド；ジメチルホルムアミド；ジメチルアセトアミド；ケトン、特に、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロペンタノン；フラン、特にテトラヒドロフラン；エステル、特に、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート；カーボネート、特にジメチルカーボネート；及びホスフェート、特にリン酸トリエチルから選択される溶媒中で行われる、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記出発コポリマーを前記光活性分子と接触させる前に、前記光活性分子を塩基と反応させる工程をさらに含み、前記塩基が、好ましくは炭酸カリウムである、請求項８又は９に記載の方法。
【請求項１１】
前記出発コポリマーを前記光活性分子と接触させることが、２０～１２０℃、好ましくは３０～９０℃の温度で行われる、請求項８～１０の一項に記載の方法。
【請求項１２】
請求項１～７のいずれかに記載のコポリマーを含み、液体ビヒクル中の前記コポリマーの溶液又は分散液である組成物。
【請求項１３】
式（Ｉ）のフルオロモノマー：
（Ｉ）$CX_1X_2=CX_3X_4$
（式中、$X_1$、$X_2$、$X_3$及び$X_4$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択される）
に由来する単位を含む第２のコポリマーをさらに含む、請求項１２に記載の組成物。
【請求項１４】
第２のコポリマーの式（Ｉ）のフルオロモノマーが、フッ化ビニリデン及び／又はトリフルオロエチレンを含み、好ましくはフッ化ビニリデン及びトリフルオロエチレンからなる、請求項１３に記載の組成物。
【請求項１５】
第２のコポリマーが、フッ化ビニリデンモノマーに由来する単位及びトリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の両方を含み、トリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の割合が、フッ化ビニリデンモノマー及びトリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の合計に対して、好ましくは１５～５５ｍｏｌ％である、請求項１３又は１４に記載の組成物。
【請求項１６】
含有量を請求項１～７の一項に記載のコポリマー及び第２のコポリマーの合計に対して表して、５％～９５重量％の請求項１～７の一項に記載のコポリマー及び５％～９５重量％の第２のコポリマーを含み、好ましくは３０％～７０重量％の請求項１～７の一項に記載のコポリマー及び３０％～７０重量％の第２のコポリマーを含む、請求項１３～１５の一項に記載の組成物。
【請求項１７】
反応性二重結合に関して二官能性又は多官能性である少なくとも１種の（メタ）アクリル

モノマーを含む、請求項１２～１６の一項に記載の組成物。
【請求項１８】
反応性二重結合に関して二官能性又は多官能性である前記（メタ）アクリルモノマーが、（メタ）アクリル型の少なくとも２つの反応性二重結合を含有するモノマー若しくはオリゴマー、又は、ジオール、トリオール若しくはポリオール、ポリエステル、エーテル、ポリエーテル、ポリウレタン、エポキシ、シアヌレート若しくはイソシアヌレートから選択される二官能性又は多官能性の（メタ）アクリルモノマー若しくはオリゴマーである、請求項１７に記載の組成物。
【請求項１９】
前記（メタ）アクリルモノマーが、以下の化合物のリストから選択される、請求項１８に記載の組成物：ドデカンジメタクリレート、１，３－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、アルコキシル化ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、アルコキシル化ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ドデシルジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、直鎖アルカンジ（メタ）アクリレート、エトキシル化ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、エトキシル化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタ（メタ）アクリレートエステル、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシル化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、アルコキシル化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、プロポキシル化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ドデカンジオールジ（メタ）アクリレート、ドデカンジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ／ヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、プロポキシル化グリセリルトリ（メタ）アクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、及びそれらの組み合わせ。
【請求項２０】
フィルムを製造する方法であって、
請求項１～７の一項に記載のコポリマー又は請求項１２～１９の一項に記載の組成物を基材上に堆積させることと、
前記コポリマー又は前記組成物を架橋することと
を含む方法。
【請求項２１】
前記架橋することが、所定のパターンに従って実施され、続いて、コポリマー又は組成物の架橋されていない部分を、それらを溶媒と接触させることによって除去することを含む、請求項２０に記載の方法。
【請求項２２】
請求項２０又は２１に記載の方法を介して得られたフィルム。
【請求項２３】
請求項２２に記載のフィルムを含む電子デバイスであって、好ましくは、電界効果トランジスタ、メモリデバイス、コンデンサ、センサ、アクチュエータ、電気機械マイクロシス

テム及び触覚デバイスから選択される、電子デバイス。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、光活性基を含む架橋性電気活性フルオロポリマー、その調製方法、及びそれから製造されたフィルムに関する。
【背景技術】
【０００２】
電気活性フルオロポリマー又はＥＡＦＰは、主にポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）の誘導体である。これに関しては、論文、Ｖｉｎｙｌｉｄｅｎｅ ｆｌｕｏｒｉｄｅ－ａｎｄ ｔｒｉｆｌｕｏｒｏｅｔｈｙｌｅｎｅ－ｃｏｎｔａｉｎｉｎｇ ｆｌｕｏｒｉｎａｔｅｄ ｅｌｅｃｔｒｏａｃｔｉｖｅ ｃｏｐｏｌｙｍｅｒｓ．Ｈｏｗ ｄｏｅｓ ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ｉｍｐａｃｔ ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ？ ｂｙ Ｓｏｕｌｅｓｔｉｎ ｅｔ ａｌ．， ｉｎ Ｐｒｏｇ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．２０１７（ＤＯＩ：１０．１０１６／ｊ．ｐｒｏｇｐｏｌｙｍｓｃｉ．２０１７．０４．００４）を参照されたい。これらのポリマーは、特に興味深い誘電特性及び電気機械特性を有する。フッ化ビニリデン（ＶＤＦ）及びトリフルオロエチレン（ＴｒＦＥ）モノマーから形成されたフッ素化コポリマーは、それらの圧電特性、焦電特性及び強誘電特性のために特に興味深い。それらは、特に、機械的又は熱的エネルギーの電気エネルギーへの変換、又はその逆を可能にする。
【０００３】
電気活性フルオロポリマーは、一般にインク配合物を使用した堆積によってフィルムに成形される。電気活性デバイスの製造中、所定のパターンに従ってフィルムの一部又は全部を不溶性にすることが必要な場合がある。その理由は、所望のデバイスを製造するために、ポリマーフィルム上に他の層を堆積させることがしばしば必要であるからである。他の層のこの堆積は、溶媒の使用を伴うことが多い。電気活性フルオロポリマーが架橋されていない場合、他の層の堆積中にこの溶媒によって分解され得る。
【０００４】
フルオロポリマーを架橋するためのいくつかの方法が提案されている。最も一般的に用いられる架橋方法としては、熱処理、電子ビーム照射、Ｘ線照射、及びＵＶ照射が挙げられる。
【０００５】
Ｔａｎ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｊ．Ｍａｔ．Ｃｈｅｍ．Ａ ２０１３（ｐａｇｅｓ １０３５３－１０３６１）の論文は、過酸化化合物の存在下での熱処理によるＰ（ＶＤＦ－ＴｒＦＥ）コポリマーの架橋を記載している。
【０００６】
Ｓｈｉｎ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ａｐｐｌ．Ｍａｔｅｒ．Ｉｎｔｅｒ．２０１１（ｐａｇｅｓ ５８２－５８９）の論文は、別の架橋剤、すなわち２，４，４－トリメチル－１，６－ヘキサンジアミンの存在下での熱処理によるＰ（ＶＤＦ－ＴｒＦＥ）コポリマーの架橋を記載している。
【０００７】
しかしながら、熱処理による架橋は、加熱によるデバイスの処理のために、多層電子デバイスの１つ以上の層を破壊する危険性を有する。さらに、この架橋方法は選択的架橋を不可能にするので、熱処理は、規定のパターンを有するフィルムの製造が可能でなくなる。
【０００８】
Ｄｅｓｈｅｎｇ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｆｅｒｒｏｅｌｅｃｔｒｉｃｓ ２００１（ｐａｇｅｓ ２１－２６）、及びＹａｎｇ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｐｏｌｙｍｅｒ ２０１３（ｐａｇｅｓ １７０９－１７２８）の論文は、電子ビームの照射を用いたフルオロポリマーの架橋を記載している。
【０００９】
Ｍａｎｄａｌ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ａｐｐｌ．Ｓｕｒｆ．Ｓｃｉ．２０１２（ｐａｇｅｓ

２０９－２１３）の論文は、Ｘ線照射を用いたフルオロポリマーの架橋を記載している。
【００１０】
そのような照射は高エネルギーであり、したがって、ポリマー鎖の構造に影響を及ぼす化学的副反応を生じさせる可能性がある。
【００１１】
ＵＳ２００７／０１６６８３８は、ビスアジド光開始剤の存在下でのＵＶ照射によってフルオロポリマーを架橋する方法を記載している。
【００１２】
同様の技術は、ｖａｎ Ｂｒｅｅｍｅｎ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．２０１１（Ｎｏ．１８３３０２）、及びＣｈｅｎ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｒａｐｉｄ．Ｃｏｍｍ．２０１１（ｐａｇｅｓ ９４－９９）の論文に記載されている。
【００１３】
ＷＯ２０１５／２００８７２は、フッ化ビニリデンに基づくポリマーと、非求核性感光性基材と、架橋剤とを含む架橋組成物を記載している。
【００１４】
Ｈｏｕ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｐｏｌｙｍ．Ｊ．２００８（ｐａｇｅｓ ２２８－２３２）の論文は、光開始剤としての４－メトキシベンゾフェノンメタクリレート及び光開始剤を活性化するための助剤の存在下におけるＵＶ照射によるアクリレートポリマーの架橋を記載している。
【００１５】
これらの文献の全てにおいて、架橋は、ポリマーに加えて架橋剤の存在を必要とする。この薬剤を添加すると、ポリマーフィルムの作製がより複雑になり、電気活性特性の低下を引き起こす可能性がある。ポリマーフィルムを調製するための配合物に使用される成分の数を減らすことが一般に望ましい。
【００１６】
Ｋｉｍ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｓｃｉｅｎｃｅ ２０１２（ｐａｇｅｓ １２０１－１２０５）の論文は、ベンゾフェノン分子を含む非フルオロポリマーのＵＶ照射による架橋を記載している。
【００１７】
ＷＯ２０１３／０８７５００は、ＶＤＦ、ＴｒＦＥ、及びアジド基を含有する第３のモノマーを重合することによって製造されたフルオロポリマーを記載している。このフルオロポリマーを、続いて、好ましくは架橋剤の存在下で架橋することもできる。
【００１８】
ＷＯ２０１３／０８７５０１は、ＶＤＦ及びＴｒＦＥに由来する単位を含むフルオロポリマーと、アジド基を含む架橋剤とを含む組成物に関する。
【００１９】
ＷＯ２０１５／１２８３３７は、ＶＤＦ、ＴｒＦＥ、及び第３の（メタ）アクリルモノマーを重合することによって製造されたフルオロポリマーを記載している。このフルオロポリマーを、続いて、好ましくは架橋剤の存在下で架橋することもできる。
【００２０】
ＷＯ２０１０／０２１９６２は、アジド基を含むフルオロポリマーを記載しており、これは、フルオロポリマーをアジド化合物と反応させることによって、又はアジド化合物の存在下でモノマーを重合することによって得ることができる。この文献に示されているフルオロポリマーの例は、アジ化ナトリウムと反応する、ＶＤＦ及びＨＦＰ（ヘキサフルオロプロピレン）に基づくコポリマー、又はヨード末端ポリマー（ＰＶＤＦ－Ｉ及び１－ヨードペルフルオロオクタン）である。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００２１】

【特許文献１】米国特許出願公開第２００７／０１６６８３８号明細書
【特許文献２】国際公開第２０１５／２００８７２号
【特許文献３】国際公開第２０１３／０８７５００号
【特許文献４】国際公開第２０１３／０８７５０１号
【特許文献５】国際公開第２０１５／１２８３３７号
【特許文献６】国際公開第２０１０／０２１９６２号
【非特許文献】
【００２２】
【非特許文献１】Ｖｉｎｙｌｉｄｅｎｅ ｆｌｕｏｒｉｄｅ－ ａｎｄ ｔｒｉｆｌｕｏｒｏｅｔｈｙｌｅｎｅ－ｃｏｎｔａｉｎｉｎｇ ｆｌｕｏｒｉｎａｔｅｄ ｅｌｅｃｔｒｏａｃｔｉｖｅ ｃｏｐｏｌｙｍｅｒｓ．Ｈｏｗ ｄｏｅｓ ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ｉｍｐａｃｔ ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ？ ｂｙ Ｓｏｕｌｅｓｔｉｎ ｅｔ ａｌ．， ｉｎ Ｐｒｏｇ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．２０１７（ＤＯＩ：１０．１０１６／ｊ．ｐｒｏｇｐｏｌｙｍｓｃｉ．２０１７．０４．００４）
【非特許文献２】Ｔａｎ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｊ．Ｍａｔ．Ｃｈｅｍ．Ａ ２０１３（ｐａｇｅｓ １０３５３－１０３６１）
【非特許文献３】Ｓｈｉｎ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ａｐｐｌ．Ｍａｔｅｒ．Ｉｎｔｅｒ．２０１１（ｐａｇｅｓ ５８２－５８９）
【非特許文献４】Ｄｅｓｈｅｎｇ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｆｅｒｒｏｅｌｅｃｔｒｉｃｓ ２００１（ｐａｇｅｓ２１－２６）
【非特許文献５】Ｙａｎｇ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｐｏｌｙｍｅｒ ２０１３（ｐａｇｅｓ １７０９－１７２８）
【非特許文献６】Ｍａｎｄａｌ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ａｐｐｌ．Ｓｕｒｆ．Ｓｃｉ．２０１２（ｐａｇｅｓ ２０９－２１３）
【非特許文献７】ｖａｎ Ｂｒｅｅｍｅｎ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．２０１１（Ｎｏ．１８３３０２）
【非特許文献８】Ｃｈｅｎ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｒａｐｉｄ．Ｃｏｍｍ．２０１１（ｐａｇｅｓ ９４－９９）
【非特許文献９】Ｈｏｕ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｐｏｌｙｍ．Ｊ．２００８（ｐａｇｅｓ２２８－２３２）
【非特許文献１０】Ｋｉｍ ｅｔ ａｌ．ｉｎ Ｓｃｉｅｎｃｅ ２０１２（ｐａｇｅｓ １２０１－１２０５）
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００２３】
したがって、上記の有用な特性（特に、圧電性、焦電性及び強誘電性）を有し、その後、効率的に架橋することができると同時に、架橋後にこれらの有用な特性を本質的に保存している電気活性フルオロポリマーを提供することが実際に必要とされている。
【課題を解決するための手段】
【００２４】
本発明は、第１に、式（Ｉ）のフルオロモノマーに由来する単位を含むコポリマーであって、
（Ｉ）$CX_1X_2=CX_3X_4$
（式中、$X_1$、$X_2$、$X_3$及び$X_4$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択され、このフルオロモノマー中のＨ原子及び／又はＦ原子は、コポリマー中で式－Ｙ－Ａｒ－Ｒ（式中、Ｙは、Ｏ原子又はＳ原子又はＮＨ基を表し、Ａｒは、アリール基、好ましくはフェニル基を表し、Ｒは、１～３０個の炭素原子を含む単座基又は二座基である）の光活性基により部分的に置換されている）コポリマーに関する。
【００２５】

特定の実施形態では、式（Ｉ）のフルオロモノマーは、フッ化ビニリデン及び／又はトリフルオロエチレンを含み、好ましくはフッ化ビニリデン及びトリフルオロエチレンからなる。

【００２６】

特定の実施形態では、コポリマーは、フッ化ビニリデンモノマーから得られる単位及びトリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の両方を含み、トリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の割合は、フッ化ビニリデンモノマー及びトリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の合計に対して、好ましくは１５～５５ｍｏｌ％である。

【００２７】

特定の実施形態では、基Ａｒは、Ｙに対してオルト位、及び／又はＹに対してメタ位、及び／又はＹに対してパラ位で基Ｒにより置換される。

【００２８】

特定の実施形態では、基Ｒはカルボニル官能基を含み、好ましくは、アセチル基、置換又は非置換のベンゾイル基、置換又は非置換のフェニルアセチル基、フタロイル基、及びホスフィンオキシドアシル基（ホスフィンは、メチル基、エチル基及びフェニル基から選択される１つ以上の基で置換されている）から選択される。

【００２９】

特定の実施形態では、基Ａｒはメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒは非置換のベンゾイル基であるか、又は基Ａｒはパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒは非置換のベンゾイル基であるか、又はＡｒはパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはヒドロキシル基でパラ位で置換されたベンゾイル基であるか、又は基Ａｒはメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはアセチル基であるか、又は基Ａｒはパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはアセチル基であるか、又は基Ａｒはオルト位で置換されたフェニルであり、基Ｒはヒドロキシル基でカルボニル基にα置換されたフェニルアセチル基であるか、又は基Ａｒはメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはヒドロキシル基でカルボニル基に対してα置換されたフェニルアセチル基であるか、又は基Ａｒはオルト位で置換されたフェニルであり、基Ｒはホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒはメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒはパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒはオルト位及びメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはフタロイル基である。

【００３０】

特定の実施形態では、式－Ｙ－Ａｒ－Ｒの光活性基で置換されたコポリマー中の式（Ｉ）のフルオロモノマーのＨ原子及びＦ原子のモル割合は、０．１％～２０％、好ましくは１％～１０％、より好ましくは２％～８％である。

【００３１】

本発明はまた、上記のコポリマーの調製方法であって、

式（Ｉ）のフルオロモノマー：ＣＸ１Ｘ２＝ＣＸ３Ｘ４（式中、Ｘ１、Ｘ２、Ｘ３及びＸ４はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択される）に由来する単位を含み、出発コポリマーを提供することと、

前記出発コポリマーを、式－Ｙ－Ａｒ－Ｒ（式中、Ｙは、Ｏ原子又はＳ原子又はＮＨ基を表し、Ａｒは、アリール基、好ましくはフェニル基を表し、Ｒは、１～３０個の炭素原子を含む単座基又は二座基である）の光活性分子と接触させることとを含む調製方法。

【００３２】

特定の実施形態では、接触させることは、好ましくは、ジメチルスルホキシド；ジメチルホルムアミド；ジメチルアセトアミド；ケトン、特に、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロペンタノン；フラン、特に、テトラヒドロフラン；エステル、特に酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート；カーボネート、特にジメチルカーボネート；及びホスフェート、特にリン酸トリエチルから選択される溶媒中で行われる。

【００３３】
特定の実施形態では、本方法は出発コポリマーを光活性分子と接触させる前に、この光活性分子を塩基と反応させる工程をさらに含み、該塩基は好ましくは炭酸カリウムである。
【００３４】
特定の実施形態では、出発コポリマーを光活性分子と接触させることは、２０～１２０℃、好ましくは３０～９０℃の温度で行われる。
【００３５】
本発明はまた、上記のコポリマーを含み、液体ビヒクル中の該コポリマーの溶液又は分散液である組成物に関する。
【００３６】
特定の実施形態では、組成物はまた、式（Ｉ）のフルオロモノマー：
（Ｉ）$CX_1X_2=CX_3X_4$
（式中、$X_1$、$X_2$、$X_3$及び$X_4$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択される）
に由来する単位を含む第２のコポリマーをさらに含む。
【００３７】
特定の実施形態では、第２のコポリマーの式（Ｉ）のフルオロモノマーは、フッ化ビニリデン及び／又はトリフルオロエチレンを含み、好ましくはフッ化ビニリデン及びトリフルオロエチレンからなる。
【００３８】
特定の実施形態では、第２のコポリマーは、フッ化ビニリデンモノマーに由来する単位及びトリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の両方を含み、トリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の割合は、フッ化ビニリデンモノマー及びトリフルオロエチレンモノマーに由来する単位の合計に対して、好ましくは１５～５５ｍｏｌ％である。
【００３９】
特定の実施形態では、組成物は、含有量を上記コポリマー及び第２のコポリマーの合計に対して表して、５％～９５重量％の上記コポリマー及び５％～９５重量％の第２のコポリマーを含み、好ましくは３０％～７０重量％の上記コポリマー及び３０％～７０重量％の第２のコポリマーを含む。
【００４０】
特定の実施形態では、組成物は、反応性二重結合に関して二官能性又は多官能性である少なくとも１種の（メタ）アクリルモノマーをさらに含む。
【００４１】
特定の実施形態では、反応性二重結合に関して二官能性又は多官能性である前記（メタ）アクリルモノマーは、（メタ）アクリル型の少なくとも２つの反応性二重結合を含有するモノマー若しくはオリゴマー、又はジオール、トリオール若しくはポリオール、ポリエステル、エーテル、ポリエーテル、ポリウレタン、エポキシ、シアヌレート若しくはイソシアヌレートから選択される二官能性又は多官能性の（メタ）アクリルモノマー若しくはオリゴマーである。
【００４２】
特定の実施形態では、前記（メタ）アクリルモノマーは、以下の化合物のリストから選択される：ドデカンジメタクリレート、１，３－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、アルコキシル化ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、アルコキシル化ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ドデシルジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、直鎖アルカンジ（メタ）アクリレート、エトキシル化ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリシク

ロデカンジメタノールジアクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、エトキシル化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタ（メタ）アクリレートエステル、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシル化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、アルコキシル化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、プロポキシル化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ドデカンジオールジ（メタ）アクリレート、ドデカンジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ／ヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、プロポキシル化グリセリルトリ（メタ）アクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、及びそれらの組み合わせ。

【００４３】

本発明はまた、フィルムを製造する方法であって、

上記コポリマー又は上記組成物を基材上に堆積させることと、

該コポリマー又は該組成物を架橋することと

を含む方法。

【００４４】

特定の実施形態では、架橋することは、所定のパターンに従って実施され、本方法は、続いて、コポリマー又は組成物の架橋されていない部分を、それらを溶媒と接触させることによって除去することを含む。

【００４５】

本発明はまた、上記方法を介して得られるフィルムに関する。

【００４６】

本発明はまた、上記フィルムを含む電子デバイスであって、この電子デバイスは、好ましくは、電界効果トランジスタ、メモリデバイス、コンデンサ、センサ、アクチュエータ、電気機械マイクロシステム及び触覚デバイスから選択される電子デバイスに関する。

【００４７】

本発明は、先行技術の欠点を克服可能にする。より具体的には、本発明は、上記の有用な特性（圧電性、焦電性及び強誘電性）を有し、その後、効率的に架橋することができると同時に、架橋後にこれらの有用な特性を本質的に保存している電気活性フルオロポリマーを提供する。架橋後、本発明は、所定のパターンを有する不溶性ポリマーフィルムを得ることを可能にする。これらの所定のパターンは、例えば、ポリマーフィルムの一部の架橋を可能にするＵＶ照射、続いて非架橋部分を除去するための現像（ｄｅｖｅｌｏｐｉｎｇ）工程によって得ることができる。

【００４８】

さらに、本発明は、過剰なエネルギー照射に頼ることなく架橋を達成することを可能にし、したがって、多層電気デバイスの他の層の劣化を回避し、必ずしも架橋剤を添加することなく架橋を達成することを可能にする。

【００４９】

しかしながら、本発明の特定の変形例では、コポリマー中に存在する光活性基がラジカル重合反応の開始を可能にできることを考慮すると、架橋助剤（ｃｒｏｓｓｌｉｎｋｉｎｇ ｃｏａｇｅｎｔ）の存在が有利であり得る。

【００５０】

本発明は、式（Ｉ）のフルオロモノマーに由来する単位を含むコポリマーの使用に基づく

。コポリマーのＨ原子及び／又はＦ原子の一部は、架橋を可能にする式－Ｙ－Ａｒ－Ｒの光活性基で置換される。この置換は、コポリマーと、光活性基を含む光活性分子とを反応させるだけでよい。Ｈ原子及び／又はＦ原子の残りの部分は保存されている。

【００５１】

本発明の１つの利点は、合成が完全に支配された既存のポリマーの範囲から架橋性ポリマーを得ることを可能にし、したがって新しい重合方法の開発を必要としないことである。

【００５２】

本発明を実施するために、２つの実施形態が特に想定され得る：

－単一のフルオロポリマーを使用し、それを光活性分子で処理して、フルオロポリマーのＨ原子及び／又はＦ原子を光活性基で部分的に置換し、次いでこのフルオロポリマーを架橋することが可能である；

－１種のみが光活性基で置換されたＨ原子及び／又はＦ原子を有するフルオロポリマーのブレンドを使用し、次いでこのフルオロポリマーのブレンドを架橋することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【００５３】

【図１】式－Ｏ－Ａｒ－Ｒの光活性基による変性の前（Ａ）及び後（Ｂ）の、実施例１に従ったポリマーの赤外吸収スペクトルを示すグラフである。波数（ｃｍ－１）を、ｘ軸上に示す。

【図２】式－Ｏ－Ａｒ－Ｒの光活性基による変性の前（Ａ）及び後（Ｂ）の、実施例１に従ったポリマーの$^{1}$Ｈ　ＮＭＲスペクトルを示すグラフである。化学シフト（ｐｐｍ）を、ｘ軸上に示す。

【図３】実施例２による架橋変性ポリマー層の光学顕微鏡写真である。

【図４】実施例２による架橋変性ポリマー層の、２０℃、０．１Ｈｚ及び２０００Ｖで測定した強誘電ヒステリシスを示す図である。ｙ軸はシフト（μＣ．ｃｍ－２）に対応し、ｘ軸は電圧（Ｖ）に対応する。

【発明を実施するための形態】

【００５４】

本発明を、以下の説明において、非限定的に、より詳細に説明する。

【００５５】

本発明は、これ以降ＦＰポリマーと呼ばれるフルオロポリマーの使用に基づく。これらのＦＰポリマーは、式－Ｙ－Ａｒ－Ｒの光活性基をグラフト化するために変性される出発ポリマーとして使用することができ、このように変性されたフルオロポリマーを、これ以降、ＭＦＰポリマーと称する。

【００５６】

ＦＰポリマー

本発明によれば、ＦＰポリマーは、式（Ｉ）のフルオロモノマー：

（Ｉ）$CX_1X_2=CX_3X_4$

（式中、$X_1$、$X_2$、$X_3$及び$X_4$はそれぞれ、Ｈ、Ｆ、及び１～３個の炭素原子を含む、任意選択的に部分的又は全体的にフッ素化されているアルキル基から独立して選択される）

に由来する単位を含む。

【００５７】

式（Ｉ）のフルオロモノマーは、少なくとも１つのフッ素原子を含む。

【００５８】

式（Ｉ）のフルオロモノマーは、好ましくは５個以下の炭素原子、より好ましくは４個以下の炭素原子、より好ましくは３個以下の炭素原子を含み、及びより好ましくは２個の炭素原子を含む。

【００５９】

ある特定の実施形態では、$X_1$、$X_2$、$X_3$及び$X_4$の各基は、独立して、Ｈ原子若しく

はＦ原子、又はＨ原子及びＦ原子から選択される１つ以上の置換基を任意選択的に含むメチル基を表す。

【００６０】

ある特定の実施形態では、Ｘ１、Ｘ２、Ｘ３及びＸ４の各基は、独立して、Ｈ原子又はＦ原子を表す。

【００６１】

特に好ましくは、式（Ｉ）のフルオロモノマーは、フッ化ビニル（ＶＦ）、フッ化ビニリデン（ＶＤＦ）、トリフルオロエチレン（ＴｒＦＥ）、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）、ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）、トリフルオロプロペン、特に３，３，３－トリフルオロプロペン、テトラフルオロプロペン、特に２，３，３，３－テトラフルオロプロペン又は１，３，３，３－テトラフルオロプロペン、ヘキサフルオロイソブチレン、パーフルオロブチルエチレン、ペンタフルオロプロペン、特に１，１，３，３，３－ペンタフルオロプロペン又は１，２，３，３，３－ペンタフルオロプロペンから選択される。

【００６２】

式（Ｉ）の最も好ましいフルオロモノマーは、フッ化ビニリデン（ＶＤＦ）及びトリフルオロエチレン（ＴｒＦＥ）である。

【００６３】

特定の変形例では、ＦＰポリマーはＰ（ＶＤＦ）ポリマーである。

【００６４】

特定の変形例では、ＦＰポリマーはＰ（ＴｒＦＥ）ポリマーである。

【００６５】

さらに他の変形例では、式（Ｉ）の２つ以上の異なるフルオロモノマーに由来する単位がＦＰポリマー中に存在してもよい。

【００６６】

ＦＰポリマーは、好ましくは、ＶＤＦ及びＴｒＦＥに同時に由来する単位を含む。

【００６７】

特定の好ましい変形例では、ＦＰポリマーはＰ（ＶＤＦ－ＴｒＦＥ）コポリマーである。

【００６８】

ＴｒＦＥに由来する単位の割合は、ＶＤＦ及びＴｒＦＥに由来する単位の合計に対して、好ましくは５～９５ｍｏｌ％であり、特に５～１０ｍｏｌ％、又は１０～１５ｍｏｌ％、又は１５～２０ｍｏｌ％；又は２０～２５ｍｏｌ％、又は２５～３０ｍｏｌ％；又は３０～３５ｍｏｌ％、又は３５～４０ｍｏｌ％、又は４０～４５ｍｏｌ％、又は４５～５０ｍｏｌ％、又は５０～５５ｍｏｌ％、又は５５～６０ｍｏｌ％、又は６０～６５ｍｏｌ％、又は６５～７０ｍｏｌ％、又は７０～７５ｍｏｌ％、又は７５～８０ｍｏｌ％、又は８０～８５ｍｏｌ％、又は８５～９０ｍｏｌ％、又は９０～９５ｍｏｌ％である。１５～５５ｍｏｌ％の範囲が特に好ましい。

【００６９】

特定の変形例では、ＦＰポリマーは、式（Ｉ）のフルオロモノマーに由来する単位からなる。

【００７０】

ＦＰポリマー中の単位のモル組成は、赤外分光法又はＲａｍａｎ分光法などの様々な手段によって決定することができる。蛍光Ｘ線分光法などの炭素又はフッ素元素の元素分析の従来の方法は、ポリマーの質量組成を明確に計算可能にし、それによってモル組成を推定することができる。

【００７１】

適切な重溶媒中のポリマー溶液の分析によって、多核、特にプロトン（$^{1}$Ｈ）及びフッ素（$^{19}$Ｆ）、ＮＭＲ技術を使用することもできる。ＮＭＲスペクトルは、多核プローブを備えたＦＴ－ＮＭＲ分光計で記録される。次いで、１つ又は他の核によって生成されたスペクトル中の、様々なモノマーによって示される特定のシグナルが同定される。したがって、例えば、ＴｒＦＥに由来する単位は、プロトンＮＭＲにおいて、ＣＦＨ基に特異的な

特定のシグナル（約５ｐｐｍ）を示す。同じことがＶＤＦのＣＨ$_2$基（３ｐｐｍを中心とする広い未分解ピーク）にも当てはまる。２つのシグナルの相対積分は、２つのモノマーの相対的存在量、すなわちＶＤＦ／ＴｒＦＥモル比を示す。

【００７２】

同様に、例えば、ＴｒＦＥの－ＣＦＨ基は、フッ素ＮＭＲにおいて特徴的で十分に単離されたシグナルを示す。プロトンＮＭＲ及びフッ素ＮＭＲで得られた様々なシグナルの相対積分の組み合わせは、その解が様々なモノマーに由来する単位のモル濃度を提供する連立方程式をもたらす。

【００７３】

したがって、当業者は、あいまいさなく、必要な精度でＦＰポリマーの組成を決定可能にする一連の方法又は方法の組み合わせを利用可能である。

【００７４】

ＦＰポリマーは、好ましくはランダムで線状である。

【００７５】

これは有利には熱可塑性であり、（フルオロエラストマーとは対照的に）エラストマー性ではないか、又はあまりエラストマー性ではない。

【００７６】

ＦＰポリマーは、均一であっても不均一であってもよい。均一なポリマーは均一な鎖構造を有し、様々なモノマーに由来する単位の統計的分布は鎖間でほとんど変化しない。不均一ポリマーでは、鎖は、多峰性又は拡散型の、様々なモノマーに由来する単位の分布を有する。したがって、不均一ポリマーは、所与の単位においてより豊富である鎖を含み、及びこの単位においてより乏しい鎖を含む。不均一ポリマーの例は、ＷＯ２００７／０８０３３８に見られる。

【００７７】

ＦＰポリマーは電気活性ポリマーである。

【００７８】

特に好ましくは、０～１５０℃、好ましくは１０～１４０℃の誘電率最大値を有する。強誘電ポリマーの場合、この最大値は「キュリー温度」と呼ばれ、強誘電相から常誘電相への転移に相当する。この温度最大値又は転移温度は、示差走査熱量測定又は誘電分光法によって測定することができる。

【００７９】

ポリマーは、好ましくは９０～１８０℃、より詳細には１００～１７０℃の融点を有する。融点は、規格ＡＳＴＭ　Ｄ３４１８に従って示差走査熱量測定によって測定することができる。

【００８０】

ＦＰポリマーの製造

ＦＰポリマーは、乳化重合、懸濁重合及び溶液重合などの任意の公知の方法を使用して製造することができる。

【００８１】

ポリマーの重量平均モル質量Ｍｗは、好ましくは少なくとも１０００００ｇ．ｍｏｌ$^{-1}$、好ましくは少なくとも２０００００ｇ．ｍｏｌ$^{-1}$、より好ましくは少なくとも３０００００ｇ．ｍｏｌ$^{-1}$、又は少なくとも４０００００ｇ．ｍｏｌ$^{-1}$である。これは、反応器内の温度などの特定の方法パラメータを変更することによって、又は移動剤を添加することによって調整することができる。

【００８２】

分子量分布は、多孔度が漸増する３つのカラムのセットを用いて、溶離液としてジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）中のＳＥＣ（サイズ排除クロマトグラフィー）によって推定することができる。固定相はスチレン－ＤＶＢゲルである。検出方法は、屈折率の測定に基づいており、ポリスチレン標準を用いて較正が行われる。サンプルをＤＭＦに０．５ｇ／ｌで溶解し、０．４５μｍナイロンフィルターに通して濾過する。

【００８３】
ＭＦＰポリマー
ＭＦＰポリマーは、式－Ｙ－Ａｒ－Ｒ（式中、Ｙは、Ｏ原子又はＳ原子又はＮＨ基を表し、Ａｒは、アリール基、好ましくはフェニル基を表し、Ｒ、は１～３０個の炭素原子を含む単座基又は二座基である）の光活性基をポリマー鎖に組み込むように、式ＨＹ－Ａｒ－Ｒの光活性分子と反応させることによってＦＰポリマーから製造することができる。
【００８４】
「単座基」という用語は、この基Ｒの１個の原子のみを介して基Ａｒに結合する基を意味する。
【００８５】
「二座基」という用語は、この基Ｒの２つの異なる原子を介して、好ましくは基Ａｒの２つの異なる位置で基Ａｒに結合する基を意味する。
【００８６】
特定の実施形態では、基Ａｒは、Ｙに対してオルト位、及び／又はＹに対してメタ位、及び／又はＹに対してパラ位で基Ｒで置換されてもよい。
【００８７】
基Ｒは、特に、２～２０個の炭素原子、又は３～１５個の炭素原子、又は４～１０個の炭素原子、より好ましくは６～８個の炭素原子を含み得る。
【００８８】
基Ｒは、置換又は非置換であり得るアルキル又はアリール又はアリールアルキル又はアルキルアリール鎖を含み得る。基Ｒは、Ｏ、Ｎ、Ｓ、Ｐ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉから選択される１つ以上のヘテロ原子を含み得る。
【００８９】
基Ｒは好ましくはカルボニル官能基を含み、好ましくは、アセチル基、置換又は非置換のベンゾイル基、置換又は非置換のフェニルアセチル基、フタロイル基、及びホスフィンオキシドアシル基（ホスフィンは、特に、メチル基、エチル基及びフェニル基から選択される１つ以上の基で任意選択的に置換されている）から選択することができる。
【００９０】
特定の実施形態では、基Ａｒ上の唯一の置換基は基Ｒである。他の実施形態では、１～３０個の炭素原子を含む１つ（又はそれ以上）の追加の置換基を含んでもよい。追加の置換基は、Ｏ、Ｎ、Ｓ、Ｐ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉから選択される１つ以上のヘテロ原子を含んでもよい。さらに、追加の置換基は、例えば、脂肪族炭素系鎖であってもよい。又は、追加の置換基は、置換若しくは非置換のアリール基、好ましくはフェニル基、又は芳香族若しくは非芳香族複素環であってもよい。
【００９１】
特定の実施形態では、基Ａｒはメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒは非置換のベンゾイル基であるか、又は基Ａｒはパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒは非置換のベンゾイル基であるか、又はＡｒはパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはヒドロキシル基でパラ位で置換されたベンゾイル基であるか、又は基Ａｒはメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはアセチル基であるか、又は基Ａｒはパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはアセチル基であるか、又は基Ａｒはオルト位で置換されたフェニルであり、基Ｒはヒドロキシル基でカルボニル基にα置換されたフェニルアセチル基であるか、又は基Ａｒはメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはヒドロキシル基でカルボニル基に対してα置換されたフェニルアセチル基であるか、又は基Ａｒはオルト位で置換されたフェニルであり、基Ｒはホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒはメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒはパラ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはホスフィンオキシドアシル基であるか、又は基Ａｒはオルト位及びメタ位で置換されたフェニルであり、基Ｒはフタロイル基である。
【００９２】
好ましくは、Ｙは酸素原子である。

【００９３】
したがって、光活性分子は、例えば、３－ヒドロキシベンゾフェノン、４－ヒドロキシベンゾフェノン、１－ヒドロキシアントラキノン、２－ヒドロキシアントラキノン、３－ヒドロキシアセトフェノン、４－ヒドロキシアセトフェノン、４，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシベンゾイン、４－ヒドロキシベンゾイン、エチル－（４－ヒドロキシ－２，６－ジメチルベンゾイル）フェニルホスフィネート及び（４－ヒドロキシ－４，６－トリメチルベンゾイル）（２，４，６トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシドから選択され得る。
【００９４】
光活性分子はまた、以下から選択することもできる：２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン（フェニル基もまたカルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でヒドロキシル基で置換されている）；２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ位でヒドロキシル基で置換されている）；２，４，６－トリメチルベンゾイルエチルフェニルホスフィネート（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ位でヒドロキシル基で置換されている）；１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でヒドロキシル基で置換されている）；ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキシド（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ又はパラ位でヒドロキシル基で置換されている）；１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト又はメタ位でヒドロキシル基で置換されている）；２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でヒドロキシル基で置換されている）；２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノプロパン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト又はメタ位でヒドロキシル基で置換されている）；２，４－ジエチルチオキサントン（チオキサントン基もヒドロキシル基で置換されている）。
【００９５】
又は、ＹはＮＨ基であってもよい。
【００９６】
したがって、光活性分子はまた、以下から選択することもできる：２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン（フェニル基もまたカルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でアミン基で置換されている）；２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ位でアミン基で置換されている）；２，４，６－トリメチルベンゾイルエチルフェニルホスフィネート（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ位でアミン基で置換されている）；１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でアミン基で置換されている）；ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキシド（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ又はパラ位でアミン基で置換されている）；１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト又はメタ位でアミン基で置換されている）；２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でアミン基で置換されている）；２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノプロパン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト又はメタ位でアミン基で置換されている）；２，４－ジエチルチオキサントン（チオキサントン基もアミン基で置換されている）。
【００９７】
又は、Ｙは硫黄原子であってもよい。
【００９８】

したがって、光活性分子はまた、以下から選択することもできる：２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン（フェニル基もまたカルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でチオール基で置換されている）；２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ位でチオール基で置換されている）；２，４，６－トリメチルベンゾイルエチルフェニルホスフィネート（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ位でチオール基で置換されている）；１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でチオール基で置換されている）；ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキシド（フェニル基もまた、カルボニル基に対してメタ又はパラ位でチオール基で置換されている）；１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト又はメタ位でチオール基で置換されている）；２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト、メタ又はパラ位でチオール基で置換されている）；２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノプロパン－１－オン（フェニル基もまた、カルボニル基に対してオルト又はメタ位でチオール基で置換されている）；２，４－ジエチルチオキサントン（チオキサントン基もチオール基で置換されている）。

【００９９】

ＦＰポリマーは、ＦＰポリマーが溶解された溶媒中でＦＰポリマーと光活性分子とを組み合わせることによってＭＦＰポリマーに変換され得る。

【０１００】

使用される溶媒は、特に、ジメチルホルムアミド；ジメチルアセトアミド；ジメチルスルホキシド；ケトン、特にアセトン、メチルエチルケトン（又はブタン－２－オン）、メチルイソブチルケトン及びシクロペンタノン；フラン、特にテトラヒドロフラン；エステル、特に酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート；カーボネート、特にジメチルカーボネート；及びホスフェート、特にリン酸トリエチルであってよい。これらの化合物の混合物も使用することができる。

【０１０１】

光活性分子を脱プロトン化し、式－Ｙ－Ａｒ－Ｒ（式中、Ｙ、Ａｒ及びＲは上記で定義した通りである）の光活性アニオンを形成するために、光活性分子を溶媒中のＦＰポリマーと接触させる前に塩基と反応させてもよい。

【０１０２】

光活性分子を脱プロトン化するために使用される塩基は、９～１２．５、好ましくは１０～１２のｐＫａを有し得る。

【０１０３】

光活性分子を脱プロトン化するために使用される塩基は、好ましくは炭酸カリウム、炭酸カルシウム及び炭酸ナトリウムから選択され、好ましくは炭酸カリウムである。

【０１０４】

塩基は、光活性分子に対して１～１．２５当量、又は１．２５～１．５当量、又は１．５～２．０当量、又は２．０～３．０当量、又は３．０～４．０当量、又は４．０～５．０当量、又は５．０～６．０当量、又は６．０～７．０当量、又は７．０～８．０当量のモル量で使用され得る。

【０１０５】

光活性分子と塩基との反応は、上述のように、溶媒中で行うことができる。

【０１０６】

光活性分子と塩基との反応に使用される溶媒は、ＦＰポリマーを光活性分子と接触させるために使用される溶媒と同じであっても、異なっていてもよい。好ましくは、光活性分子と塩基との反応に使用される溶媒は、ＦＰポリマーを光活性分子と接触させるために使用

される溶媒と同じである。
【０１０７】
光活性分子と塩基との反応は、２０～８０℃、より好ましくは３０～７０℃の温度で行うことができる。
【０１０８】
光活性分子と塩基との反応の持続時間は、例えば、５分～５時間、好ましくは１５分～２時間、より好ましくは３０分～１時間であり得る。
【０１０９】
特定の実施形態では、光活性分子を塩基と反応させる工程の後に、過剰の塩基を除去する工程を行ってもよい。
【０１１０】
反応媒体中に導入されるＦＰポリマーの濃度は、例えば１～２００ｇ／ｌ、好ましくは５～１００ｇ／ｌ、より好ましくは１０～５０ｇ／ｌであり得る。
【０１１１】
反応混合物に導入される光活性分子の量は、Ｈ原子及び／又はＦ原子の光活性基による所望の置換度に応じて調整することができる。したがって、この量は、０．１～０．２モル当量（ＦＰポリマー中に存在するＨ原子及び／又はＦ原子に対して、反応媒体中に導入された光活性基）；又は０．２～０．３モル当量；又は０．３～０．４モル当量；又は０．４～０．５モル当量；又は０．５～０．６モル当量；又は０．６～０．７モル当量；又は０．７～０．８モル当量；又は０．８～０．９モル当量；又は０．９～１．０モル当量；又は１．０～１．５モル当量；又は１．５～２モル当量；又は２～５モル当量；又は５～１０モル当量；又は１０～５０モル当量であり得る。
【０１１２】
ＦＰポリマーと光活性分子との反応は、撹拌しながら行うことが好ましい。
【０１１３】
ＦＰポリマーと光活性分子との反応は、好ましくは２０～１２０℃、より好ましくは３０～９０℃、より詳細には４０～７０℃の温度で行われる。
【０１１４】
ＦＰポリマーと光活性分子との反応の持続時間は、例えば、１５分～９６時間、好ましくは１時間～８４時間、より好ましくは２時間～７２時間であり得る。
【０１１５】
所望の反応時間に達したら、ＭＦＰポリマーを非溶媒、例えば脱イオン水から沈殿させることができる。その後、これを濾過し、乾燥させることができる。
【０１１６】
ＭＦＰポリマーの組成は、上述のように元素分析及びＮＭＲによって、また赤外分光法によっても特徴付けることができる。特に、芳香族及びカルボニル官能基に特徴的な原子価振動バンドが１５００～１９００ｃｍ$^{-1}$で観察される。
【０１１７】
出発ＦＰポリマーのＨ原子及び／又はＦ原子は、ＭＦＰポリマーでは部分的にのみ光活性基で置換される。
【０１１８】
ＦＰポリマーの有利な特性（特に、圧電特性、焦電特性及び強誘電特性）を維持するために、光活性基で置換されたＨ原子及び／又はＦ原子のモル割合は、０．１％～２０％、好ましくは１％～１０％、好ましくは２％～８％であることが好ましい。
【０１１９】
したがって、光活性基で置換されたＨ原子及び／又はＦ原子のモル割合は、０．１～０．５ｍｏｌ％；又は０．５～１ｍｏｌ％；又は１～２ｍｏｌ％；又は２～４ｍｏｌ％；又は４～６ｍｏｌ％；又は６～８ｍｏｌ％；又は８～１０ｍｏｌ％；又は１０～１５ｍｏｌ％；又は１５～２０ｍｏｌ％であり得る。
【０１２０】

ＭＦＰポリマーでは、光活性基を含む構造単位の割合は、例えば、０．１～０．５ｍｏｌ％；又は０．５～１ｍｏｌ％；又は１～２ｍｏｌ％；又は２～４ｍｏｌ％；又は４～６ｍｏｌ％；又は６～８ｍｏｌ％；又は８～１０ｍｏｌ％；又は１０～１５ｍｏｌ％；又は１５～２０ｍｏｌ％であり得る。

【０１２１】

フィルムの作製

本発明によるフルオロポリマーフィルムは、基材上に、１種以上のＭＦＰポリマーのみ、又は少なくとも１種のＦＰポリマー及び少なくとも１種のＭＦＰポリマーのいずれかを堆積させることによって調製することができる。特に、ＦＰポリマーは、検討中のＦＰポリマーから得られたＭＦＰポリマーと組み合わせることができる。

【０１２２】

少なくとも１種のＦＰポリマーが少なくとも１種のＭＦＰポリマーと組み合わされる場合、ＦＰポリマー及びＭＦＰポリマーの全体に対するＦＰポリマーの質量割合は、特に５％～１０％；又は１０％～２０％；又は２０％～３０％；又は３０％～４０％；又は４０％～５０％；又は５０％～６０％；又は６０％～７０％；又は７０％～８０％；又は８０％～９０％；又は９０％～９５％。であり得る。

【０１２３】

フィルムの製造は、ＭＦＰ（又はＭＦＰ及びＦＰ）ポリマーを基材上に堆積させる工程、及びそれに続く架橋工程とを含み得る。

【０１２４】

ＭＦＰ（又はＭＦＰ及びＦＰ）ポリマーはまた、１つ以上の他のポリマー、特にフルオロポリマーと組み合わされてもよい。

【０１２５】

基材は、特に、ガラス、シリコン、ポリマー材料又は金属表面であってもよい。

【０１２６】

堆積を行うために、１つの好ましい方法は、ポリマーを液体ビヒクルに溶解又は懸濁させて、その後基材上に堆積されるインク組成物を形成することからなる。

【０１２７】

液体ビヒクルは、好ましくは溶媒である。この溶媒は、好ましくは以下から選択される：ジメチルホルムアミド；ジメチルアセトアミド；ジメチルスルホキシド；ケトン、特にアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロペンタノン；フラン、特にテトラヒドロフラン；エステル、特に酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル及びプロピレングリコールメチルエチルアセテート；カーボネート、特にジメチルカーボネート；及びホスフェート、特にリン酸トリエチル。これらの化合物の混合物も使用することができる。

【０１２８】

液体ビヒクル中のポリマーの総質量濃度は、特に０．１％～３０％、好ましくは０．５％～２０％であり得る。

【０１２９】

インクは、特に表面張力調整剤、レオロジー調整剤、耐老化性調整剤、接着調整剤、顔料又は染料、及びフィラー（ナノフィラーを含む）から選択される１種以上の添加剤を、任意選択的に含んでもよい。好ましい添加剤は、特に、インクの表面張力を変更する共溶媒である。特に、溶液の場合、この化合物は、使用される溶媒と混和性の有機化合物であり得る。インク組成物はまた、ポリマーの合成に使用された１種以上の添加剤を含有してもよい。

【０１３０】

有利には、本発明は、いかなる光開始添加剤も使用しない。ＭＦＰポリマーに光活性基が存在することにより、光開始添加剤の添加が不要となるからである。

【０１３１】

特定の実施形態では、インクは、少なくとも１種の架橋補助剤（ｃｒｏｓｓｌｉｎｋｉｎ

ｇ　ａｄｊｕｖａｎｔ）、好ましくは架橋剤を含む。
【０１３２】
架橋剤の存在は、ポリマーと共有結合を形成するという利点を有し、その結果、溶媒に対するポリマーの耐性が改善される。
【０１３３】
架橋剤は、例えば、トリアリルイソシアヌレート（ＴＡＩＣ）、ポリブタジエンなどの少なくとも２つの反応性二重結合を有する分子、オリゴマー及びポリマー；トリプロパルギルアミンなどの少なくとも２つの反応性炭素－炭素又は炭素－窒素三重結合を有する化合物；それらの誘導体、及びそれらの混合物から選択することができる。
【０１３４】
架橋剤はまた、優先的には、反応性二重結合に関して二官能性又は多官能性である（メタ）アクリルモノマーであり得る。架橋性組成物は、この型の１種以上のモノマーを含有してもよい。
【０１３５】
反応性二重結合に関して二官能性又は多官能性である前記（メタ）アクリルモノマーは、二官能性又は多官能性の（メタ）アクリルモノマー又はオリゴマーであり得る。本発明で使用されるモノマーに関しては、（メタ）アクリル型の少なくとも２つの反応性二重結合を含有するモノマー及びオリゴマーを挙げることができる。ラジカル重合開始剤によって、［電気活性フッ素化コポリマー－（メタ）アクリル架橋ネットワーク］構造内の（メタ）アクリルネットワークの重合及び架橋を可能にするのは、これらの反応性二重結合である。結果として、任意の純粋な（メタ）アクリル二官能性又は多官能性モノマー、例えばドデカンジメタクリレートが本発明において有用である。
【０１３６】
しかしながら、通常、（メタ）アクリルモノマー又はオリゴマーは、ジオール、トリオール又はポリオール、ポリエステル、エーテル、ポリエーテル、ポリウレタン、エポキシ、シアヌレート又はイソシアヌレートなどの純粋なアルカン化学以外の官能基に由来する化学構造を有する。混合された結果として（純粋に炭化水素系の性質：アルカン型ではない）それらの化学構造において、これらのモノマーがラジカル重合において反応性である少なくとも２つの（メタ）アクリル官能基を含むならば、それらは本発明に使用されるようになる。したがって、例えば、以下の化合物を挙げることができる：１，３－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、アルコキシル化ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、アルコキシル化ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ドデシルジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、直鎖アルカンジ（メタ）アクリレート、エトキシル化ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、エトキシル化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタ（メタ）アクリレートエステル、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシル化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、アルコキシル化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、プロポキシル化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ドデカンジオールジ（メタ）アクリレート、ドデカンジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ／ヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、プロポキシル化グリセリルトリ（メタ）ア

クリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、及びそれらの組み合わせ。

【０１３７】

好ましくは、二官能性又は多官能性の（メタ）アクリルモノマー又はオリゴマーは、トリメチロールプロパントリアクリレート（例えば、参照番号ＳＲ３５１でＳａｒｔｏｍｅｒ社によって販売されている製品）、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート（例えば、参照番号ＳＲ４５４でＳａｒｔｏｍｅｒ社によって販売されている製品）、ポリアクリレート変性脂肪族ウレタン（例えば、参照番号ＣＮ９２７でＳａｒｔｏｍｅｒ社によって販売されている製品）から選択されてもよい。

【０１３８】

他の（好ましい）実施形態では、基材上に堆積されたインク中に、架橋剤などの架橋補助剤は存在しない。

【０１３９】

堆積は、特に、スピンコーティング、スプレーコーティング、バーコーティング、ディップコーティング、ロールツーロール印刷、スクリーン印刷、平版印刷又はインクジェット印刷によって行われ得る。

【０１４０】

堆積後、液体ビヒクルを蒸発させる。

【０１４１】

このように構成されたフルオロポリマー層は、特に、１０ｎｍ～１ｍｍ、好ましくは１００ｎｍ～５００μｍ、より好ましくは１５０ｎｍ～２５０μｍ、より好ましくは５０ｎｍ～５０μｍの厚さを有し得る。

【０１４２】

架橋工程は、特に、熱処理及び／又は電磁放射線への曝露、好ましくはＵＶ照射によって行われてもよい。好ましくは、ポリマーフィルムの一部のみが所定のパターンに従って架橋され、架橋されることを意図しないフィルムの部分を保護するためにマスクを使用することが可能である。

【０１４３】

いかなる理論にも束縛されることを望むものではないが、架橋工程中に、光活性基は分解を受けて遊離基（ｒａｄｉｃａｌ）を形成する傾向があると考えられる。これらの遊離基は、Ｃ－Ｆ又はＣ－Ｈ基と反応することができ、及び／又は一緒に再結合することができ、ポリマーの架橋をもたらす。

【０１４４】

いかなる理論にも束縛されることを望むものではないが、本発明の１つの変形によれば、架橋助剤が存在する場合、光活性基は分解を受けて遊離基を形成する傾向があると考えられる。これらの遊離基は、ラジカル重合機構を介して架橋助剤と反応することができ、ポリマーの架橋をもたらす。

【０１４５】

熱処理は、例えば、換気オーブン中又はホットプレート上で、フィルムを例えば４０℃～２００℃、好ましくは５０～１５０℃、好ましくは６０～１４０℃の温度に供することによって行うことができる。熱処理時間は、特に１分～４時間、好ましくは２分～２時間、好ましくは５～２０分であってもよい。

【０１４６】

「ＵＶ照射」という用語は、２００～６５０ｎｍ、好ましくは２２０～５００ｎｍの波長の電磁放射線による照射を意味する。２５０～４５０ｎｍの波長が特に好ましい。放射線は単色又は多色であり得る。

【０１４７】

総ＵＶ照射量は、好ましくは４０Ｊ／ｃｍ$^2$以下、より好ましくは２０Ｊ／ｃｍ$^2$以下、より好ましくは１０Ｊ／ｃｍ$^2$以下、より好ましくは５Ｊ／ｃｍ$^2$以下、より好ましくは３Ｊ／ｃｍ$^2$以下である。低線量は、フィルムの表面の劣化を回避するのに有利である。

【０１４８】

好ましくは、この処理は、この場合もまたフィルムの劣化を防止する目的で、本質的に酸素の非存在下で行われる。例えば、処理は、真空下で、又は不活性雰囲気下で、又は酸素を通さない物理的障壁（例えば、ガラス板又はポリマーフィルム）を用いて周囲空気からフィルムを保護して実施することができる。

【０１４９】

本発明の１つの変形によれば、ＵＶ照射の前及び／又は後に、熱前処理及び／又は熱後処理を行うことができる。

【０１５０】

熱前処理及び熱後処理は、特に、２０～２５０℃、好ましくは３０～１５０℃、好ましくは４０～１１０℃の温度で、例えば約１００℃において３０分未満、好ましくは１５分未満、より好ましくは１０分未満の時間行われてもよい。

【０１５１】

これらの処理は、架橋反応の効率を改善（フィルムの厚さの損失の低減、必要なＵＶ線量の低下、フィルムの粗さの向上）する。

【０１５２】

フィルム全体に架橋が行われていない場合には、続いて現像工程を行って、フィルムの架橋されていない部分を除去し、フィルムに所望の幾何学的パターンを明らかにしてもよい。現像は、フィルムを溶媒と接触させることによって、好ましくは溶媒浴に浸漬することによって行うことができる。溶媒は、好ましくは以下から選択することができる：ジメチルホルムアミド；ジメチルアセトアミド；ジメチルスルホキシド；ケトン、特にアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロペンタノン；フラン、特にテトラヒドロフラン；エステル、特に酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル及びプロピレングリコールメチルエチルアセテート；カーボネート、特にジメチルカーボネート；及びホスフェート、特にリン酸トリエチル。これらの化合物の混合物も使用することができる。

【０１５３】

この溶媒には、溶媒及び非溶媒の合計に対して好ましくは５０％～８０質量％の、溶媒と混和性である一定量の非溶媒液体を添加することができる。非溶媒液体は、特に、以下の溶媒以外の任意の溶媒であってもよい：ジメチルホルムアミド；ジメチルアセトアミド；ジメチルスルホキシド；ケトン；フラン；エステル；カーボネート；ホスフェート。非溶媒液体は、特にプロトン性溶媒、すなわちＯ原子又はＮ原子に結合した少なくとも１つのＨ原子を含む溶媒であってもよい。好ましくは、アルコール（エタノール又はイソプロパノールなど）又は脱塩水を使用することができる。非溶媒の混合物も使用することができる。溶媒と組み合わせた非溶媒の存在は、すすぎの際に非溶媒のみが使用される仮想の場合と比較して、得られるパターンの鮮鋭性のさらなる改善を可能にし得る。

【０１５４】

現像は、好ましくは１０～１００℃、好ましくは１５～８０℃、より好ましくは２０～６０℃の温度で行うことができる。現像時間は１５分未満が好ましく、１０分未満がより好ましい。

【０１５５】

現像後、フィルムは、溶媒又は溶媒／非溶媒混合物と混和性の、フルオロポリマーのための非溶媒である液体ですすいでもよい。非溶媒液体は、特にプロトン性溶媒、すなわちＯ原子又はＮ原子に結合した少なくとも１つのＨ原子を含む溶媒であってもよい。好ましくは、アルコール（エタノール又はイソプロパノールなど）又は脱塩水を使用することができる。非溶媒の混合物も使用することができる。このすすぎ工程により、フィルムパターンの鮮鋭性及び表面の粗さが向上する。

【０１５６】
すすぎは、特に、非溶媒を架橋フィルムに噴霧することによって行うことができる。すすぎは、非溶媒の浴に浸漬することによっても行うことができる。好ましくは、すすぎ中の温度は、５～８０℃、より好ましくは１０～７０℃、特に１５～３５℃の周囲温度であり得る。すすぎ工程の時間は、好ましくは１０分未満、より好ましくは５分未満、特に１分未満である。
【０１５７】
任意選択的なすすぎの後、フィルムは空気中で乾燥されてもよく、任意選択的に、例えば３０～１５０℃、好ましくは５０～１４０℃の範囲の温度にそれを曝露することによって、後架橋熱処理を受けてもよい。
【０１５８】
本発明によるフィルムは、好ましくは、１ｋＨｚ及び２５℃において８以上、好ましくは１０以上の比誘電率（ｄｉｅｌｅｃｔｒｉｃ　ｃｏｎｓｔａｎｔ又はｒｅｌａｔｉｖｅ　ｐｅｒｍｉｔｔｉｖｉｔｙ）を特徴とする。
【０１５９】
比誘電率は、幾何学的寸法（厚さ及び対向面）の情報を用いて材料の静電容量を測定することができるインピーダンスメータを使用して測定することができる。前記材料は、２つの導電性電極の間に配置される。
【０１６０】
本発明によるフィルムは、１５ｐＣ／Ｎ超、好ましくは２０ｐＣ／Ｎ超の圧電係数ｄ３３を特徴とし得る。
【０１６１】
圧電係数の測定は、ＰＭ３００圧電計を用いて行うことができる。
【０１６２】
特定の実施形態では、本発明によるフィルムは、４０～６０ＭＶ／ｍの抗電界を特徴とする。
【０１６３】
本発明によるフィルムはまた、１５０ＭＶ／ｍの電界、２５℃で測定して、３０ｍＣ／ｍ$^2$超の、好ましくは５０ｍＣ／ｍ$^2$超の、好ましくは６５ｍＣ／ｍ$^2$超の残留分極を特徴とし得る。
【０１６４】
抗電界及び残留分極の測定値は、材料の分極曲線を測定することによって得ることができる。前記フィルムを２つの導電性電極の間に配置し、次いで正弦波電界を印加する。前記フィルムを通過する電流を測定することにより、分極曲線にアクセスすることができる。
【０１６５】
電子デバイスの製造
本発明によるフィルムは、電子デバイスの層として使用することができる。
【０１６６】
したがって、１つ以上の追加の層、例えばポリマー、半導体材料又は金属の１つ以上の層を、それ自体公知の方法で、本発明のフィルムを備えた基材上に堆積させることができる。
【０１６７】
「電子デバイス」という用語は、電子回路において１つ以上の機能を実行することができる単一の電子部品、又は電子部品のセットのいずれかを意味する。
【０１６８】
特定の変形例によれば、電子デバイスは、より具体的には、光電子デバイス、すなわち、電磁放射線を放射、検出、又は制御することができるデバイスである。
【０１６９】
本発明が関連する電子デバイス又は適切な場合には光電子デバイスの例は、トランジスタ（特に電界効果トランジスタ）、チップ、バッテリ、光起電力電池、発光ダイオード（Ｌ

ＥＤ）、有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）、センサ、アクチュエータ、変圧器、触覚デバイス、電気機械マイクロシステム、電気熱量デバイス、及び検出器である。

【０１７０】

好ましい変形例によれば、本発明によるフィルムは、２つの金属電極又はポリマー電極の間に含まれる活性層として、センサ、特に圧電センサに使用することができる。

【０１７１】

電子デバイス及び光電子デバイスは、多数の電子デバイス、機器又はサブアセンブリのアイテム、並びにテレビ、携帯電話、剛性又は可撓性スクリーン、薄膜光起電力モジュール、光源、エネルギー変換器、及びセンサなどの多数の物体及び用途において使用され、それらに統合される。

【実施例】

【０１７２】

以下の実施例は、本発明を限定することなく例示する。

［実施例１］

０．６ｇの、モル組成７５／２５のＰ（ＶＤＦ－ＴｒＦＥ）コポリマーを第一シュレンクチューブに入れ、続いて１０ｍＬのアセトンを入れた。ポリマーが溶解するまで混合物を撹拌した。４－ヒドロキシベンゾフェノン（０．７９ｇ、４．０ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム（０．８３ｇ、６．０ｍｍｏｌ）及び１５ｍＬのアセトンを、第２のシュレンクチューブ内で不活性雰囲気下、５０℃において１時間撹拌した。第２の溶液を室温に冷却した後、第２のシュレンクチューブの内容物を１μｍのＰＴＦＥフィルターを通して濾過し、第１のシュレンクチューブに移し、第１のシュレンクチューブを５０℃で３日間加熱した。次いで、溶液を冷却し、数滴の塩酸で酸性化した水から２回沈殿させた。次いで、綿状白色固体をエタノールで２回及びクロロホルムで２回洗浄した。変性ポリマーを６０℃の真空オーブン中で一晩乾燥させた。

【０１７３】

最終生成物を、ＦＴＩＲ、ＳＥＣ及び液体$^{1}$Ｈ　ＮＭＲによって特徴付けた。最終ポリマーは、４．４ｍｏｌ％のベンゾフェノン基を含む。

【０１７４】

ポリマーの赤外スペクトルを、（Ａ）変性の前及び（Ｂ）変性の後に測定した。

【０１７５】

結果は、図１のグラフに見ることができる。ポリマーの変性後、１５００～１９００ｃｍ$^{-1}$のベンゾフェノンの特徴的なバンドの出現が観察される。

【０１７６】

ポリマーの液体$^{1}$Ｈ　ＮＭＲスペクトルを、（Ａ）変性の前及び（Ｂ）後にも測定した。

【０１７７】

結果は、図２のグラフに見ることができる。ポリマーの変性後、ポリマーの変性後の芳香族核のプロトンに対応する８～１０ｐｐｍの特徴的なシグナルの出現が観察される。

【０１７８】

［実施例２］

実施例１による変性コポリマーを、シクロペンタノン中に含有量４質量％となるように室温で磁気撹拌しながら２４時間溶解させた。

【０１７９】

変性コポリマーのフィルムを、シリコンウェハ上に１０００ｒｐｍでスピンコーティングすることによって調製した。堆積物を１２５℃で５分間乾燥させ、次いで、マスクを介して選択的に、窒素流下、６Ｊ．ｃｍ$^{-2}$の線量で水銀ランプを用いて照射した。その後、１１０℃で５分間アニーリングした。

【０１８０】

次いで、生成物をアセトン浴中で１分間現像し、次いでイソプロパノールですすいだ。架橋された照射領域は不溶性である。非照射領域は可溶性であり、基材から除去された。

【０１８１】

図３は、架橋変性ポリマー層の光学顕微鏡写真である。明るいゾーンは照射され架橋されたゾーンであり、暗いゾーンは基材に対応する。マスクに対応するパターンが実際に作製された。

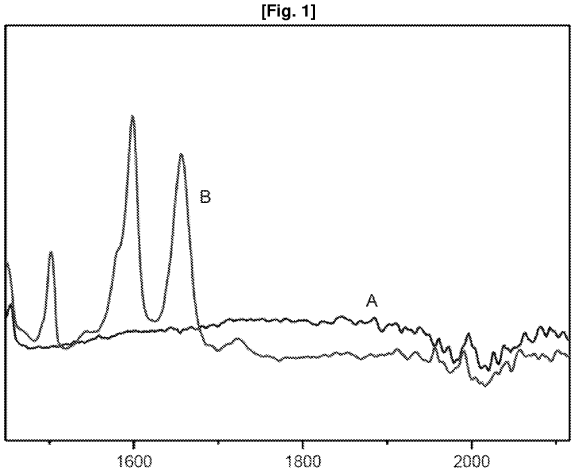
【０１８２】

図４は、架橋変性ポリマー層の、２０℃、０．１Ｈｚ及び２０００Ｖで測定した強誘電ヒステリシスを示す図である。架橋変性ポリマー層は、４μＣ．ｃｍ－２超の残留分極を有することが観察される。したがって、これらのことから、架橋変性ポリマーは良好な電気活性特性を保存すると結論付けられる。

【図面】

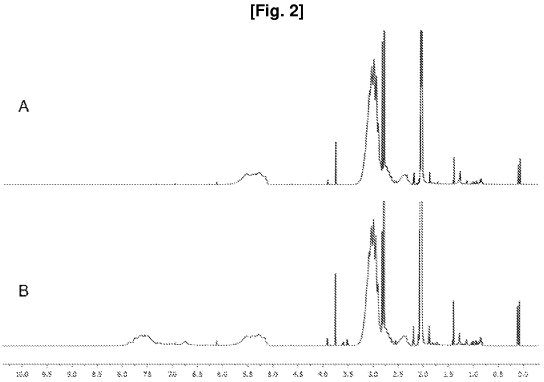
【図１】

[Fig. 1]



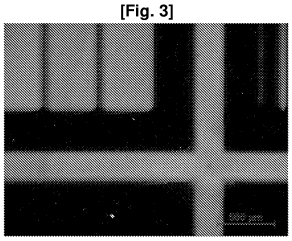

【図２】

[Fig. 2]



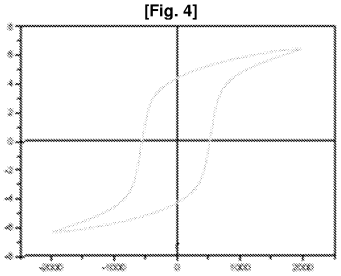

【図３】

[Fig. 3]



【図４】

[Fig. 4]



【国際調査報告】

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
**PCT/FR2019/053074**

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

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

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F; H01L; C08J; C08L

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

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

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

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

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **25 February 2020** | **05 March 2020** |
| Name and mailing address of the ISA/EP<br>**European Patent Office**<br>**p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk**<br>**Netherlands**<br>Telephone No. **(+31-70)340-2040**<br>Facsimile No. **(+31-70)340-3016** | Authorized officer<br>**Parry, Julian**<br>Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
**PCT/FR2019/053074**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

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

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/FR2019/053074**

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

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2019/053074

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

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

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

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

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

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

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

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

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2019/053074

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

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

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (avril 2005)

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2019/053074

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

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (avril 2005)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

サントル ナシオナル ドゥ ラ ルシェルシェ シアンティフィク
ＣＥＮＴＲＥ ＮＡＴＩＯＮＡＬ ＤＥ ＬＡ ＲＥＣＨＥＲＣＨＥ ＳＣＩＥＮＴＩＦＩＱＵＥ
フランス国，エフ－７５７９４ パリ セデックス １６，リュ ミシェル－アンジュ，３

(74)代理人 110001173
特許業務法人川口國際特許事務所

(72)発明者 アドジオアヌー，ジョルジュ
フランス国、３３８５０・レオニャン、シュマン・コキーヤ、１５８

(72)発明者 クルテ，エリク
フランス国、３３１３０・ベグル、リュ・アルベールティ・エ・エリザベス・デュペイロン、６６

(72)発明者 ブロション，シリル
フランス国、３３７００・メリニャック、アブニュ・ドゥ・ベルダン、４８４、アパルトマン・８５

(72)発明者 カリトシス，コンスタンティノス
フランス国、３３０００・ボルドー、クール・ドゥ・ラルゴンヌ・１６６、クルース・ユニベルシテ・ドゥ・ボルドー、メゾン・アンテルナショナル

(72)発明者 ドミンゲス・ドス・サントス，ファブリス
フランス国、９２７０５・コロンブ・セデックス、リュ・デスティエンヌ・ドルブ、４２０、アルケマ・フランス

(72)発明者 スレスタン，ティボー
フランス国、６９４９３・ピエール－ベニット、ベ・ペ・６３、リュ・アンリ・モワサン、セ・エール・エール・ア（アルケマ）

Ｆターム（参考） 4J100 AC24P AC25P AC26Q CA04 FA03 FA20 FA21 JA46