(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** **3 067 715**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **17 55434**

(51) Int Cl[8] : ***C 08 L 27/16*** *(2017.01), C 08 J 5/18, C 08 L 27/12, C 08 L 33/00, C 09 D 127/12, C 09 D 133/00, H 01 L 51/00*

(12) **BREVET D'INVENTION** **B1**

# (54) ENCRE A BASE DE POLYMERE FLUORE PRESENTANT UNE ADHESION AMELIOREE.

(22) **Date de dépôt :** 15.06.17.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 21.12.18 Bulletin 18/51.

(45) **Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention :** 05.07.19 Bulletin 19/27.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :**

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

◯ **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *ARKEMA FRANCE Société anonyme* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** DELAMOTTE MARIE-FRANCE, DORNIER STEPHANE, HIDALGO MANUEL et SOULESTIN THIBAUT.

(73) **Titulaire(s) :** ARKEMA FRANCE Société anonyme.

(74) **Mandataire(s) :** ARKEMA FRANCE.

FR 3 067 715 - B1

# ENCRE A BASE DE POLYMERE FLUORE PRESENTANT UNE ADHESION AMELIOREE

## DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention concerne une encre à base de polymère fluoré présentant une adhésion améliorée sur un substrat, ainsi que l'utilisation de cette encre dans la fabrication de dispositifs électroniques.

## ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Les polymères fluorés tels que le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et les copolymères dérivés de celui-ci ont un grand nombre d'usages, en particulier dans lesquels ils sont déposés sous forme d'un film sur un substrat.

Ainsi, il est connu de fabriquer des copolymères électroactifs à base de fluorure de vinylidène (VDF) et de trifluoroéthylène (TrFE), pouvant éventuellement contenir un troisième monomère tel que le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) ou le 1,1-chlorofluoroéthylène (CFE). D'autres copolymères, à base de VDF et d'hexafluoropropène (HFP), présentent une utilité pour former une couche de protection de dispositifs électroniques, comme décrit dans la demande de brevet n° FR 16/58014 déposée le 29 août 2016.

Le dépôt de tels polymères fluorés sous forme de film peut être effectué à partir d'une formulation appelée « *encre* », constituée par une solution du polymère fluoré, et éventuellement d'additifs, dans un bon solvant.

Dans un grand nombre d'applications, il est requis que les films minces obtenus à partir de ces encres présentent de bonnes propriétés d'adhésion vis-à-vis de différents substrats ou couches composant la structure de dispositifs organiques ou inorganiques. Or, les polymères fluorés présentent souvent des propriétés adhésives insuffisantes, voire parfois des propriétés antiadhésives, du fait de leur faible tension de surface.

Le document WO 2009/141559 enseigne une composition comprenant au moins un polymère vinylique halogéné (de préférence le polychlorure de vinyle) et au moins un copolymère renfermant des motifs issus d'un premier

monomère rendant le copolymère compatible avec le polymère vinylique halogéné, et un second monomère porteur d'au moins un groupe associatif. Le document divulgue l'utilisation de la composition dans un grand nombre d'applications, depuis les films étirables jusqu'aux jouets ou chaussures, en passant par les colles et adhésifs.

Le document WO 2009/141560 a un contenu proche du précédent. Il enseigne un procédé de préparation d'une résine polymère par mélange de deux latex, l'un formé à partir d'au moins un polymère vinylique halogéné, et l'autre formé à partir d'un copolymère renfermant des motifs issus d'un premier monomère rendant le copolymère compatible avec le polymère vinylique halogéné, et un second monomère porteur d'au moins un groupe associatif.

Ces documents n'abordent pas le problème de l'adhésion des films de polymères fluorés déposés sous forme d'encres.

Il existe un besoin de renforcer les propriétés adhésives des films de polymères fluorés déposés sous forme d'encres, et ce en utilisant un procédé de dépôt simple et en altérant le moins possible les propriétés de ces films.

## RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne en premier lieu une composition comprenant :

- un polymère PF comprenant des unités issues du fluorure de vinylidène ; et
- un polymère PA comportant des unités issues d'un monomère (méth)acrylique et des unités comportant au moins un groupe associatif choisi parmi les groupes imidazolidonyle, triazolyle, triazinyle, bis-uréyle et uréido-pyrimidyle ;

en solution dans un solvant.

Dans certains modes de réalisation, le polymère PF comprend également des unités issues d'au moins un autre monomère de formule $CX_1X_2=CX_3X_4$, dans laquelle chaque groupement $X_1$, $X_2$, $X_3$ et $X_4$ est choisi de manière indépendante parmi H, Cl, F, Br, I et les groupes alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone, qui sont optionnellement partiellement ou totalement halogénés ; et de préférence le polymère PF comprend des unités issues d'au moins un monomère choisi parmi le trifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylene, le 1,1-chlorofluoroéthylène, l'hexafluoropropène, le 3,3,3-trifluoropropène, le 1,3,3,3-tétrafluoropropène, le 2,3,3,3-tétrafluoropropène, le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

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

Dans certains modes de réalisation, le polymère PF comprend en outre des unités issues d'un monomère supplémentaire, ledit monomère supplémentaire étant de préférence le chlorotrifluoroéthylène ou le 1,1-chlorofluoroéthylène, et la proportion d'unités issues du monomère supplémentaire étant de préférence de 1 à 20 mol.%, de préférence encore de 2 à 15 mol.%, par rapport à la totalité des unités du polymère PF.

Dans certains modes de réalisation, le polymère PF comprend des unités issues de l'hexafluoropropène, de préférence dans une proportion de 2 à 50 mol.%, de préférence encore de 5 à 40 mol.%, par rapport à la totalité des unités du polymère PF.

Dans certains modes de réalisation, le polymère PA comprend :

- des unités A issues d'un premier monomère, de préférence choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate de (méthoxy)polyéthylèneglycol et l'acrylonitrile ;
- des unités B issues d'un deuxième monomère, lesdites unités B comportant un groupe associatif, qui de préférence est un groupe imidazolidonyle, et ledit deuxième monomère étant de préférence encore choisi parmi le méthacrylate d'éthylimidazolidone et le méthacrylamide d'éthylimidazolidone ;
- optionnellement, des unités C issues d'au moins un troisième monomère, de préférence choisi parmi l'acide (méth)acrylique, ses esters, ses amides ou ses sels, l'acide itaconique, ses esters, ses amides ou ses sels, et le styrène et ses dérivés tels que le 4-styrène sulfonate ; le troisième monomère étant de préférence l'acrylate d'éthyle.

Dans certains modes de réalisation, le polymère PA comprend une proportion molaire de 50 à 99 % d'unités A, de 1 à 20 % d'unités B, et de 0 à 49 % d'unités C.

Dans certains modes de réalisation, le polymère PF est présent dans une proportion de 70 à 99,9 % en poids, et de préférence dans une proportion massique de 80 à 99 % en poids ; et le polymère PA est présent dans une proportion de 0,1 à 30 % en poids, et de préférence de 1 à 20 % en poids ; les proportions étant données par rapport à la somme du polymère PF et du polymère PA.

Dans certains modes de réalisation, le solvant est choisi parmi le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde, les cétones, notamment l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone et la cyclopentanone, les furanes, notamment le tétrahydrofurane ; les esters, notamment l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle et l'acétate de propylène glycol méthyl éther, les carbonates, notamment le diméthylcarbonate, les phosphates, notamment le triéthylphosphate, et les mélanges de ceux-ci.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition telle que décrite ci-dessus, comprenant la dissolution du polymère PF, la dissolution du polymère PA et le mélange de ceux-ci, dans le solvant.

Dans certains modes de réalisation, le polymère PA est dissous dans une première portion du solvant, le polymère PF est dissous dans une deuxième portion du solvant, puis la première portion du solvant et la deuxième portion du solvant sont mélangées ; la première portion du solvant et la deuxième portion du solvant étant de préférence de compositions différentes.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un film polymère, comprenant le dépôt de la composition décrite ci-dessus sur un substrat, et l'évaporation du solvant de la composition.

L'invention concerne également un dispositif électronique, comportant un substrat revêtu d'un film polymère fabriqué selon le procédé décrit ci-dessus.

Dans certains modes de réalisation, le film polymère est un film polymère électroactif ; ou le film polymère est un film de protection.

Dans certains modes de réalisation, le dispositif électronique est un dispositif optoélectronique et/ou est choisi parmi les transistors, notamment à effet de champ, les puces, les batteries, les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, notamment les diodes électroluminescentes organiques, les capteurs, les actionneurs, les transformateurs, les dispositifs haptiques, les microsystèmes électromécaniques et les détecteurs.

La présente invention permet de répondre au besoin de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement une composition d'encre comprenant un polymère fluoré en solution dans un solvant, permettant de fabriquer de manière simple un film (c'est-à-dire une couche) de polymère fluoré sur un substrat ayant une adhésion améliorée par rapport à l'état de la technique, et avec peu ou pas d'altération des propriétés du film.

Cela est obtenu en combinant le polymère fluoré avec un polymère additionnel, de type (méth)acrylique comportant des groupes associatifs. Les présents inventeurs ont en effet constaté que de nombreux solvants utilisés pour la préparation des encres à base de polymères fluorés permettent également la dissolution de tels polymères. Les deux polymères peuvent donc être mélangés de manière simple, sans recourir à des techniques de mélange sec telles que l'extrusion ou l'injection.

Ainsi, on peut obtenir un mélange intime, au niveau moléculaire, des polymères, et ce de préférence à basse température, et sans consommer beaucoup d'énergie (c'est-à-dire sous une agitation modérée), dans des équipements accessibles à toute échelle de production depuis des faibles volumes de quelques millilitres jusqu'à des volumes de production en grande série de plusieurs tonnes par mélange ou par lot de mélange.

Il a également été constaté que l'association de ces deux types de polymères permet, même à de très faibles concentrations en polymère additionnel, d'obtenir des films de polymère fluoré présentant d'excellentes propriétés d'adhésion vis-à-vis de différents substrats tels que notamment le verre et les métaux.

De plus, il a été constaté que la présence du polymère additionnel, de préférence en faible quantité, n'altère essentiellement pas les propriétés des films de polymère fluoré, qu'il s'agisse de propriétés électroactives ou de propriétés de planarisation ou passivation par exemple, selon les cas.

Un autre avantage de l'invention est que, dans certains modes de réalisation, les couches de polymère fluoré obtenues ne subissent essentiellement pas de décoloration et notamment de jaunissement, comme cela peut être le cas avec certains promoteurs d'adhésion.

## 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.

La composition selon l'invention comprend un polymère PF et un polymère PA, en solution dans un solvant.

### Polymère PF

Le polymère PF comporte des unités structurales (ou unités, ou unités de répétition, ou motifs) qui sont issues de (c'est-à-dire qui sont obtenues par polymérisation de) monomères de fluorure de vinylidène (VDF).

Dans certains modes de réalisation, le polymère PF est un homopolymère PVDF.

Il est toutefois préféré que le polymère PF soit un copolymère (au sens large), c'est-à-dire qu'il comprenne des unités issues d'au moins un autre monomère X que le VDF.

Un seul monomère X peut être utilisé, ou plusieurs monomères X différents, selon les cas.

Dans certains modes de réalisation, le monomère X peut être de formule $CX_1X_2=CX_3X_4$, dans laquelle chaque groupement $X_1$, $X_2$, $X_3$ et $X_4$ est choisi de manière indépendante parmi H, Cl, F, Br, I et les groupes alkyles en C1-C3 (de préférence en C1-C2), qui sont optionnellement partiellement ou totalement halogénés – ce monomère X étant différent du VDF (c'est-à-dire que si $X_1$ et $X_2$ représentent H, au moins l'un parmi $X_3$ et $X_4$ ne représente pas F ; et si $X_1$ et $X_2$ représentent F, au moins l'un parmi $X_3$ et $X_4$ ne représente pas H).

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

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

Dans certains modes de réalisation, un seul des $X_1$, $X_2$, $X_3$ et $X_4$ représente un atome Cl ou I ou Br, et les autres des groupements $X_1$, $X_2$, $X_3$ et $X_4$ représentent indépendamment : un atome H ou F ou un groupement alkyle en C1-C3 comportant éventuellement un ou plusieurs substituants fluor ; de préférence, un atome H ou F ou un groupement alkyle en C1-C2 comportant éventuellement un ou plusieurs substituants fluor ; et de préférence encore, un atome H ou F ou un groupement méthyle comportant éventuellement un ou plusieurs substituants fluor.

Des exemples de monomères X sont : le fluorure de vinyle (VF), le trifluoroéthylène (TrFE), le tétrafluoroéthylène (TFE), l'hexafluoropropène (HFP), les trifluoropropènes et notamment le 3,3,3-trifluoropropène, les tétrafluoropropènes et notamment le 2,3,3,3-tétrafluoropropène ou le 1,3,3,3-tétrafluoropropène (sous forme cis ou de préférence trans), l'hexafluoroisobutylène, le perfluorobutyléthylène, les pentafluoropropènes et notamment le 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ou le 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, les perfluoroalkylvinyléthers et notamment ceux de formule générale $R_f$-O-$CF=CF_2$, $R_f$ étant un groupement alkyle, de préférence

en C1 à C4 (des exemples préférés étant le perfluoropropylvinyléther ou PPVE et le perfluorométhylvinyléther ou PMVE).

Dans certains modes de réalisation, le monomère X comporte un atome de chlore ou de brome. Il peut en particulier être choisi parmi le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroethylène, le chlorotrifluoroéthylène et le chlorotrifluoropropène. Le chlorofluoroéthylène peut désigner soit le 1-chloro-1-fluoroéthylène, soit le 1-chloro-2-fluoroéthylène. L'isomère 1-chloro-1-fluoroéthylène (CFE) est préféré. Le chlorotrifluoropropène est de préférence le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (sous forme cis ou trans, de préférence trans) ou le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

Dans certains modes de réalisation préférés, le polymère PF comprend des unités issues du VDF et du HFP, ou encore est un polymère P(VDF-HFP) consistant en des unités issues du VDF et du HFP.

Un tel polymère PF est particulièrement utile pour la fabrication de couches de planarisation ou de passivation de dispositifs électroniques.

Un tel polymère PF peut également être utile pour la fabrication de couches électroactives.

La proportion molaire d'unités de répétition issues de l'HFP vaut de préférence de 2 à 50 %, notamment de 5 à 40 %.

Le copolymère P(VDF-HFP) peut notamment être tel que décrit dans les documents WO 01/32726 et US 6,586,547 auxquels il est expressément fait référence.

Dans certains modes de réalisation préférés, le polymère PF comprend des unités issues du VDF et du CFE, ou du CTFE, ou du TFE, ou du TrFE, ou du TFE. La proportion molaire d'unités de répétitions issues des monomères différents du VDF est de préférence inférieure à 30 %, de préférence encore inférieure à 20 %.

Un tel polymère PF est particulièrement utile pour la fabrication de couches électroactives.

Dans certains modes de réalisation préférés, le polymère PF comprend des unités issues du VDF et du TrFE, ou encore est un polymère P(VDF-TrFE) consistant en des unités issues du VDF et du TrFE.

Un tel polymère PF est particulièrement utile pour la fabrication de couches électroactives.

Dans certains modes de réalisation préférés, le polymère PF comprend des unités issues du VDF, du TrFE et d'un autre monomère X tel que défini ci-dessus, différent du VDF et du TrFE, ou encore est un polymère P(VDF-TrFE-X) consistant en des unités issues du VDF, du TrFE et d'un autre monomère

X tel que défini ci-dessus, différent du VDF et du TrFE. Dans ce cas, de préférence, l'autre monomère X est choisi parmi le TFE, le HFP, les trifluoropropènes et notamment le 3,3,3-trifluoropropène, les tétrafluoropropènes et notamment le 2,3,3,3-tétrafluoropropène ou le 1,3,3,3-tétrafluoropropène (sous forme cis ou de préférence trans), le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène et le chlorotrifluoropropène. Le CTFE ou le CFE sont particulièrement préférés.

Un tel polymère PF est particulièrement utile pour la fabrication de couches électroactives.

Lorsque des motifs issus du VDF et du TrFE sont présents, la proportion de motifs issus du TrFE est de préférence de 5 à 95 mol.% par rapport à la somme des motifs issus du VDF et du TrFE, et notamment : de 5 à 10 mol.% ; ou de 10 à 15 mol.% ; ou de 15 à 20 mol.% ; ou de 20 à 25 mol.% ; ou de 25 à 30 mol.% ; ou de 30 à 35 mol.% ; ou de 35 à 40 mol.% ; ou de 40 à 45 mol.% ; ou de 45 à 50 mol.% ; ou de 50 à 55 mol.% ; ou de 55 à 60 mol.% ; ou de 60 à 65 mol.% ; ou de 65 à 70 mol.% ; ou de 70 à 75 mol.% ; ou de 75 à 80 mol.% ; ou de 80 à 85 mol.% ; ou de 85 à 90 mol.% ; ou de 90 à 95 mol.%. Une gamme de 15 à 55 mol.% est particulièrement préférée.

Lorsque des motifs issus d'un autre monomère X, en plus du VDF et du TrFE, sont présents (le monomère X étant notamment le CTFE ou le CFE), la proportion de motifs issus de cet autre monomère X dans le polymère PF (par rapport à la totalité des motifs) peut varier par exemple de 0,5 à 1 mol.% ; ou de 1 à 2 mol.% ; ou de 2 à 3 mol.% ; ou de 3 à 4 mol.% ; ou de 4 à 5 mol.% ; ou de 5 à 6 mol.% ; ou de 6 à 7 mol.% ; ou de 7 à 8 mol.% ; ou de 8 à 9 mol.% ; ou de 9 à 10 mol.% ; ou de 10 à 12 mol.% ; ou de 12 à 15 mol.% ; ou de 15 à 20 mol.% ; ou de 20 à 25 mol.% ; ou de 25 à 30 mol.% ; ou de 30 à 40 mol.% ; ou de 40 à 50 mol.%. Des gammes de 1 à 20 mol.%, et de préférence de 2 à 15 mol.%, sont particulièrement adaptées.

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

On peut également mettre en œuvre les techniques de RMN multi-noyaux, notamment proton (1H) et fluor (19F), par analyse d'une solution du polymère dans un solvant deutéré approprié. Le spectre RMN est enregistré sur un spectromètre RMN-FT équipé d'une sonde multi-nucléaire. On repère

alors les signaux spécifiques donnés par les différents monomères dans les spectres réalisés selon l'un ou l'autre noyau. Ainsi, par exemple, l'unité issue du TrFE donne en RMN du proton un signal spécifique caractéristique du groupement CFH (à environ 5 - 7 ppm, lorsque le solvant est la pyridine par exemple). Il en est de même pour les groupements $CH_2$ du VDF (massif entre 2 - 4 ppm, lorsque le solvant est la pyridine par exemple). L'intégration relative des deux signaux donne l'abondance relative des unités issues des deux monomères, c'est-à-dire le rapport molaire VDF/TrFE.

De la même façon, le groupement $CF_3$ par exemple donne des signaux caractéristiques et bien isolés en RMN du fluor. La combinaison des intégrations relatives des différents signaux obtenus en RMN du proton et en RMN du fluor conduit à un système d'équations dont la résolution conduit à l'obtention des concentrations molaires des unités issues des différents monomères.

Il est enfin possible de combiner l'analyse élémentaire, par exemple pour les hétéroatomes comme le chlore ou le brome ou l'iode, et l'analyse RMN. C'est ainsi que la teneur en unités issues du CTFE, dans un terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) par exemple, peut être déterminée par une mesure de la teneur en chlore par analyse élémentaire.

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

La viscosité du polymère PF vaut de préférence de 0,1 à 100 kPo (kiloPoises) en effectuant une mesure à 230°C et à 100 $s^{-1}$ de taux de cisaillement (selon la norme ASTM D4440, en utilisant un appareil PHYSICA MCR301 équipé de deux plateaux parallèles).

Le polymère PF est de préférence statistique et linéaire.

Le polymère PF peut être homogène ou hétérogène. Un polymère homogène présente une structure de chaînes uniforme, la répartition statistique des unités issues des différents monomères ne variant pratiquement pas entre les chaînes. Dans un polymère hétérogène, les chaînes présentent une distribution en unités issues des différents monomères de type multimodale ou étalée. Un polymère hétérogène comprend donc des chaînes plus riches en une unité donnée et des chaînes plus pauvres en cette unité. Un exemple de polymère hétérogène figure dans le document WO 2007/080338.

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

Lorsque le polymère fluoré comprend des motifs issus du VDF et/ou du TrFE ainsi que d'un autre monomère X tel que décrit ci-dessus, il est préférable d'utiliser le procédé décrit dans le document WO 2010/116105. Ce procédé permet d'obtenir des polymères de poids moléculaire élevé et de structuration adaptée.

En bref, le procédé préféré comprend les étapes suivantes :

- le chargement d'un mélange initial contenant seulement du VDF et/ou TrFE (sans l'autre monomère X) dans un autoclave agité contenant de l'eau ;
- le chauffage de l'autoclave à une température prédéterminée, proche de la température de polymérisation ;
- l'injection d'un amorceur de polymérisation radicalaire mélangé avec de l'eau dans l'autoclave, afin d'atteindre une pression dans l'autoclave qui est de préférence d'au moins 80 bars, de sorte à former une suspension des monomères de VDF et/ou TrFE dans de l'eau ;
- l'injection d'un second mélange de VDF et/ou TrFE et de X dans l'autoclave ;
- dès que la réaction de polymérisation démarre, l'injection continue dudit second mélange dans le réacteur autoclave, afin de maintenir la pression à un niveau essentiellement constant de préférence d'au moins 80 bars.

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

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

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

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

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

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

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

Après synthèse, le polymère peut être lavé et séché.

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

La distribution de poids moléculaire peut être estimée par SEC (chromatographie d'exclusion stérique) 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.

Polymère PA

Le polymère PA est un polymère acrylique, c'est-à-dire qu'il comporte au moins des unités issues d'un monomère (méth)acrylique. En outre, le polymère PA comporte des unités comportant au moins un groupe associatif choisi parmi les groupes imidazolidonyle, triazolyle, triazinyle, bis-uréyle et uréido-pyrimidyle. Les unités comportant ce groupe associatif sont de préférence elles-mêmes issues d'un monomère (méth)acrylique.

De préférence, le polymère PA comporte au moins 50 mol.%, de préférence encore au moins 60 mol.%, ou au moins 70 mol.%, ou au moins 80 mol.%, ou au moins 90 mol.%, ou au moins 95 mol.%, ou au moins 98 mol.%, de monomères (méth)acryliques. Dans certains modes de réalisation, la

totalité du polymère PA est constitué d'unités issues de monomères (méth)acryliques.

Par monomère (méth)acrylique, on entend l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ainsi que leurs dérivés, et notamment : les acrylates et méthacrylates d'alkyle, les acrylates et méthacrylates d'hydroxyalkyle, les amides issus de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, l'acrylonitrile, les acrylates et méthacrylates de glycidyle…

Dans certains modes de réalisation, le polymère PA comprend :

- des unités A issues d'un premier monomère ;
- des unités B issues d'un deuxième monomère et porteuses d'un groupe associatif ;
- optionnellement, des unités C issues d'au moins un troisième monomère.

Le premier monomère est un monomère (méth)acrylique. Le premier monomère est de préférence choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate de (méthoxy)polyéthylèneglycol et l'acrylonitrile.

De manière particulièrement préférée, il s'agit du méthacrylate de méthyle.

Les unités A issues du premier monomère sont de préférence présentes dans le polymère PA dans une proportion molaire de 50 à 99 %, de préférence encore de 60 à 97 %, de préférence encore de 70 à 95 %, et de préférence encore de 80 à 90 %.

Les unités B sont porteuses d'au moins un groupe associatif. Par « *groupes associatifs* », on entend des groupes susceptibles de s'associer les uns aux autres par des liaisons hydrogène ou par empilement pi, ou par liaisons ioniques, ou pas liaisons de Van der Waals, ou par liaisons halogènes, et avantageusement par 1 à 6 liaisons hydrogène. Les groupes associatifs utilisés selon l'invention sont plus précisément choisis parmi les groupes imidazolidonyle, triazolyle, triazinyle, bisuréyle, uréido-pyrimidyle, et les combinaisons de ceux-ci. Les groupes imidazolidonyles sont préférés.

De préférence, le deuxième monomère est un monomère (méth)acrylique. Ainsi, le deuxième monomère est de préférence encore choisi parmi le méthacrylate d'éthylimidazolidone et le méthacrylamide d'éthylimidazolidone.

Les unités B sont de préférence présentes dans le polymère PA dans une proportion molaire de 1 à 20 %, de préférence encore de 2 à 15 %, de préférence encore de 3 à 12 %, et de préférence encore de 5 à 10 %.

Le troisième monomère est de préférence un monomère (méth)acrylique tel que défini ci-dessus, ou l'acide itaconique, l'un de ses esters, amides ou sels, ou le styrène ou l'un de ses dérivés tels que le 4-styrène sulfonate, ou encore une combinaison de ceux-ci (lorsque les unités C sont formées à partir de plusieurs monomères). De préférence encore, le troisième monomère est un monomère (méth)acrylique, tel que par exemple l'acrylate d'éthyle.

Les unités C sont de préférence présentes dans le polymère PA dans une proportion molaire de 0 à 49 %, de préférence encore de 1 à 30 %, de préférence encore de 2 à 20 %, et de préférence encore de 5 à 10 %.

Dans des modes de réalisation particuliers, le polymère PA comporte, en proportions molaires :

- de 50 à 99 %, de préférence encore de 60 à 97 %, de préférence encore de 70 à 95 %, et de préférence encore de 80 à 90 %, d'unités issues du méthacrylate de méthyle ;
- de 1 à 20 %, de préférence encore de 2 à 15 %, de préférence encore de 3 à 12 %, et de préférence encore de 5 à 10 %, d'unités issues du méthacrylate d'éthylimidazolidone ; et
- de 0 à 49 %, de préférence encore de 1 à 30 %, de préférence encore de 2 à 20 %, et de préférence encore de 5 à 10 %, d'unités issues de l'acrylate d'éthyle.

Dans certains modes de réalisation, les groupes associatifs peuvent être introduits lors de la polymérisation du polymère PA. Le polymère PA est ainsi susceptible d'être obtenu par copolymérisation du premier monomère avec le deuxième monomère qui porte les groupes associatifs, et éventuellement un ou plusieurs troisièmes monomères C.

Un tel polymère PA peut être préparé selon des méthodes connues de polymérisation radicalaire en solution dans des solvants comme le chloroforme ou le tétrahydrofurane ou en milieu dispersé comme, en particulier, en suspension ou en émulsion aqueuse.

De manière préférée, il peut être obtenu par polymérisation radicalaire en suspension ou en émulsion aqueuse. Dans le cas des polymérisations en solution ou en suspension aqueuse, la polymérisation peut être amorcée à l'aide d'amorceurs de polymérisation radicalaire solubles dans le mélange de monomères. Différents mécanismes de génération de radicaux peuvent être mis en œuvre comme, par exemple, la décomposition thermique, les réactions d'oxydo-réduction, la décomposition provoquée par un rayonnement électromagnétique et, en particulier, un rayonnement dans l'ultra-violet.

Pour plus de détails, il est renvoyé au document WO 2009/141559, en particulier s'agissant :

- d'exemples d'amorceurs possibles, qui peuvent être utilisés notamment à une teneur de 0,05 à 10 % en poids par rapport au poids total des monomères ;
- d'exemples d'agents de transfert de chaîne, qui sont optionnels (et qui sont généralement utilisés à une teneur de 0,01 à 10 %, et de préférence de 0,5 à 2 % en poids par rapport au poids total des monomères) ;
- d'exemples d'autres additifs possibles, incluant des antioxydants, des biocides et/ou des activateurs d'amorceurs de polymérisation (qui sont généralement utilisés à une teneur de 0,01% et 5% en poids par rapport au poids total des monomères) ;
- d'exemples d'agents de suspension dans le cas de la polymérisation en suspension (qui sont généralement utilisés à une teneur de 0,05 à 10 %, de préférence de 0,1 à 5 % en poids par rapport au poids total de la phase dispersée contenant les monomères) ;
- d'exemples de sels ou régulateurs de pH, utilisables en combinaison avec les agents de suspension (qui sont généralement utilisés à une teneur de 0,05 à 5 % en poids par rapport au poids total de la phase aqueuse continue) ;
- d'exemples de tensioactifs ou stabilisants, utiles pour la polymérisation en émulsion aqueuse (qui sont généralement utilisés à une teneur de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total des monomères) ;
- des conditions de température, de pression et de concentration pouvant être utilisées lors de la polymérisation.

Dans d'autres modes de réalisation, le polymère PA peut être obtenu par greffage des groupes associatifs sur un polymère déjà constitué comprenant des unités A et éventuellement C, ainsi que des unités B' comprenant au moins une fonction réactive, telle qu'une fonction acide, anhydride, alcool, mercaptan, amine, époxy ou isocyanate, de préférence anhydride, par réaction d'un ou plusieurs agents de modification, portant d'une part un groupe associatif, et d'autre part un groupe réactif, choisi parmi les groupes amine, mercaptan, époxy, isocyanate, anhydride, alcool, de préférence amine, ledit groupe réactif étant susceptible de former une liaison covalente avec ladite fonction réactive.

Pour plus de détails, il est renvoyé à nouveau au document WO 2009/141559, concernant entre autres les conditions de la réaction, et notamment l'utilisation de catalyseurs et additifs, les teneurs des différentes espèces, ainsi que des exemples d'agents de modification.

Le polymère PA est choisi de sorte à être compatible avec le polymère PF. Cela signifie que les deux polymères forment un mélange homogène, en ce sens qu'ils présentent une miscibilité telle qu'au moins la phase amorphe du polymère PF et la phase amorphe du polymère PA ne forment qu'une seule phase. La miscibilité peut être identifiée par différentes méthodes analytiques comme la microscopie électronique à balayage (MEB) ou à transmission (MET) ou encore la microscopie de force atomique (AFM), qui permettent de repérer des inhomogénéités des mélanges sous la forme de domaines de taille caractéristique supérieure à 1 micron, qui sont le signe d'une immiscibilité. Elle peut aussi être repérée par des mesures de température de transition vitreuse (Tg) du mélange des deux polymères : la miscibilité se traduit alors par l'existence d'une seule Tg pour le mélange. Les méthodes de mesure de la Tg des polymères et des mélanges de polymères incluent la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la volumétrie ou l'analyse mécanique dynamique (DMA).

L'utilisation d'un polymère PA à base de méthacrylate de méthyle est particulièrement favorable pour que le polymère PA soit compatible avec le polymère PF.

Le polymère PA présente de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 5000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence encore comprise entre 15000 g/mol et 100000 g/mol, et de manière particulièrement préférée entre 25000 g/mol et 50000 g/mol.

Solvant et additifs

Selon l'invention, les polymères PA et PF sont mis en solution dans un solvant. Par « *solution* », on entend une dispersion homogène des polymères dans le solvant, au niveau moléculaire. Le terme de solution est employé ici par opposition à une suspension de particules de polymères dans un véhicule liquide, et par opposition à une émulsion ou latex de polymère.

La composition comprenant le solvant et les polymères PA et PF (et éventuellement des composés supplémentaires tels que des additifs) est également appelée encre.

De préférence, le solvant est choisi parmi : le diméthylformamide ; le diméthylacétamide ; le diméthylsulfoxyde ; les cétones, notamment l'acétone,

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

La proportion massique de polymère(s) PF par rapport à la somme des polymère(s) PA et PF dans la composition peut être notamment : de 50 à 60 %, ou de 60 à 70 %, ou de 70 à 75 %, ou de 75 à 80 %, ou de 80 à 85 %, ou de 85 à 90 %, ou de 90 à 95 %, ou de 95 à 98 %, ou de 98 à 99 %, ou de 99 à 99,9 %. Réciproquement, la proportion massique de polymère(s) PA par rapport à la somme des polymère(s) PA et PF dans la composition peut être notamment : de 0,1 à 1 %, ou de 1 à 2 %, ou de 2 à 5 %, ou de 5 à 10 %, ou de 10 à 15 %, ou de 15 à 20 %, ou de 20 à 25 %, ou de 25 à 30 %, ou de 30 à 40 %, ou de 40 à 50 %.

La composition contient de préférence de 0,1 à 60 %, de préférence de 0,5 à 30 %, de préférence encore de 1 à 20 %, de préférence encore de 3 à 15 % en poids de polymères PA et PF (ensemble), par rapport à la composition totale.

L'encre peut éventuellement comprendre un ou plusieurs additifs, notamment choisis parmi les agents modifiants de la tension superficielle, les agents modifiants de la rhéologie, les agents modifiants de la tenue au vieillissement, les agents modifiants de l'adhésion, les pigments ou colorants, les charges (y compris les nanocharges). Des additifs préférés sont notamment les co-solvants modificateurs de la tension superficielle de l'encre. En particulier, il peut s'agir de composés organiques miscibles aux solvants utilisés. Des exemples sont les composés de la famille des alcanes linéaires ou cycliques comme l'heptane et le cyclohexane, le décane ou le dodécane, et les composés aromatiques comme le toluène ou l'éthyl benzène.

La composition d'encre peut également contenir un ou des additifs ayant servi à la synthèse du ou des polymères.

Dans certains modes de réalisation dans lesquels on souhaite faire réticuler les polymères après dépôt de la composition, l'encre comprend au moins un additif d'aide à la réticulation de préférence choisi parmi les amorceurs radicalaires, les co-agents tels que des molécules bifonctionnelles ou polyfonctionnelles en termes de doubles liaisons réactives, les agents de réticulation basiques tels que des di-amines, et les combinaisons de ceux-ci.

On peut notamment utiliser un photoamorceur qui peut être par exemple choisi parmi la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phenyl-propan-1-one, le 2,4,6-triméthylbenzoyl-diphenyl-phosphineoxide, le 2,4,6-trimethylbenzoylphenyl phosphinate, la 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-cétone, le bis(2,6-diméthoxybenzoyl)-2,4,4-triméthyl-pentyl phosphine oxyde, la 1-[4-(2-hydroxyéthoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-méthyl-1-propane-1-one, la 2,2-diméthoxy-1,2-diphenyléthan-1-one, la 2-méthyl-1[4-(méthylthio)phényl]-2-morpholinopropan-1-one, la 2,4-diethylthioxanthone, leurs dérivés, et mélanges de ceux-ci.

On peut notamment utiliser un agent de réticulation choisi parmi des monomères ou oligomères (méth)acryliques bi ou polyfonctionnels en termes de doubles liaisons réactives. Ces monomères ou oligomères (méth)acryliques bi ou polyfonctionnels peuvent posséder des structures chimiques dérivées des fonctions autres que la stricte chimie des alcanes, tels que des diols, triols ou polyols, polyesters, éthers, polyéthers, polyuréthane, époxys, cyanurates ou iso-cyanurates. On peut ainsi citer par exemple : le 1,3-butylène glycol di(méth)acrylate, le butanediol di(méth)acrylate, le 1,6-hexanediol di(méth)acrylate, l'hexanediol alkoxylé di(méth)acrylate, le néopentyl glycol alkoxylé di(méth)acrylate, le dodécyl di(méth)acrylate, le cyclohexane diméthanol di(méth)acrylate, le diéthylène glycol di(méth)acrylate, le dipropylène glycol di(méth)acrylate, les alcanes linéaires di(méth)acrylates, le bisphénol A éthoxylé di(méth)acrylate, l'éthylène glycol di(méth)acrylate, le néopentyl glycol di(méth)acrylate, le tricyclodécane diméthanol diacrylate, le triéthylène glycol di(méth)acrylate, le tétraéthylène glycol di(méth)acrylate, le tripropylène glycol di(méth)acrylate, le ditriméthylolpropane tétra(méth)acrylate, le pentaérythritol éthoxylé tétra(méth)acrylate, le dipentaérythritol penta(méth)acrylate, le penta(méth)acrylate ester, le pentaérythritol tétra(méth)acrylate, le triméthylolpropane éthoxylé tri(méth)acrylate, le triméthylolpropane alkoxylé tri(méth)acrylate, le triméthylolpropane tri(méth)acrylate, le pentaérythritol tri(méth)acrylate, le triméthylolpropane propoxylé tri(méth)acrylate, le triméthylolpropane triméthacrylate, le dodécanediol di(méth)acrylate, le dodécane di(méth)acrylate, le dipentaérythritol penta/hexa(méth)acrylate, le pentaérythritol tetra(méth)acrylate, le di-triméthylolpropane tétra(méth)acrylate, le glycéryl propoxylé tri(méth)acrylate, le glycéryl propoxylé tri(méth)acrylate, le tris (2-hydroxy éthyl) isocyanurate tri(méth)acrylate, les polyesters (méth)acrylates, les polyéthers (méth)acrylates, les polyéthylènes glycol (méth)acrylates, les polypropylènes

glycol (méth)acrylates, les polyuréthanes (méth)acrylates, les époxy (méth)acrylates et les combinaisons de ceux-ci.

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

La teneur totale en additifs est de préférence de moins de 20 % en poids, de préférence encore de moins de 10 % en poids, par rapport au total des polymères PA, PF et des additifs.

L'encre présente de préférence une teneur en matières sèches non volatiles de 0,1 à 60 %, de préférence de 0,5 à 30 %, de préférence encore de 1 à 20 %, de préférence encore de 3 à 15 % en poids.

Préparation de la composition

La composition d'encre selon l'invention peut être préparée en dissolvant le polymère PA, en dissolvant le polymère PF, et en effectuant un mélange. La dissolution des polymères PA et PF peut être simultané ou non comme décrit ci-dessous.

La température appliquée lors de cette préparation est de préférence de 0 à 60°C, de préférence encore de 10 à 50°C, de préférence encore de 15 à 40°C, et idéalement de 20 à 30°C. Dans certains modes de réalisation, la préparation est effectuée à température ambiante. Avantageusement, la préparation est effectuée sous agitation modérée.

Dans certaines variantes, le polymère PA est dissous dans le solvant d'un côté, et le polymère PF est dissous dans le même solvant d'un autre côté, puis les deux solutions sont mélangées. Le solvant utilisé peut être formé par un composé unique ou par un mélange de composés miscibles entre eux.

Dans d'autres variantes, l'un des polymères PA et PF est dissous dans le solvant, puis l'autre des polymères PA et PF est ajouté à la solution et dissous à son tour. Le solvant utilisé peut être formé par un composé unique ou par un mélange de composés miscibles entre eux.

Dans encore d'autres variantes, le solvant de la composition d'encre est un mélange d'un premier solvant et d'un deuxième solvant de compositions différentes et miscibles entre eux. Le polymère PA est dissous dans le premier solvant pour former une première solution, le polymère PF est dissous dans le deuxième solvant pour former une deuxième solution, puis la première solution et la deuxième solution sont mélangées pour former la composition d'encre de l'invention. Le premier solvant et le deuxième solvant peuvent être formés chacun par un composé unique ou par un mélange de composés miscibles

entre eux. Par exemple, le premier solvant et le deuxième solvant peuvent être chacun formés par des mélanges de mêmes composés, dans des proportions différentes entre le premier solvant et le deuxième solvant.

Lorsque des additifs doivent être ajoutés pour former la composition d'encre de l'invention, ils peuvent l'être avant, pendant ou après la mise en solution des polymères PA et PF.

La miscibilité de composés solvants entre eux, ou de solvants entre eux, est vérifiée par l'obtention d'une solution transparente et homogène après mélange, à la température de préparation qui est utilisée (et de préférence à température ambiante).

Utilisation de la composition

Le substrat sur lequel l'encre est déposée peut être notamment une surface de verre, ou de silicium, ou de quartz, ou de matériau polymère (notamment polyéthylène téréphtalate ou polyéthylène naphtalate), ou de métal, ou une surface mixte composée de plusieurs matériaux différents.

L'application de l'encre peut comprendre un étalement par des moyens discrets ou continus. Le dépôt peut être effectué notamment par revêtement par centrifugation (« *spin-coating* »), par pulvérisation ou atomisation (« *spray coating* »), par enduction notamment avec une barre ou un tire-film (« *bar coating* »), par enduction avec une tête à fente, par immersion (« *dip coating* »), par impression à rouleaux (« *roll-to-roll printing* »), par impression en sérigraphie, par impression en flexographie, par impression en lithographie ou par impression par jet d'encre.

Le solvant est évaporé après le dépôt. La couche de polymère se solidifie alors pour former un film continu, par interdiffusion des molécules de polymère. L'évaporation peut être effectuée à température ambiante et/ou en procédant à un chauffage à une température allant de préférence de 30 à 200°C, de préférence encore de 50 à 180°C, de préférence encore de 80 à 160°C. La couche peut être soumise à une ventilation pour faciliter l'évaporation. La durée de l'évaporation peut être par exemple de 1 minute à 24 heures, de préférence de 5 minutes à 5 heures, de préférence encore de 10 minutes à 2 heures.

Une étape de recuit peut être effectuée après évaporation du solvant, par exemple pour permettre la cristallisation du polymère. Le recuit peut notamment être effectué en soumettant la couche déposée à une température de 50 à 200°C, de préférence de 80 à 180°C, de préférence encore de 100 à 160°C, notamment de 120 à 150°C.

La couche de polymère fluoré/polymère porteur de motifs associatifs, ainsi constituée peut avoir notamment une épaisseur de 50 nm à 100 µm, de préférence de 200 nm à 50 µm, et de préférence encore de 500 nm à 20 µm.

Selon une variante de l'invention, une étape de réticulation peut être effectuée en soumettant la couche à des rayonnements, tels que des rayonnements X, gamma, UV ou par activation thermique si l'étape de recuit n'est pas suffisante. De préférence, on utilise une irradiation UV. De préférence, tout ou partie du rayonnement ayant une longueur d'onde dans une gamme spectrale de 150 à 410 nm, de préférence de 315 à 410 nm. De préférence, l'irradiation comprend des longueurs d'onde à 365 nm et/ou à 385 nm et/ou à 405 nm. De préférence encore, la dose de rayonnement appliquée est inférieure à 20 J/cm$^2$, voire inférieure à 10 J/cm$^2$.

Le film selon l'invention peut être utilisé en tant que couche électro-active et/ou en tant que couche diélectrique dans un dispositif électronique, et notamment lorsque le polymère PF est un copolymère P(VDF-TrFE) ou P(VDF-TrFE-CFE) ou P(VDF-TrFE-CTFE) comme décrit ci-dessus. Le film selon l'invention possède ainsi avantageusement une permittivité diélectrique à 25°C et 1 kHz supérieure à 8, de préférence supérieure à 10 et plus particulièrement supérieure à 12. Le film possède aussi avantageusement une polarisation à saturation supérieure à 30 mC/m$^2$, de préférence supérieure à 50 mC/m$^2$.

La mesure de permittivité diélectrique peut être effectuée au moyen d'un LCR mètre Sefelec LCR 819, qui permet de mesurer une capacité qui est proportionnelle à la permittivité.

La polarisation à saturation peut être obtenue par l'application d'un champ électrique alternatif d'amplitude croissante et d'une fréquence 50 mHz par le biais d'électrodes sur une surface de 1 mm$^2$ du film. On mesure le courant qui traverse l'échantillon en fonction du champ électrique appliqué via un ampèremètre de précision. La mesure de courant permet d'accéder à la polarisation à saturation.

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

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

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

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

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

Alternativement, la couche peut être utilisée en tant que revêtement de protection (ou d'encapsulation) pour un dispositif électronique, et notamment lorsque le polymère PF est un copolymère P(VDF-HFP) comme décrit ci-dessus. Un tel revêtement de protection peut être utilisé seul ou en combinaison avec d'autres films de protection.

Dans ce cas, le dispositif électronique peut notamment comprendre un substrat et des éléments électroniques supportés sur celui-ci, qui peuvent comprendre des couches de matériau conducteur, de matériau semi-conducteur et autres. Les éléments électroniques sont de préférence sur une seule face du substrat mais dans certains modes de réalisation ils peuvent être sur les deux faces du substrat. La couche peut recouvrir tout ou partie des éléments électroniques, et tout ou partie du substrat. De préférence, la couche recouvre au moins une partie du substrat et au moins une partie des éléments électroniques, et remplit une fonction planarisante. La couche peut recouvrir une seule des deux faces du substrat (de manière préférée la face qui comporte les éléments électroniques), en tout ou en partie, ou alternativement les deux faces du substrat, en tout ou en partie.

Lorsque la couche est utilisée en tant que revêtement de protection pour un dispositif électronique, le dispositif électronique peut être du même type que ci-dessus.

## EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 (invention)

Dans un réacteur en verre agité doté d'une double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur permettant de chauffer le contenu du réacteur et éventuellement de le refroidir et également doté d'un système de condensation de vapeurs (reflux) à l'aide d'un réfrigérant refroidi à l'eau, et d'un système de barbotage d'azote, on introduit 80,51 g de méthyl éthyl cétone (MEK), 13,32 g d'un copolymère fluoré électroactif de composition molaire relative déterminée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) de 80 ± 2 % de motifs dérivés du VDF et 20 ± 2 % de motifs dérivés du TrFE, et 0,35 g d'un copolymère méthacrylique porteur de groupes associatifs de composition molaire relative déterminée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) de 85 ± 2 % de motifs dérivés du méthacrylate de méthyle, 7,5 ± 1 % de motifs dérivés de l'acrylate d'éthyle et 7,5 ± 1 % de motifs dérivés du méthacrylate d'éthyle imidazolidone (MEIO). On poursuit la préparation de la solution par agitation douce à 35°C en reflux total et sous barbotage d'azote jusqu'à la dissolution totale des deux polymères ajoutés initialement sous forme de poudre.

Des films de polymère sont préparés par enduction avec une barre, d'une plaque de verre à partir de la solution ci-dessus. La plaque de verre est déposée dans une grille ventilée, à température ambiante, pendant 30 minutes, pour permettre une évaporation au moins partielle du solvant. Elle est ensuite placée 20 minutes dans une étuve ventilée préalablement chauffée à 140°C pour permettre l'évaporation totale du solvant.

Exemple 2 (comparatif)

Dans l'exemple 2, une encre est fabriquée et une couche de polymère est déposée de la même manière que dans l'exemple 1, mais en omettant le copolymère méthacrylique.

Exemple 3 - caractérisation

Les couches de polymère selon l'exemple 1 et selon l'exemple 2, de 20 µm d'épaisseur environ, sont testées comme suit.

Les propriétés d'adhérence de la couche sur la plaque de verre sont évaluées selon le test ASTM D3359 (« *tape test* »), en utilisant un peigne de quadrillage ERICHSEN modèle 259.

La notation dans ce test a la signification suivante :

- Note 0 : bords découpés complètement lisses, sans éclats. Aucune perte de revêtement.
- Note 1 : écaillage peu important aux points d'intersection, avec une perte de revêtement qui n'est pas significativement supérieure à 5 % sur la surface totale du quadrillage.
- Note 2 : écaillage le long des bords découpés et/ou aux points d'intersection, avec une perte de revêtement qui est significativement supérieure à 5 % mais qui n'est pas significativement supérieure à 15 % de la surface totale.
- Note 3 : écaillage le long des bords découpés et/ou des carrés, avec une perte de revêtement qui est significativement supérieure à 15 % mais qui n'est pas significativement supérieure à 35 % de la surface totale.
- Note 4 : écaillage le long des bords découpés et/ou des carrés, avec une perte de revêtement qui est significativement supérieure à 35 % mais qui n'est pas significativement supérieure à 65 % de la surface totale.
- Note 5 : écaillage avec une perte de revêtement qui est significativement supérieure à 65 % de la surface totale.

L'électro-activité des films est évaluée par polarisation du film donnant accès aux valeurs de champ coercitif ($E_C$), de polarisation rémanente ($P_r$), et de polarisation à saturation ($P_{sat}$). Un champ électrique alternatif d'amplitude croissante et d'une fréquence 50 mHz est appliqué par le biais des électrodes sur une surface de 1 $mm^2$ du film. On mesure le courant qui traverse l'échantillon en fonction du champ électrique appliqué via un ampèremètre de précision.

La mesure du coefficient piézoélectrique $d_{33}$, réalisée sur un piezomètre Berlincourt, permet de vérifier l'influence de l'ajout de l'additif sur les propriétés piézoélectriques.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

| | $E_C$ | $P_r$ | $P_{sat}$ | $d_{33}$ | Adhérence |
|---|---|---|---|---|---|
| Exemple 2 (comparatif) | 46,07 | 91,9 | 97,2 | 27,0 | 5 |
| Exemple 1 (invention) | 44,30 | 85,5 | 92,6 | 25,1 | 2 |

On constate une légère baisse des priorités électroactives (inférieure à 7 %) mais une très forte augmentation de l'adhérence sur la plaque de verre (la note de 2 étant bien meilleure que celle de 5, dans le « *tape*-test »).

## REVENDICATIONS

**1.** Composition comprenant :

- un polymère PF comprenant des unités issues du fluorure de vinylidène ; et
- un polymère PA comportant des unités issues d'un monomère (méth)acrylique et des unités comportant au moins un groupe associatif choisi parmi les groupes imidazolidonyle, triazolyle, triazinyle, bis-uréyle et uréido-pyrimidyle ;

en solution dans un solvant.

**2.** Composition selon la revendication 1, dans laquelle le polymère PF comprend également des unités issues d'au moins un autre monomère de formule $CX_1X_2=CX_3X_4$, dans laquelle chaque groupement $X_1$, $X_2$, $X_3$ et $X_4$ est choisi de manière indépendante parmi H, Cl, F, Br, I et les groupes alkyles comprenant de 1 à 3 atomes de carbone, qui sont optionnellement partiellement ou totalement halogénés ; et de préférence le polymère PF comprend des unités issues d'au moins un monomère choisi parmi le trifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylene, le 1,1-chlorofluoroéthylène, l'hexafluoropropène, le 3,3,3-trifluoropropène, le 1,3,3,3-tétrafluoropropène, le 2,3,3,3-tétrafluoropropène, le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

**3.** Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le polymère PF comprend des unités issues du trifluoroéthylène, la proportion d'unités issues du trifluoroéthylène étant de préférence de 15 à 55 mol.% par rapport à la somme des unités issues du fluorure de vinylidène et du trifluoroéthylène.

**4.** Composition selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle le polymère PF comprend en outre des unités issues d'un monomère supplémentaire, ledit monomère supplémentaire étant de préférence le chlorotrifluoroéthylène ou le 1,1-chlorofluoroéthylène, et la proportion d'unités issues du

monomère supplémentaire étant de préférence de 1 à 20 mol.%, de préférence encore de 2 à 15 mol.%, par rapport à la totalité des unités du polymère PF.

**5.** Composition selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle le polymère PF comprend des unités issues de l'hexafluoropropène, de préférence dans une proportion de 2 à 50 mol.%, de préférence encore de 5 à 40 mol.%, par rapport à la totalité des unités du polymère PF.

**6.** Composition selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle le polymère PA comprend :

- des unités A issues d'un premier monomère, de préférence choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate de (méthoxy)polyéthylèneglycol et l'acrylonitrile ;
- des unités B issues d'un deuxième monomère, lesdites unités B comportant un groupe associatif, qui de préférence est un groupe imidazolidonyle, et ledit deuxième monomère étant de préférence encore choisi parmi le méthacrylate d'éthylimidazolidone et le méthacrylamide d'éthylimidazolidone ;
- optionnellement, des unités C issues d'au moins un troisième monomère, de préférence choisi parmi l'acide (méth)acrylique, ses esters, ses amides ou ses sels, l'acide itaconique, ses esters, ses amides ou ses sels, et le styrène et ses dérivés tels que le 4-styrène sulfonate ; le troisième monomère étant de préférence l'acrylate d'éthyle.

**7.** Composition selon la revendication 6, dans laquelle le polymère PA comprend une proportion molaire de 50 à 99 % d'unités A, de 1 à 20 % d'unités B, et de 0 à 49 % d'unités C.

**8.** Composition selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle le polymère PF est présent dans une proportion de 70 à 99,9 % en poids, et de préférence dans une proportion massique de 80 à 99 % en poids ; et le polymère PA est présent dans une proportion de 0,1 à 30 % en poids, et de préférence de 1 à 20 %

en poids ; les proportions étant données par rapport à la somme du polymère PF et du polymère PA.

**9.** Composition selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle le solvant est choisi parmi le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde, les cétones, notamment l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone et la cyclopentanone, les furanes, notamment le tétrahydrofurane ; les esters, notamment l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle et l'acétate de propylène glycol méthyl éther, les carbonates, notamment le diméthylcarbonate, les phosphates, notamment le triéthylphosphate, et les mélanges de ceux-ci.

**10.** Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 9, comprenant la dissolution du polymère PF, la dissolution du polymère PA et le mélange de ceux-ci, dans le solvant.

**11.** Procédé selon la revendication 10, dans lequel le polymère PA est dissous dans une première portion du solvant, le polymère PF est dissous dans une deuxième portion du solvant, puis la première portion du solvant et la deuxième portion du solvant sont mélangées ; la première portion du solvant et la deuxième portion du solvant étant de préférence de compositions différentes.

**12.** Procédé de fabrication d'un film polymère, comprenant le dépôt de la composition selon l'une des revendications 1 à 9 sur un substrat, et l'évaporation du solvant de la composition.

**13.** Dispositif électronique, comportant un substrat revêtu d'un film polymère fabriqué selon le procédé de la revendication 12.

**14.** Dispositif électronique selon la revendication 13, dans lequel le film polymère est un film polymère électroactif ; ou dans lequel le film polymère est un film de protection.

**15.** Dispositif électronique selon la revendication 13 ou 14, qui est un dispositif optoélectronique et/ou qui est choisi parmi les transistors, notamment à effet de champ, les puces, les batteries, les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, notamment les diodes électroluminescentes organiques, les capteurs, les actionneurs, les transformateurs, les dispositifs haptiques, les microsystèmes électromécaniques et les détecteurs.

N° d'enregistrement national : FR1755434 N° de publication : FR3067715

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.
Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

[x] Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

[x] Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

[x] Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

| 1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION |
| --- |
| FR 2 930 947 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 13 novembre 2009 (2009-11-13)<br><br>FR 3 031 519 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; INST NAT DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON (INSA) [F) 15 juillet 2016 (2016-07-15) |
| **2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL** |
| NEANT |
| **3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES** |
| NEANT |