(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113423740 A
(43)申请公布日 2021.09.21

(21)申请号 201980091709.8
(22)申请日 2019.12.16
(30)优先权数据
1873062 2018.12.17 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.08.10
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2019/053074 2019.12.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/128265 FR 2020.06.25
(71)申请人 阿科玛法国公司
地址 法国科隆布
申请人 波尔多大学 波尔多理工学院
国家科学研究中心
(72)发明人 G.哈德齐奥安诺 E.克劳泰特
C.布罗琼 K.卡利特西斯
F.多明格斯多斯桑托斯
T.索莱斯丁
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 邢岳 宋莉
(51)Int.Cl.
C08F 8/00(2006.01)
H01L 41/193(2006.01)
H01L 41/317(2006.01)
C08J 5/22(2006.01)

权利要求书3页 说明书15页 附图2页

(54)发明名称

包含光活性基团的能交联的电活性氟化聚合物

(57)摘要

本发明涉及共聚物,其包含:衍生自式(I)的氟化单体的单元(I)$CX_1X_2=CX_3X_4$,其中X_1、X_2、X_3和X_4各自独立地选自H、F和任选地被部分或者完全氟化的包含1-3个碳原子的烷基基团,在所述共聚物中,所述氟化单体的H和/或F原子部分地被式-Y-Ar-R的光活性基团替代;Y表示氧原子或NH基团或硫原子,Ar表示芳基基团、优选地苯基基团,并且R为包含1-30个碳原子的单齿或双齿基团。所述共聚物的式(I)的氟化单体包含偏氟乙烯和三氟乙烯。本发明还涉及用于制备所述共聚物的方法、包含所述共聚物的组合物、以及由所述共聚物获得的膜。

CN 113423740 A

1.共聚物,其包含衍生自式(I)的含氟单体的单元:

(I)$CX_1X_2=CX_3X_4$

其中X_1、X_2、X_3和X_4各自独立地选自H、F和任选地被部分或者完全氟化的包含1-3个碳原子的烷基基团,在所述共聚物中,所述含氟单体的H和/或F原子部分地被式-Y-Ar-R的光活性基团替代;Y表示O原子或S原子或NH基团,Ar表示芳基基团、优选地苯基基团,并且R为包含1-30个碳原子的单齿或双齿基团;

所述共聚物的式(I)的含氟单体包含偏氟乙烯和三氟乙烯。

2.根据权利要求1的共聚物,其中式(I)的含氟单体由偏氟乙烯和三氟乙烯构成。

3.根据权利要求1或2的共聚物,其包含得自偏氟乙烯单体的单元和衍生自三氟乙烯单体的单元这两者,相对于衍生自偏氟乙烯和三氟乙烯单体的单元之和,衍生自三氟乙烯单体的单元的比例优选为15-55摩尔%。

4.根据权利要求1-3之一的共聚物,其中基团Ar被基团R在相对于Y的邻位、和/或在相对于Y的间位、和/或在相对于Y的对位取代。

5.根据权利要求1-4之一的共聚物,其中基团R包含羰基官能团并且优选地选自乙酰基基团、取代或未取代的苯甲酰基基团、取代或未取代的苯乙酰基基团、邻苯二甲酰基基团、和膦氧化物酰基基团;所述膦被选自甲基基团、乙基基团和苯基基团的一个或多个基团取代。

6.根据权利要求5的共聚物,其中,基团Ar为在间位被取代的苯基并且基团R为未取代的苯甲酰基基团,或者,基团Ar为在对位被取代的苯基并且基团R为未取代的苯甲酰基基团,或者,基团Ar为在对位被取代的苯基并且基团R为在对位被羟基基团取代的苯甲酰基基团,或者,基团Ar为在间位被取代的苯基并且基团R为乙酰基基团,或者,基团Ar为在对位被取代的苯基并且基团R为乙酰基基团,或者,基团Ar为在邻位被取代的苯基并且基团R为在相对于羰基基团的α位被羟基基团取代的苯乙酰基基团,或者,基团Ar为在间位被取代的苯基并且基团R为在相对于羰基基团的α位被羟基基团取代的苯乙酰基基团,或者,基团Ar为在邻位被取代的苯基并且基团R为膦氧化物酰基基团,或者,基团Ar为在间位被取代的苯基并且基团R为膦氧化物酰基基团,或者,基团Ar为在对位被取代的苯基并且基团R为膦氧化物酰基基团,或者,基团Ar为在邻位和间位被取代的苯基并且基团R为邻苯二甲酰基基团。

7.根据权利要求1-6之一的共聚物,其中所述共聚物中的式(I)的含氟单体的被式-Y-Ar-R的光活性基团替代的H和F原子的摩尔比例为0.1%-20%、优选地1%-10%和更优选地2%-8%。

8.用于制备根据权利要求1-7之一的共聚物的工艺,其包括:

-提供起始共聚物,所述起始共聚物包含衍生自下式(I)的含氟单体的单元:

$CX_1X_2=CX_3X_4$,其中X_1、X_2、X_3和X_4各自独立地选自H、F和任选地被部分或者完全氟化的包含1-3个碳原子的烷基基团;

式(I)的含氟单体包含偏氟乙烯和三氟乙烯;

-使起始共聚物与光活性分子接触,光活性分子具有式HY-Ar-R,其中Y表示O原子或S原子或NH基团,Ar表示芳基基团、优选地苯基基团,并且R为包含1-30个碳原子的单齿或双齿基团。

9.根据权利要求8的工艺,其中所述接触在溶剂中进行,所述溶剂优选地选自:二甲亚

砜;二甲基甲酰胺;二甲基乙酰胺;酮类,尤其是丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环戊酮;呋喃类、尤其是四氢呋喃;酯类,尤其是乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯和丙二醇甲基醚乙酸酯;碳酸酯类,尤其是碳酸二甲酯;和磷酸酯类,尤其是磷酸三乙酯。

10.根据权利要求8或9的工艺,其还包括在使起始共聚物与光活性分子接触之前使光活性分子与碱反应的步骤,所述碱优选为碳酸钾。

11.根据权利要求8-10之一的工艺,其中使起始共聚物与光活性分子接触是在20-120℃和优选地30-90℃的温度下进行的。

12.组合物,其包含根据权利要求1-7之一的共聚物,其中所述组合物为所述共聚物在液体载剂中的溶液或分散体。

13.根据权利要求12的组合物,其还包含第二共聚物,第二共聚物包含衍生自式(I)的含氟单体的单元:

(I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

其中X_1、X_2、X_3和X_4各自独立地选自H、F和任选地被部分或者完全氟化的包含1-3个碳原子的烷基基团。

14.根据权利要求13的组合物,其中第二共聚物的式(I)的含氟单体包含偏氟乙烯和/或三氟乙烯,和优选地由偏氟乙烯和三氟乙烯构成。

15.根据权利要求13或14的组合物,其中第二共聚物包含衍生自偏氟乙烯单体的单元和衍生自三氟乙烯单体的单元这两者,相对于衍生自偏氟乙烯和三氟乙烯单体的单元之和,衍生自三氟乙烯单体的单元的比例优选为15-55摩尔%。

16.根据权利要求13-15之一的组合物,其包含5重量%-95重量%的根据权利要求1-7之一的共聚物和5重量%-95重量%的第二共聚物;优选地30重量%-70重量%的根据权利要求1-7之一的共聚物和30重量%-70重量%的第二共聚物;所述含量是相对于根据权利要求1-7之一的共聚物和第二共聚物之和表示的。

17.根据权利要求12-16之一的组合物,其还包含至少一种按照反应性双键而言为双官能或多官能的(甲基)丙烯酸类单体。

18.根据权利要求17的组合物,其中所述按照反应性双键而言为双官能或多官能的(甲基)丙烯酸类单体为:含有(甲基)丙烯酸类类型的至少两个反应性双键的单体或低聚物,或者,选自二醇、三醇或多元醇、聚酯、醚、聚醚、聚氨基甲酸酯、环氧树脂、氰脲酸酯或异氰脲酸酯的双官能或多官能的(甲基)丙烯酸类单体或低聚物。

19.根据权利要求18的组合物,其中所述(甲基)丙烯酸类单体选自以下化合物的列表:十二烷二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、十二烷基二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、一缩二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、一缩二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、线型烷烃二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、二缩三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三缩四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二缩三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、一缩二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化三羟甲基丙烷三(甲

基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、十二烷二(甲基)丙烯酸酯、一缩二季戊四醇五/六(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、一缩二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化甘油基三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、及其组合。

20.用于制造膜的工艺,其包括:

-将根据权利要求1-7之一的共聚物或根据权利要求12-19之一的组合物沉积到基底上;

-将所述共聚物或所述组合物交联。

21.根据权利要求20的工艺,其中所述交联根据预定图案进行,所述工艺随后包括通过如下而除去未交联的共聚物或组合物的部分:使它们与溶剂接触。

22.经由根据权利要求20或21的工艺获得的膜。

23.电子器件,其包含根据权利要求22的膜,所述电子器件优选地选自场效应晶体管、存储器件、电容器、传感器、致动器、机电微系统、和触觉器件。

包含光活性基团的能交联的电活性氟化聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含光活性基团的能交联的电活性含氟聚合物、其制备工艺以及由其制造的膜。

背景技术

[0002] 电活性含氟聚合物或EAFP主要是聚偏氟乙烯(PVDF)的衍生物。就此而言，参见Soulestin等人在Prog.Polym.Sci.2017(DOI:10.1016/j.progpolymsci.2017.04.004)中的论文Vinylidene fluoride-and trifluoroethylene-containing fluorinated electroactive copolymers.How does chemistry impact properties?。这些聚合物具有特别令人感兴趣的介电和机电性质。由偏氟乙烯(VDF)和三氟乙烯(TrFE)单体形成的氟化共聚物由于它们的压电、热电和铁电性质而是特别令人感兴趣的。它们尤其容许将机械能或热能转化为电能，或反过来。

[0003] 将电活性含氟聚合物成形为膜、通常通过使用墨配制物沉积而成形为膜。在电活性器件的制造期间，根据预定图案使膜的一部分或全部是不可溶的可为必要的。原因是，为了制造期望的器件，在所述聚合物膜上面沉积其它层经常是必要的。其它层的该沉积经常涉及溶剂的使用。如果电活性含氟聚合物不是交联的，则其可在其它层的沉积期间被该溶剂所劣化。

[0004] 已经提出了若干方法来交联含氟聚合物。在最常用的交联方法之中，可提及热处理、电子束辐射、X-射线辐射和UV辐射。

[0005] Tan等人在J.Mat.Chem.A 2013(第10353-10361页)中的论文描述了将P(VDF-TrFE)共聚物通过在过氧化物化合物的存在下热处理而交联。

[0006] Shin等人在Appl.Mater.Inter.2011(第582-589页)中的论文描述了将P(VDF-TrFE)共聚物通过在另一交联剂即2,4,4-三甲基-1,6-己二胺存在下热处理而交联。

[0007] 然而，通过热处理而交联具有破坏多层电子器件的一个或多个层的风险，这是因为通过加热而处理该器件。此外，该热处理不容许制造带有限定图案的膜，因为该交联方法使得选择性交联是不可能的。

[0008] Desheng等人在Ferroelectrics 2001(第21-26页)中的论文以及Yang等人在Polymer 2013(第1709-1728页)中的论文描述了利用电子束辐射将含氟聚合物交联。

[0009] Mandal等人在Appl.Surf.Sci.2012(第209-213页)中的论文描述了利用X-射线辐射将含氟聚合物交联。

[0010] 这样的辐射是高能的并且因此可引起影响所述聚合物链的结构的化学副反应。

[0011] US2007/0166838描述了通过在双叠氮化物光引发剂存在下的UV辐射将含氟聚合物交联的工艺。

[0012] van Breemen等人在Appl.Phys.Lett.2011(No.183302)中的论文和Chen等人在Macromol.Rapid.Comm.2011(第94-99页)中的论文描述了类似的技术。

[0013] WO2015/200872描述了包括基于偏氟乙烯的聚合物、非亲核性的光敏性碱(base)

和交联剂的交联用组合物。

[0014] Hou等人在Polym.J.2008(第228-232页)中的论文描述了将丙烯酸酯聚合物通过在作为光引发剂的4-甲氧基二苯甲酮甲基丙烯酸酯以及用于活化该光引发剂的助剂(coagent)的存在下的UV辐射而交联。

[0015] 在所有这些文献中,交联要求除了聚合物之外还存在交联剂。添加该试剂使得聚合物膜的制备更复杂并且可引起电活性性质的劣化。减少在用于制备聚合物膜的配方中使用的组分的数量通常是期望的。

[0016] Kim等人在Science 2012(第1201-1205页)中的论文描述了将包括二苯甲酮分子的非氟聚合物(non-fluoro polymer)通过UV辐射而交联。

[0017] WO2013/087500描述了通过将VDF、TrFE、和含有叠氮基团的第三单体聚合而制造的含氟聚合物。可随后将该含氟聚合物交联、优选地在交联剂存在下交联。

[0018] WO2013/087501涉及包括如下的组合物:包含衍生自VDF和TrFE的单元的含氟聚合物和包含叠氮基团的交联剂。

[0019] WO2015/128337描述了通过将VDF、TrFE、和第三(甲基)丙烯酸类单体聚合而制造的含氟聚合物。可随后将该含氟聚合物交联、优选地在交联剂存在下交联。

[0020] WO2010/021962描述了包含叠氮基团的含氟聚合物,其可通过使含氟聚合物与叠氮化合物反应或者通过使单体在叠氮化合物的存在下聚合而获得。该文献中给出的含氟聚合物实例为与叠氮化钠反应的基于VDF和HFP(六氟丙烯)的共聚物、或者碘封端的聚合物(PVDF-I和1-碘全氟辛烷)。

[0021] 因此,确实需要提供如下电活性含氟聚合物:其具有上述有用性质(尤其压电、热电和铁电),其可随后被高效地交联,并且同时在交联之后基本上保留这些有用性质。

发明内容

[0022] 本发明首先涉及共聚物,其包含衍生自式(I)的含氟单体的单元:

[0023] (I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

[0024] 其中X_1、X_2、X_3和X_4各自独立地选自H、F和任选地被部分或者完全氟化的包含1-3个碳原子的烷基基团,在所述共聚物中,所述含氟单体的H和/或F原子部分地被式-Y-Ar-R的光活性基团替代;Y表示O原子或S原子或NH基团,Ar表示芳基基团、优选地苯基基团,并且R为包含1-30个碳原子的单齿或双齿基团。

[0025] 在某些实施方式中,式(I)的含氟单体包含偏氟乙烯和/或三氟乙烯,和优选地由偏氟乙烯和三氟乙烯构成。

[0026] 在某些实施方式中,所述共聚物包含衍生自偏氟乙烯单体的单元和衍生自三氟乙烯单体的单元这两者,相对于衍生自偏氟乙烯和三氟乙烯单体的单元之和,衍生自三氟乙烯单体的单元的比例优选为15-55摩尔%。

[0027] 在某些实施方式中,基团Ar被基团R在相对于Y的邻位、和/或在相对于Y的间位、和/或在相对于Y的对位取代。

[0028] 在某些实施方式中,基团R包含羰基官能团并且优选地选自乙酰基基团、取代或未取代的苯甲酰基基团、取代或未取代的苯乙酰基基团、邻苯二甲酰基基团、和膦氧化物酰基基团;所述膦被选自甲基基团、乙基基团和苯基基团的一个或多个基团取代。

[0029] 在某些实施方式中，基团Ar为在间位被取代的苯基并且基团R为未取代的苯甲酰基基团，或者基团Ar为在对位被取代的苯基并且基团R为未取代的苯甲酰基基团，或者基团Ar为在对位被取代的苯基并且基团R为在对位被羟基基团取代的苯甲酰基基团，或者基团Ar为在间位被取代的苯基并且基团R为乙酰基基团，或者基团Ar为在对位被取代的苯基并且基团R为乙酰基基团，或者基团Ar为在邻位被取代的苯基并且基团R为在相对于羰基基团的α位被羟基基团取代的苯乙酰基基团，或者基团Ar为在间位被取代的苯基并且基团R为在相对于羰基基团的α位被羟基基团取代的苯乙酰基基团，或者基团Ar为在邻位被取代的苯基并且基团R为膦氧化物酰基基团，或者基团Ar为在间位被取代的苯基并且基团R为膦氧化物酰基基团，或者基团Ar为在对位被取代的苯基并且基团R为膦氧化物酰基基团，或者基团Ar为在邻位和间位被取代的苯基并且基团R为邻苯二甲酰基基团。

[0030] 在某些实施方式中，所述共聚物中的式(I)的含氟单体的被式-Y-Ar-R的光活性基团替代的H和F原子的摩尔比例为0.1％-20％、优选地1％-10％和更优选地2％-8％。

[0031] 本发明还涉及用于制备如上所述的共聚物的工艺，其包括：

[0032] -提供起始共聚物，所述起始共聚物包含衍生自式(I)：$CX_1X_2=CX_3X_4$的含氟单体的单元，其中X_1、X_2、X_3和X_4各自独立地选自H、F和任选地被部分或者完全氟化的包含1-3个碳原子的烷基基团；

[0033] -使起始共聚物与光活性分子接触，光活性分子具有式HY-Ar-R，其中Y表示O原子或S原子或NH基团，Ar表示芳基基团、优选地苯基基团，并且R为包含1-30个碳原子的单齿或双齿基团。

[0034] 在某些实施方式中，所述接触在溶剂中进行，所述溶剂优选地选自：二甲亚砜；二甲基甲酰胺；二甲基乙酰胺；酮类，尤其是丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环戊酮；呋喃类、尤其是四氢呋喃；酯类，尤其是乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯和丙二醇甲基醚乙酸酯；碳酸酯类，尤其是碳酸二甲酯；和磷酸酯类，尤其是磷酸三乙酯。

[0035] 在某些实施方式中，所述工艺还包括在使起始共聚物与光活性分子接触之前使光活性分子与碱反应的步骤，碱优选为碳酸钾。

[0036] 在某些实施方式中，使起始共聚物与光活性分子接触是在20-120℃和优选地30-90℃的温度下进行的。

[0037] 本发明还涉及组合物，其包含如上所述的共聚物，其中所述组合物为所述共聚物在液体载剂中的溶液或分散体。

[0038] 在某些实施方式中，所述组合物还包含第二共聚物，所述第二共聚物包含衍生自式(I)的含氟单体的单元：

[0039] (I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

[0040] 其中X_1、X_2、X_3和X_4各自独立地选自H、F和任选地被部分或者完全氟化的包含1-3个碳原子的烷基基团。

[0041] 在某些实施方式中，第二共聚物的式(I)的含氟单体包含偏氟乙烯和/或三氟乙烯，和优选地由偏氟乙烯和三氟乙烯构成。

[0042] 在某些实施方式中，第二共聚物包含衍生自偏氟乙烯单体的单元和衍生自三氟乙烯单体的单元这两者，相对于衍生自偏氟乙烯和三氟乙烯单体的单元之和，衍生自三氟乙烯单体的单元的比例优选为15-55摩尔％。

[0043] 在某些实施方式中，所述组合物包含5％-95％重量的如上所述的共聚物和5％-95％重量的第二共聚物；优选地30％-70％重量的如上所述的共聚物和30％-70％重量的第二共聚物；所述含量是相对于如上所述的共聚物和第二共聚物之和表示的。

[0044] 在某些实施方式中，所述组合物还包含至少一种按照反应性双键而言为双官能或多官能的(甲基)丙烯酸类单体。

[0045] 在某些实施方式中，所述按照反应性双键而言为双官能或多官能的(甲基)丙烯酸类单体为：含有(甲基)丙烯酸类类型的至少两个反应性双键的单体或低聚物，或者，选自二醇、三醇或多元醇、聚酯、醚、聚醚、聚氨基甲酸酯、环氧树脂、氰脲酸酯或异氰脲酸酯的双官能或多官能的(甲基)丙烯酸类单体或低聚物。

[0046] 在某些实施方式中，所述(甲基)丙烯酸类单体选自以下化合物的列表：十二烷二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、十二烷基二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、一缩二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、一缩二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、线型烷烃二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、二缩三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三缩四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二缩三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯(一缩二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯，ditrimethylolpropane tetra(meth)acrylate)、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、一缩二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、十二烷二(甲基)丙烯酸酯、一缩二季戊四醇五/六(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、一缩二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯(双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯，ditrimethylolpropane tetra(meth)acrylate)、丙氧基化甘油基三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、及其组合。

[0047] 本发明还涉及用于制造膜的工艺，其包括：

[0048] -将如上所述的共聚物或如上所述的组合物沉积到基底上；

[0049] -将所述共聚物或所述组合物交联。

[0050] 在某些实施方式中，所述交联根据预定图案进行，所述工艺随后包括通过如下而除去未交联的共聚物或组合物的部分：使它们与溶剂接触。

[0051] 本发明还涉及经由以上工艺获得的膜。

[0052] 本发明还涉及电子器件，其包含如上所述的膜，所述电子器件优选地选自场效应晶体管、存储器件、电容器、传感器、致动器、机电微系统和触觉器件。

[0053] 本发明使得可克服现有技术的缺陷。其更特别地提供如下的电活性含氟聚合物：其具有上述有用性质(压电、热电和铁电)，其可随后被高效地交联，并且同时在交联之后基本上保留这些有用性质。在交联之后，本发明使得可获得具有预定图案的不溶性聚合物膜。

这些预定图案可例如通过如下获得:UV辐射,其容许将所述聚合物膜的一部分交联;之后为显影步骤以除去未交联部分。

[0054] 此外,本发明使得可在不求助于过度能量辐射的情况下实现交联,从而避免了多层电子器件中的其它层的劣化,并且不必添加任何交联剂。

[0055] 然而,在本发明的某些变型中,交联用助剂(coagent)的存在可为有利的,因为所述共聚物中存在的光活性基团可使得引发自由基聚合反应成为可能。

[0056] 本发明基于包含衍生自式(I)的含氟单体的单元的共聚物的使用。所述共聚物的H和/或F原子的一些被式-Y-Ar-R的光活性基团替代,其容许所述交联。该替代可简单地通过使所述共聚物与含有光活性基团的光活性分子反应而进行。H和/或F原子的剩余部分被保留。

[0057] 本发明的一个优点是,其使得可由一系列的其合成是完全受控的现有聚合物获得能交联的聚合物,并且因此不需要开发新的聚合工艺。

[0058] 可特别地想到两种实施方式来实施本发明:

[0059] -可使用单一含氟聚合物,将其用光活性分子处理以将含氟聚合物的H和/或F原子部分地替代为光活性基团,然后将该含氟聚合物交联;

[0060] -可使用其中的仅一种已经将H和/或F原子用光活性基团替代的含氟聚合物的共混物,然后将该含氟聚合物共混物交联。

附图说明

[0061] 图1为显示在用式-O-Ar-R的光活性基团改性之前(A)和之后(B)的根据实施例1的聚合物的红外吸收光谱的图。以cm^{-1}计的波数在x轴上给出。

[0062] 图2为显示在用式-O-Ar-R的光活性基团改性之前(A)和之后(B)的根据实施例1的聚合物的^1H NMR光谱的图。以ppm计的化学位移在x轴上给出。

[0063] 图3为根据实施例2的交联的改性聚合物层的光学显微镜照片。

[0064] 图4表示根据实施例2的交联的改性聚合物层在20℃、0.1Hz和2000V下测量的铁电滞后。y轴对应于以$\mu C.cm^{-2}$计的位移并且x轴对应于以V计的电压。

具体实施方式

[0065] 现在将在以下描述中更详细地且以非限制性方式描述本发明。

[0066] 本发明基于含氟聚合物(下文中称作FP聚合物)的使用。这些FP聚合物可用作被改性以用式-Y-Ar-R的光活性基团接枝的起始聚合物;由此获得的含氟聚合物在下文中称作MFP聚合物。

[0067] FP聚合物

[0068] 根据本发明,FP聚合物包含衍生自式(I)的含氟单体的单元:

[0069] (I) $CX_1X_2=CX_3X_4$

[0070] 其中X_1、X_2、X_3和X_4各自独立地选自H、F和任选地被部分或者完全氟化的包含1-3个碳原子的烷基基团。

[0071] 式(I)的含氟单体包括至少一个氟原子。

[0072] 式(I)的含氟单体优选地包括不多于5个碳原子、更优选地不多于4个碳原子、更优

选地不多于3个碳原子,和更优选地其包括2个碳原子。

[0073] 在某些实施方式中,各基团X_1、X_2、X_3和X_4独立地表示H或F原子或者任选地包括选自H和F的一个或多个取代基的甲基基团。

[0074] 在某些实施方式中,各基团X_1、X_2、X_3和X_4独立地表示H或F原子。

[0075] 特别优选地,式(I)的含氟单体选自氟乙烯(VF)、偏氟乙烯(VDF)、三氟乙烯(TrFE)、四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、三氟丙烯且尤其是3,3,3-三氟丙烯、四氟丙烯且尤其是2,3,3,3-四氟丙烯或1,3,3,3-四氟丙烯、六氟异丁烯、全氟丁基乙烯、五氟丙烯且尤其是1,1,3,3,3-五氟丙烯或1,2,3,3,3-五氟丙烯。

[0076] 式(I)的最优选的含氟单体为偏氟乙烯(VDF)和三氟乙烯(TrFE)。

[0077] 在某些变型中,FP聚合物为P(VDF)聚合物。

[0078] 在某些变型中,FP聚合物为P(TrFE)聚合物。

[0079] 在还其它变型中,在FP聚合物中可存在衍生自式(I)的两种或更多种不同的含氟单体的单元。

[0080] FP聚合物优选地同时包含衍生自VDF和TrFE的单元。

[0081] 在某些优选变型中,FP聚合物为P(VDF-TrFE)共聚物。

[0082] 相对于衍生自VDF和TrFE的单元之和,衍生自TrFE的单元的比例优选为5-95摩尔%,且尤其是:5-10摩尔%;或10-15摩尔%;或15-20摩尔%;或20-25摩尔%;或25-30摩尔%;或30-35摩尔%;或35-40摩尔%;或40-45摩尔%;或45-50摩尔%;或50-55摩尔%;或55-60摩尔%;或60-65摩尔%;或65-70摩尔%;或70-75摩尔%;或75-80摩尔%;或80-85摩尔%;或85-90摩尔%;或90-95摩尔%。15-55摩尔%的范围是特别优选的。

[0083] 在某些变型中,FP聚合物由衍生自式(I)的含氟单体的单元构成。

[0084] FP聚合物中的各单元的摩尔组成可通过多种手段例如红外光谱法或拉曼光谱法测定。对碳或氟元素进行元素分析的常规方法,例如X-射线荧光光谱法,使得可明确地计算所述聚合物的质量组成,由其推导出摩尔组成。

[0085] 还可使用通过分析所述聚合物在合适氘代溶剂中的溶液的多核尤其是质子(^1H)和氟(^{19}F)NMR技术。在装备有多核探针的FT-NMR光谱仪上记录NMR光谱。然后对在根据一种或多种原子核产生的光谱中由各种单体所给出的特定信号进行确认。因此,例如,衍生自TrFE的单元在质子NMR中给出CFH基团所特有的特定信号(在约5ppm处)。对于VDF的CH_2基团也是如此(以3ppm为中心的宽的未分辨峰)。这两信号的相对积分给出这两种单体的相对丰度,即VDF/TrFE摩尔比。

[0086] 类似地,TrFE的-CFH-基团例如在氟NMR中给出特征性的且良好隔离的信号。在质子NMR中以及在氟NMR中获得的多种信号的相对积分的组合得到方程组,其解提供衍生自各种单体的单元的摩尔浓度。

[0087] 本领域技术人员因此有容许其去明确地且以必要的精度测定FP聚合物的组成的一系列方法或方法组合可用。

[0088] FP聚合物优选为无规的和线型的。

[0089] 其有利地为热塑性的且不是(或者不是非常)弹性体性的(与含氟弹性体相对)。

[0090] FP聚合物可为均相的或多相的。均相聚合物具有均一的链结构,衍生自各种单体的单元的统计分布在链之间变化非常小。在多相聚合物中,链具有衍生自各种单体的单元

的多峰或分散分布。因此，多相聚合物包括更富含所给定单元的链和更贫乏该单元的链。多相聚合物的实例出现在WO2007/080338中。

[0091] FP聚合物为电活性聚合物。

[0092] 特别地，优选地，其具有0-150℃、优选地10-140℃的介电电容率最大值。在铁电聚合物的情况下，该最大值称作“居里温度”并且对应于从铁电相向顺电相的转变。该温度最大值、或转变温度可通过差示扫描量热法或者通过介电谱学测量。

[0093] 所述聚合物优选地具有90-180℃、更特别地100-170℃的熔点。熔点可通过差示扫描量热法根据标准ASTM D3418测量。

[0094] FP聚合物的制造

[0095] FP聚合物可使用任何已知工艺例如乳液聚合、悬浮聚合和溶液聚合而制造。

[0096] 所述聚合物的重均摩尔质量Mw优选为至少100000g.mol^{-1}、优选地至少200000g.mol^{-1}和更优选地至少300000g.mol^{-1}或至少400000g.mol^{-1}。其可通过改变某些工艺参数、例如反应器中的温度、或者通过添加转移剂而调节。

[0097] 分子量分布可通过使用一组3个渐增孔隙率的柱子在作为洗脱剂的二甲基甲酰胺(DMF)中的SEC(尺寸排阻色谱法)评估。固定相为苯乙烯-DVB凝胶。该检测方法基于折射率的测量，并且用聚苯乙烯标准物进行校准。将样品以0.5g/l溶于DMF中并且通过0.45μm尼龙过滤器过滤。

[0098] MFP聚合物

[0099] MFP聚合物可由FP聚合物通过如下而制造：与式HY-Ar-R的光活性分子反应，以将式-Y-Ar-R的光活性基团引入到聚合物链中，其中Y表示O原子或S原子或NH基团，Ar表示芳基基团、优选地苯基基团，并且R为包含1-30个碳原子的单齿或双齿基团。

[0100] 术语“单齿基团”意指经由该基团R的仅一个原子键合至基团Ar的基团。

[0101] 术语“双齿基团”意指经由该基团R的两个不同原子结合至基团Ar、优选地结合在基团Ar的两个不同位置上的基团。

[0102] 在某些实施方式中，基团Ar可被基团R在相对于Y的邻位、和/或在相对于Y的间位、和/或在相对于Y的对位取代。

[0103] 基团R可尤其包含2-20个碳原子、或3-15个碳原子、或4-10个碳原子、和更优选地6-8个碳原子。

[0104] 基团R可包含烷基或芳基或芳基烷基或烷基芳基链，其可为取代或未取代的。其可包含选自O、N、S、P、F、Cl、Br、I的一个或多个杂原子。

[0105] 基团R可优选地包含羰基官能团并且可优选地选自乙酰基基团、取代或未取代的苯甲酰基基团、取代或未取代的苯乙酰基基团、邻苯二甲酰基基团、和膦氧化物酰基基团；所述膦任选地尤其是被选自甲基基团、乙基基团和苯基基团的一个或多个基团取代。

[0106] 在某些实施方式中，基团Ar上仅有的取代基为基团R。在其它实施方式中，其还可包括一个(或多个)包含1-30个碳原子的另外的取代基。所述另外的取代基可包括选自O、N、S、P、F、Cl、Br、I的一个或多个杂原子。另外，所述另外的取代基可为例如基于脂族碳的链。替代地，所述另外的取代基可为取代或未取代的芳基基团、优选地苯基基团，或者芳族或非芳族杂环。

[0107] 在某些实施方式中，基团Ar为在间位被取代的苯基并且基团R为未取代的苯甲酰

基基团，或者基团Ar为在对位被取代的苯基并且基团R为未取代的苯甲酰基基团，或者基团Ar为在对位被取代的苯基并且基团R为在对位被羟基基团取代的苯甲酰基基团，或者基团Ar为在间位被取代的苯基并且基团R为乙酰基基团，或者基团Ar为在对位被取代的苯基并且基团R为乙酰基基团，或者基团Ar为在邻位被取代的苯基并且基团R为在相对于羰基基团的α位被羟基基团取代的苯乙酰基基团，或者基团Ar为在间位被取代的苯基并且基团R为在相对于羰基基团的α位被羟基基团取代的苯乙酰基基团，或者基团Ar为在邻位被取代的苯基并且基团R为膦氧化物酰基基团，或者基团Ar为在间位被取代的苯基并且基团R为膦氧化物酰基基团，或者基团Ar为在对位被取代的苯基并且基团R为膦氧化物酰基基团，或者基团Ar为在邻位和间位被取代的苯基并且基团R为邻苯二甲酰基基团。

[0108] 优选地，Y为氧原子。

[0109] 因此，光活性分子可例如选自3-羟基二苯甲酮、4-羟基二苯甲酮、1-羟基蒽醌、2-羟基蒽醌、3-羟基苯乙酮、4-羟基苯乙酮、4,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基苯偶姻、4-羟基苯偶姻、乙基-(4-羟基-2,6-二甲基苯甲酰基)苯基亚膦酸酯和(4-羟基-4,6-三甲基苯甲酰基)(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物。

[0110] 光活性分子还可选自：2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮，苯基基团还被羟基基团在相对于羰基基团的邻、间或对位取代；2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物，苯基基团还被羟基基团在相对于羰基基团的间位取代；2,4,6-三甲基苯甲酰基乙基苯基亚膦酸酯，苯基基团还被羟基基团在相对于羰基基团的间位取代；1-羟基环己基苯基酮，苯基基团还被羟基基团在相对于羰基基团的邻、间或对位取代；双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物，苯基基团还被羟基基团在相对于羰基基团的间或对位取代；1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮，苯基基团还被羟基基团在相对于羰基基团的邻或间位取代；2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮，苯基基团还被羟基基团在相对于羰基基团的邻、间或对位取代；2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮，苯基基团还被羟基基团在相对于羰基基团的邻或间位取代；和2,4-二乙基噻吨酮，噻吨酮基团还被羟基基团取代。

[0111] 替代地，Y可为NH基团。

[0112] 因此，光活性分子还可选自：2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮，苯基基团还被胺基团在相对于羰基基团的邻、间或对位取代；2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物，苯基基团还被胺基团在相对于羰基基团的间位取代；2,4,6-三甲基苯甲酰基乙基苯基亚膦酸酯，苯基基团还被胺基团在相对于羰基基团的间位取代；1-羟基环己基苯基酮，苯基基团还被胺基团在相对于羰基基团的邻、间或对位取代；双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物，苯基基团还被胺基团在相对于羰基基团的间或对位取代；1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮，苯基基团还被胺基团在相对于羰基基团的邻或间位取代；2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮，苯基基团还被胺基团在相对于羰基基团的邻、间或对位取代；2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮，苯基基团还被胺基团在相对于羰基基团的邻或间位取代；和2,4-二乙基噻吨酮，噻吨酮基团还被胺基团取代。

[0113] 替代地，Y可为硫原子。

[0114] 因此，光活性分子还可选自：2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮，苯基基团还被硫

醇基团在相对于羰基基团的邻、间或对位取代;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物,苯基基团还被硫醇基团在相对于羰基基团的间位取代;2,4,6-三甲基苯甲酰基乙基苯基亚膦酸酯,苯基基团还被硫醇基团在相对于羰基基团的间位取代;1-羟基环己基苯基酮,苯基基团还被硫醇基团在相对于羰基基团的邻、间或对位取代;双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物,苯基基团还被硫醇基团在相对于羰基基团的间或对位取代;1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮,苯基基团还被硫醇基团在相对于羰基基团的邻或间位取代;2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮,苯基基团还被硫醇基团在相对于羰基基团的邻、间或对位取代;2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮,苯基基团还被硫醇基团在相对于羰基基团的邻或间位取代;和2,4-二乙基噻吨酮,噻吨酮基团还被硫醇基团取代。

[0115] 可通过如下将FP聚合物转化为MFP聚合物:将FP聚合物与光活性分子在溶剂中组合,FP聚合物溶解在所述溶剂中。

[0116] 所用的溶剂可尤其为:二甲基甲酰胺;二甲基乙酰胺;二甲亚砜;酮,尤其丙酮、甲基乙基酮(或丁烷-2-酮)、甲基异丁基酮和环戊酮;呋喃类、尤其是四氢呋喃;酯类,尤其是乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯和丙二醇甲基醚乙酸酯;碳酸酯类,尤其是碳酸二甲酯;和磷酸酯类,尤其是磷酸三乙酯。也可使用这些化合物的混合物。

[0117] 可使光活性分子在与FP聚合物在溶剂中接触之前与碱反应,以将光活性分子脱质子并且形成式-Y-Ar-R的光活性阴离子,其中Y、Ar和R如以上定义。

[0118] 用于将光活性分子脱质子的碱可具有9-12.5和优选地10-12的pKa。

[0119] 用于将光活性分子脱质子的碱优选地选自碳酸钾、碳酸钙和碳酸钠,并且优选为碳酸钾。

[0120] 相对于光活性分子,碱可以1-1.25当量、或1.25-1.5当量、或1.5-2.0当量、或2.0-3.0当量、或3.0-4.0当量、或4.0-5.0当量、或5.0-6.0当量、或6.0-7.0当量、或7.0-8.0当量的摩尔量使用。

[0121] 光活性分子与碱的反应可如上所述在溶剂中进行。

[0122] 用于光活性分子与碱的反应的溶剂可与用于使FP聚合物与光活性分子接触的溶剂相同或不同。优选地,用于光活性分子与碱的反应的溶剂与用于使FP聚合物与光活性分子接触的溶剂相同。

[0123] 光活性分子与碱的反应可在20-80℃、更优选地30-70℃的温度下进行。

[0124] 光活性分子与碱的反应的持续时间可为例如5分钟-5小时、优选地15分钟-2小时、更优选地30分钟-1小时。

[0125] 在某些实施方式中,使光活性分子与碱反应的步骤可之后为除去过量碱的步骤。

[0126] 引入到反应介质中的FP聚合物的浓度可为例如1-200g/l、优选地5-100g/l和更优选地10-50g/l。

[0127] 引入到反应混合物中的光活性分子的量可根据期望的将H和/或F原子用光活性基团替代的程度而调节。因此,该量可为0.1-0.2摩尔当量(的引入到反应介质中的光活性基团,相对于FP聚合物中存在的H和F原子);或0.2-0.3摩尔当量;或0.3-0.4摩尔当量;或0.4-0.5摩尔当量;或0.5-0.6摩尔当量;或0.6-0.7摩尔当量;或0.7-0.8摩尔当量;或0.8-0.9摩尔当量;或0.9-1.0摩尔当量;或1.0-1.5摩尔当量;或1.5-2摩尔当量;或2-5摩尔当量;或5-

10摩尔当量;或10-50摩尔当量。

[0128] FP聚合物与光活性分子的反应优选地在搅拌的情况下进行。

[0129] FP聚合物与光活性分子的反应优选地在20-120℃、更优选地30-90℃和更特别地40-70℃的温度下进行。

[0130] FP聚合物与光活性分子的反应的持续时间可为例如15分钟-96小时、优选地1小时-84小时、更优选地2小时-72小时。

[0131] 当已经达到期望的反应时间时,可由非溶剂如去离子水沉淀MFP聚合物。可将其随后过滤和干燥。

[0132] MFP聚合物的组成可如上所述通过元素分析和通过NMR、以及通过红外光谱法表征。特别地,在1500和1900cm^{-1}之间观察到了芳族和羰基官能团特有的价振动谱带。

[0133] 起始FP聚合物的H和/或F原子仅部分地被光活性基团替代而成MFP聚合物。

[0134] 为了保持FP聚合物的有利性质(尤其是压电、热电和铁电性质),被光活性基团替代的H和/或F原子的摩尔比例优选为0.1%-20%、优选地1%-10%和优选地2%-8%。

[0135] 因此,被光活性基团替代的H和/或F原子的摩尔比例可为0.1-0.5摩尔%;或0.5-1摩尔%;或1-2摩尔%;或2-4摩尔%;或4-6摩尔%;或6-8摩尔%;或8-10摩尔%;或10-15摩尔%;或15-20摩尔%。

[0136] 在MFP聚合物中,包括光活性基团的结构单元的比例可为例如0.1-0.5摩尔%;或0.5-1摩尔%;或1-2摩尔%;或2-4摩尔%;或4-6摩尔%;或6-8摩尔%;或8-10摩尔%;或10-15摩尔%;或15-20摩尔%。

[0137] 膜的制备

[0138] 根据本发明的含氟聚合物膜可通过在基底上沉积如下而制备:仅一种或多种MFP聚合物;或至少一种FP聚合物和至少一种MFP聚合物。特别地,FP聚合物可与由所考虑的FP聚合物获得的MFP聚合物组合。

[0139] 在将至少一种FP聚合物与至少一种MFP聚合物组合的情况下,FP聚合物(一种或多种)相对于FP和MFP聚合物的整体的质量比例可尤其为5%-10%;或10%-20%;或20%-30%;或30%-40%;或40%-50%;或50%-60%;或60%-70%;或70%-80%;或80%-90%;或90%-95%。

[0140] 膜的制造可包括将MFP(或者MFP和FP)聚合物沉积到基底上的步骤,之后为交联步骤。

[0141] MFP(或者MFP和FP)聚合物也可与一种或多种其它聚合物、尤其是含氟聚合物组合。

[0142] 基底可尤其为玻璃、硅、聚合物材料或金属表面。

[0143] 为了进行沉积,一种优选方法在于将所述聚合物(一种或多种)溶解或悬浮在液体载剂中以形成墨组合物,随后将其沉积在基底上。

[0144] 所述液体载剂优选为溶剂。该溶剂优选地选自:二甲基甲酰胺;二甲基乙酰胺;二甲亚砜;酮类,尤其是丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环戊酮;呋喃类、尤其是四氢呋喃;酯类,尤其是乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯和丙二醇甲基乙酸乙酯;碳酸酯类,尤其是碳酸二甲酯;和磷酸酯类,尤其是磷酸三乙酯。也可使用这些化合物的混合物。

[0145] 所述液体载剂中的聚合物的总质量浓度可尤其为0.1%-30%、优选0.5%-20%。

[0146] 所述墨可任选地包含一种或多种添加剂，其尤其选自表面张力调节剂、流变改性剂、抗老化性调节剂、粘附调节剂、颜料或染料、和填料(包括纳米填料)。优选的添加剂尤其为改变所述墨的表面张力的助溶剂。特别地，在溶液的情况下，所述化合物可为与所用溶剂混溶的有机化合物。所述墨组合物还可含有用于合成所述聚合物(一种或多种)的一种或多种添加剂。

[0147] 有利地，本发明不使用任何光引发用添加剂。其原因是，由于MFP聚合物上光活性基团的存在，光引发用添加剂的添加是不必要的。

[0148] 在某些实施方式中，所述墨包含至少一种交联用佐剂、优选地交联剂。

[0149] 交联剂的存在具有如下优点：与所述聚合物形成共价键，其结果是，所述聚合物对溶剂的耐受性改善。

[0150] 交联剂可例如选自带有至少两个反应性双键的分子、低聚物和聚合物，例如三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)、聚丁二烯；带有至少两个反应性碳-碳或碳-氮三键的化合物，例如三炔丙基胺；其衍生物、及其混合物。

[0151] 交联剂还可且优先地为按照反应性双键而言为双官能或多官能的(甲基)丙烯酸类单体。所述能交联的组合物可含有一种或多种该类型单体。

[0152] 所述按照反应性双键而言为双官能或多官能的(甲基)丙烯酸类单体可为双官能或多官能的(甲基)丙烯酸类单体或低聚物。关于在本发明中有用的单体，可提及含有(甲基)丙烯酸类类型的至少两个反应性双键的单体和低聚物。这些反应性双键通过自由基聚合引发剂将容许在[电活性氟化共聚物-(甲基)丙烯酸类交联网络]结构内的(甲基)丙烯酸类网络的聚合和交联。结果，任何纯(甲基)丙烯酸类的双官能或多官能单体例如十二烷二甲基丙烯酸酯在本发明中是有用的。

[0153] 然而，通常，(甲基)丙烯酸类单体或低聚物具有衍生自不同于纯链烷化学的官能团例如二醇、三醇或多元醇、聚酯、醚、聚醚、聚氨基甲酸酯、环氧树脂、氰脲酸酯或异氰脲酸酯的化学结构。如果在结果为混合的(不是纯基于烃的性质：烷烃类型的)其化学结构中，这些单体包括在自由基聚合中为反应性的至少两个(甲基)丙烯酸类官能团，则它们变成在本发明中有用的。因此可提及例如以下化合物：1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、十二烷基二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、一缩二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、一缩二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、线型烷烃二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、二缩三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三缩四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二缩三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯(一缩二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯，ditrimethylolpropane tetra(meth)acrylate)、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、一缩二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、十二烷二(甲基)丙烯酸酯、一缩二季戊四醇五/六(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、一缩二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯(双

三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯,ditrimethylolpropane tetra(meth)acrylate)、丙氧基化甘油基三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、及其组合。

[0154] 优选地,双官能或多官能的(甲基)丙烯酸类单体或低聚物可选自:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如由Sartomer公司以牌号SR351出售的产品)、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如由Sartomer公司以牌号SR454出售的产品)、聚丙烯酸酯改性的脂族氨基甲酸酯(例如由Sartomer公司以牌号CN927出售的产品)。

[0155] 在其它(优选)实施方式中,在沉积到基底上的墨中不存在交联用佐剂、例如交联剂。

[0156] 所述沉积可尤其通过旋涂、喷涂、棒涂、浸涂、卷对卷印刷、丝网印刷、平版印刷或喷墨印刷而进行。

[0157] 在沉积之后,将所述液体载剂蒸发掉。

[0158] 由此构成的含氟聚合物层可尤其具有10nm-1mm、优选地100nm-500μm、更优选地150nm-250μm和更优选地50nm-50μm的厚度。

[0159] 交联步骤可尤其通过热处理和/或通过暴露于电磁辐射、和优选地通过UV辐射而进行。优选地,所述聚合物膜的仅一部分根据预定图案交联,可使用掩模来保护膜的不意图被交联的部分。

[0160] 不希望受任何理论制约,认为,在交联步骤期间,光活性基团往往经历分解以形成自由基。这些自由基能够与C-F或C-H基团反应和/或能够重组在一起,从而导致所述聚合物(一种或多种)的交联。

[0161] 不希望受任何理论制约,认为,根据本发明的一种变型,当存在交联用助剂时,光活性基团往往分解以形成自由基。这些自由基能够与交联用助剂经由自由基聚合机理反应,从而导致所述聚合物(一种或多种)的交联。

[0162] 热处理可通过使膜例如在通风烘箱中或在热板上例如经历40℃-200℃、优选地50-150℃、优选地60-140℃的温度而进行。热处理时间可尤其为1分钟-4小时、优选地2分钟-2小时、和优选地5-20分钟。

[0163] 术语“UV辐射”表示通过200-650nm、和优选地220-500nm的波长的电磁辐射来照射。250-450nm的波长是特别优选的。所述辐射可为单色的或多色的。

[0164] 总UV辐射剂量优选地小于或等于40J/cm^2、更优选地小于或等于20J/cm^2、更优选地小于或等于10J/cm^2、更优选地小于或等于5J/cm^2和更优选地小于或等于3J/cm^2。对于避免膜表面的劣化而言,低的剂量是有利的。

[0165] 优选地,该处理基本上在不存在氧气的情况下进行,同样目的是防止膜的任何劣化。例如,该处理可在真空下、或在惰性气氛下、或在用不透氧气的物理阻隔体(例如玻璃板或聚合物膜)保护所述膜免受周围空气的情况下进行。

[0166] 根据本发明的一种变型,在UV辐射之前和/或之后可进行热预处理和/或热后处理。

[0167] 热预处理和热后处理可尤其在20-250℃、优选地30-150℃、优选地40-110℃下和例如在大约100℃下进行小于30分钟、优选地小于15分钟和更优选地小于10分钟的时间。

[0168] 这些处理改善交联反应的效率(减少膜的厚度的损失、降低所需UV剂量、提升膜的粗糙度)。

[0169] 当未对整个膜进行交联时,可随后进行显影步骤,以除去膜的未交联的部分和揭示膜所期望的几何图案。显影可通过使膜与溶剂接触,优选地通过浸渍在溶剂浴中而进行。所述溶剂可优选地选自:二甲基甲酰胺;二甲基乙酰胺;二甲亚砜;酮类,尤其是丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环戊酮;呋喃类、尤其是四氢呋喃;酯类,尤其是乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯和丙二醇甲基乙酸乙酯;碳酸酯类,尤其是碳酸二甲酯;和磷酸酯类,尤其是磷酸三乙酯。也可使用这些化合物的混合物。

[0170] 可向该溶剂添加一定量的与所述溶剂混溶的非溶剂液体,优选为相对于所述溶剂和非溶剂的总和的50%-80%质量。所述非溶剂液体可特别地为除了以下溶剂之外的任何溶剂:二甲基甲酰胺;二甲基乙酰胺;二甲亚砜;酮类;呋喃类;酯类;碳酸酯类;磷酸酯类。其可特别地为质子溶剂,即,包含至少一个与O原子或与N原子键合的H原子的溶剂。可优选地使用醇(例如乙醇或异丙醇)或软化水。也可使用非溶剂的混合物。与溶剂组合的非溶剂的存在可使得能够相对于其中在冲洗期间仅使用非溶剂的假设情况进一步改善所获得图案的清晰度。

[0171] 显影可优选地在10-100℃、优选地15-80℃、和更优选地20-60℃的温度下进行。显影时间优选地小于15分钟、更优选地小于10分钟。

[0172] 在显影之后,可将所述膜用与所述溶剂混溶的作为所述含氟聚合物的非溶剂的液体、或者溶剂/非溶剂混合物冲洗。其可特别地为质子溶剂,即,包含至少一个与O原子或与N原子键合的H原子的溶剂。可优选地使用醇(例如乙醇或异丙醇)或软化水。也可使用非溶剂的混合物。该冲洗步骤改善膜图案的清晰度和其表面的粗糙度。

[0173] 冲洗可尤其通过将非溶剂喷射到交联膜上而进行。冲洗也可通过浸渍在非溶剂的浴液中而进行。优选地,冲洗期间的温度可为5-80℃、更优选地10-70℃、和特别是在15-35℃的环境温度下。冲洗步骤的时间优选为小于10分钟、更优选地小于5分钟、和特别是小于1分钟。

[0174] 在任选的冲洗之后,膜可在空气中干燥,并且可任选地通过将其暴露于范围为例如30-150℃和优选地50-140℃的温度而经历后交联热处理。

[0175] 根据本发明的膜优选地特征在于大于或等于8、和优选地大于或等于10的在1kHz下和在25℃下的介电常数(或相对电容率)。

[0176] 介电常数可在知晓几何尺度(厚度和相对表面)的情况下使用能够测量材料电容的阻抗仪测量。所述材料置于两导电电极之间。

[0177] 根据本发明的膜可特征在于大于15pC/N和优选地大于20pC/N的压电系数d_{33}。

[0178] 压电系数的测量可使用PM300压电仪进行。

[0179] 在某些实施方式中,根据本发明的膜特征在于40-60MV/m的矫顽场。

[0180] 根据本发明的膜还可特征在于大于30mC/m^2、优选地大于50mC/m^2和优选地大于65mC/m^2的剩余极化强度(polarization);其是在150MV/m的电场下和在25℃下测量的。

[0181] 矫顽场和剩余极化强度测量结果可通过测量材料的极化曲线而获得。将所述膜置于两个导电电极之间,然后施加正弦电场。通过所述膜的电流的测量使得可得到极化曲线。

[0182] 电子器件的制造

[0183] 根据本发明的膜可用作电子器件中的层。

[0184] 因此,可以本身已知的方式在装备有本发明的膜的基底上沉积一个或多个另外的层,例如聚合物、半导体材料或金属的一个或多个层。

[0185] 术语“电子器件”意指能够在电子电路中执行一种或多种功能的单个电子部件或者一组电子部件。

[0186] 根据某些变型,所述电子器件更特别地为光电子器件,即,能够发射、检测或控制电磁辐射的器件。

[0187] 本发明所涉及的电子器件或在适当情况下的光电子器件的实例为晶体管(尤其是场效应晶体管)、芯片、蓄电池、光伏电池、发光二极管(LED)、有机发光二极管(OLED)、传感器、致动器、变压器、触觉器件、机电微系统、电热器件、和检测器。

[0188] 根据优选变型,根据本发明的膜可用于传感器、尤其是压电传感器中,作为被包括在两个金属型或聚合物型电极之间的活性层。

[0189] 所述电子和光电子器件被用于和集成到众多电子器件、装备或子组件项目中以及众多物体和应用物例如电视、移动电话、刚性或柔性屏幕、薄膜光伏模块、照明光源、能量变换器和传感器等中。

[0190] 以下实施例说明本发明而不限制其。

[0191] 实施例1

[0192] 在第一个Schlenk管中放置0.6g的摩尔组成75/25的P(VDF-TrFE)共聚物,之后放置10mL丙酮。将混合物搅拌,直至所述聚合物溶解。在第二个Schlenk管中将4-羟基二苯甲酮(0.79g,4.0mmol)、碳酸钾(0.83g,6.0mmol)和15mL丙酮在惰性气氛下在50℃下搅拌1小时。在将该第二溶液冷却至室温之后,将第二个Schlenk管的内容物通过1μm PTFE过滤器过滤并且转移到第一个Schlenk管中,并且将第一个Schlenk管在50℃下加热3天。然后将溶液冷却并且由用几滴盐酸酸化的水沉淀两次。然后将绒毛状(fleecy)白色固体用乙醇洗涤两次,以及用氯仿洗涤两次。将该改性聚合物在真空烘箱中在60℃下干燥过夜。

[0193] 最终产物通过FTIR、SEC和液体^{1}H NMR表征。最终聚合物含有4.4摩尔%的二苯甲酮基团。

[0194] 在改性之前(A)和之后(B)测量所述聚合物的红外光谱。

[0195] 结果可参见图1的图。在所述聚合物的改性之后,观察到,在1500和1900cm^{-1}之间出现二苯甲酮的特征性谱带。

[0196] 此外,在改性之前(A)和之后(B)测量了所述聚合物的液体^{1}H NMR光谱。

[0197] 结果可参见图2的图。在所述聚合物的改性之后,观察到,在所述聚合物的改性之后出现与芳核的质子对应的在8和10ppm之间的特征性信号。

[0198] 实施例2

[0199] 在室温下和以磁力搅拌24小时,将根据实施例1的改性共聚物在环戊酮中溶解至4质量%的含量。

[0200] 通过如下制备改性共聚物的膜:在硅晶片上以1000rpm旋涂。将沉积物在125℃下干燥5分钟,然后在氮气流下用汞灯以6J.cm^{-2}的剂量经由掩模选择性地辐射。然后在110℃下进行退火5分钟。

[0201] 然后将产物在丙酮浴中显影1分钟,然后用异丙醇冲洗。交联的经辐射区域是不溶

性的。未被辐射的区域是可溶性的并且被从基底除去。

[0202] 图3为交联的改性聚合物的层的光学显微镜照片。亮的区域是被辐射和交联的区域，并且暗的区域对应于基底。确实制得了对应于掩模的图案。

[0203] 图4表示交联的改性聚合物层在20℃、0.1Hz和2000V下测量的铁电滞后。观察到，交联的改性聚合物层具有大于4μC.cm^{-2}的剩余极化强度。因此，由此得出结论，交联的改性聚合物保留良好的电活性性质。

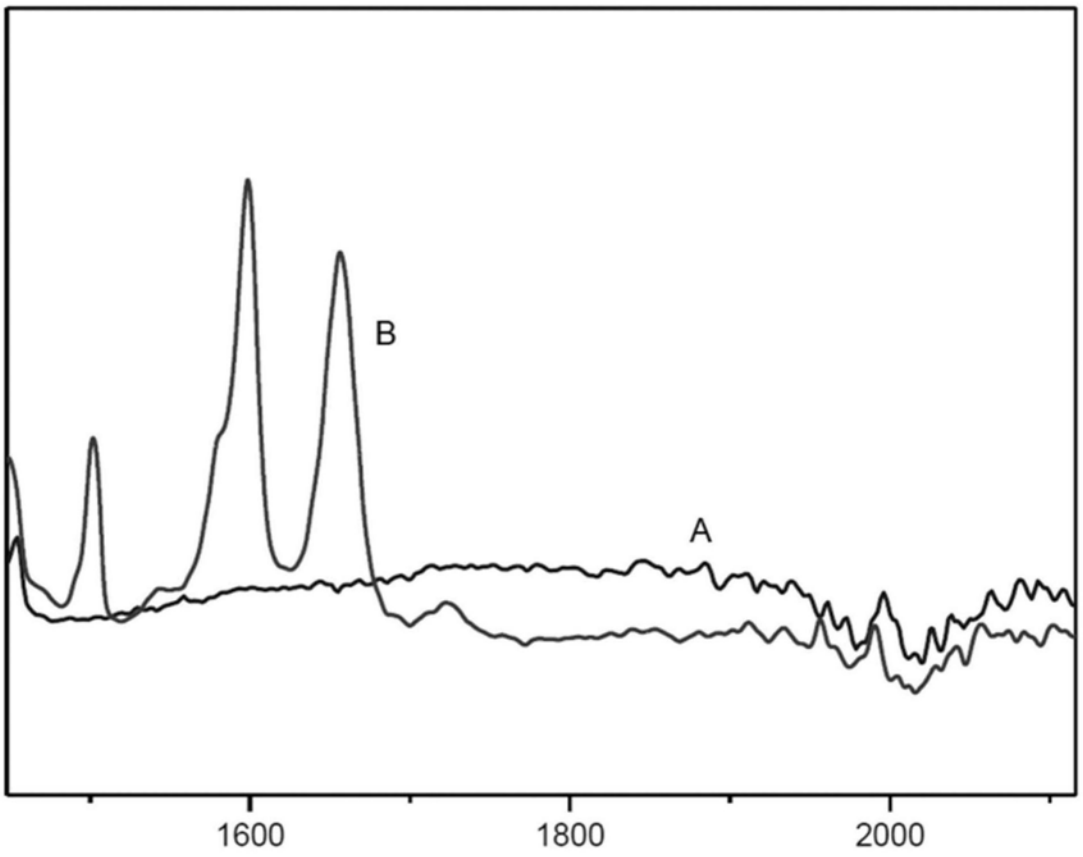

B
A
1600
1800
2000

图1

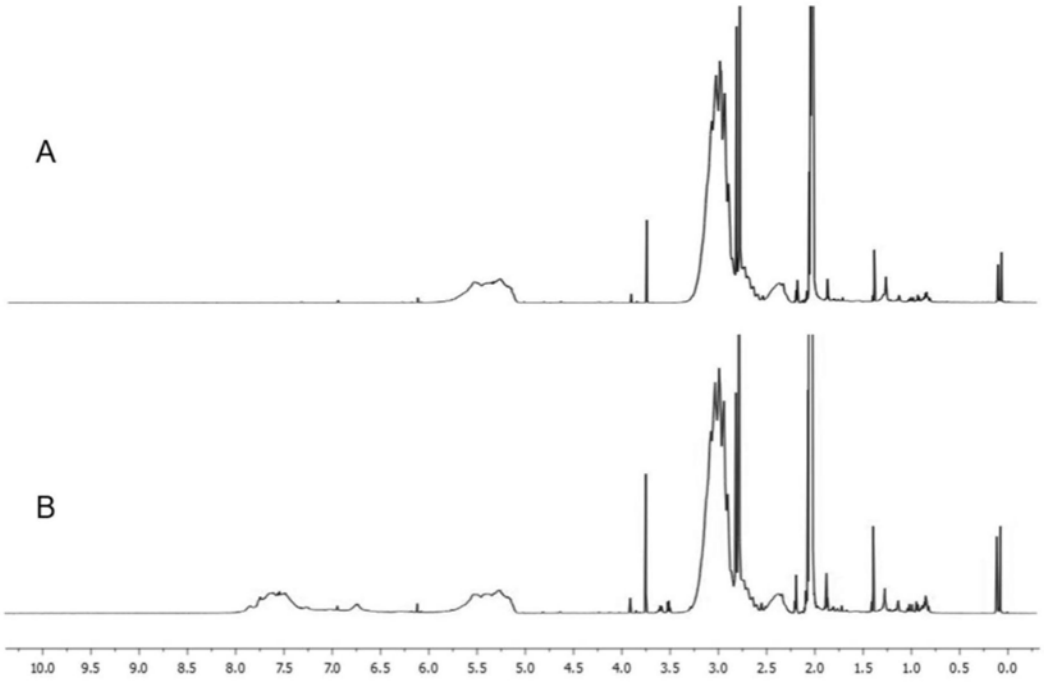

A
B
10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0

图2

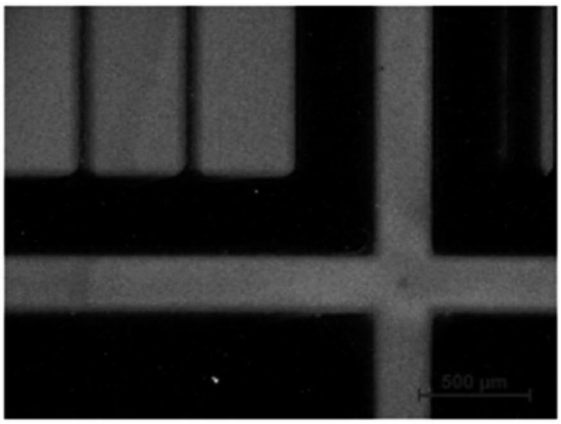


图3

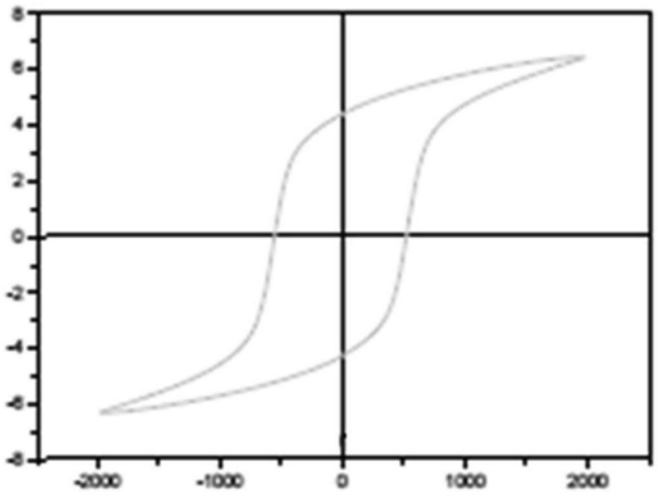


图4