

12

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

45 Date de publication du fascicule du brevet: **01.08.90**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **H 01 B 1/12, H 01 B 1/06,**  
**H 01 B 1/04**

21 Numéro de dépôt: **86905179.7**

22 Date de dépôt: **01.09.86**

88 Numéro de dépôt international:  
**PCT/CH86/00123**

87 Numéro de publication internationale:  
**WO 87/01504 12.03.87 Gazette 87/06**

54 **PROCEDE DE PREPARATION D'UN POLYMERE ELECTROCONDUCTEUR SOUS FORME D'UNE POUDRE MOULABLE.**

38 Priorité: **06.09.85 CH 3858/85**  
**06.09.85 CH 3859/85**

43 Date de publication de la demande:  
**16.09.87 Bulletin 87/38**

45 Mention de la délivrance du brevet:  
**01.08.90 Bulletin 90/31**

14 Etats contractants désignés:  
**BE DE FR GB IT NL**

56 Documents cités:  
**EP-A-0 123 827**  
**DE-A-3 321 281**  
**FR-A-2 381 376**

73 Titulaire: **BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE**  
**7 route de Drize**  
**CH-1227 Carouge/Genève (CH)**

72 Inventeur: **BELLMANN, Günter**  
**Chemin de la Dauphine**  
**CH-1291 Commugny (CH)**  
Inventeur: **NGUYEN, Van-Tao**  
**Copponex**  
**F-74350 Cruseilles (FR)**

74 Mandataire: **Dousse, Blasco et al**  
**7, route de Drize**  
**CH-1227 Carouge/Genève (CH)**

**EP 0 236 367 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

La présente invention a pour objet un procédé pour la préparation d'un polymère organique électroconducteur se présentant sous forme d'une poudre pouvant contenir des charges minérales ou organiques, cette poudre étant compactable sous pression et moulable en forme d'articles électroconducteurs. On obtient ce polymère par oxydation chimique d'un ou plusieurs hétéro-composés pentacycliques tels que le thiophène, le sélénophène, le furanne, le pyrrole, le thiazole, l'oxazole ou le pyrazole en présence d'un agent dopant.

L'obtention d'un polymère organique électroconducteur, pouvant contenir des charges minérales ou organiques sous forme d'une poudre moulable sous pression, par oxydation électrolytique ou chimique de composés hétérocycliques aromatiques a été récemment divulguée dans les documents EP—A—123.827 et 131.914 (BASF). Suivant ces documents, lorsqu'on effectue une oxydation chimique, on fait réagir en milieu aqueux (dans l'eau ou dans un solvant organique contenant de l'eau) un composé hétérocyclique choisi parmi le pyrrole et ses dérivés, le thiophène, le furanne, le thiazole avec, d'une part, un agent oxydant contenant de l'oxygène et, d'autre part, un sel conducteur tel que  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ,  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{KAsF}_6$ . Les poudres ainsi obtenues présentent une conductivité variant entre  $10^{-2}$  et  $50 \text{ S/cm}$  c'est-à-dire une résistivité de  $100-2 \times 10^{-2} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ .

Le document GB—A—2,133,022 décrit l'obtention de polymères électroconducteurs à coefficient de température négatif par traitement des diméthylpyrroles par des sels oxydants tels que le perchlorate ou le chlorure ferrique en milieu aqueux ou par le chlore gazeux en milieu acétonitrile. Les polymères ainsi obtenus présentent cependant une conductibilité peu élevées (résistivité supérieure à  $10 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ ).

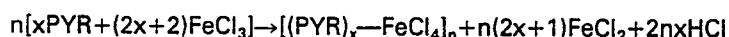
Par ailleurs, l'obtention de polymères électroconducteurs sous forme de films ou sous forme de produits d'imprégnation de matières poreuses a été également divulguée.

Ainsi, le document DE—A—33 21 281 mentionne l'imprégnation de matériaux isolants tels que fibres de cellulose, papiers, porcelaine ou résines epoxy par une solution aqueuse d'un sel d'un métal de degré d'oxydation variable, ce métal étant à un niveau d'oxydation élevée, notamment  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{La}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{CrO}_3$ , de préférence en présence d'un acide, puis l'addition sous forme gazeuse ou liquidé d'un composé pyrrolique en solution alcoolique ou dans un nitrile. La résistivité des produits obtenus n'est cependant pas inférieure à  $65 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$  (voir exemple 1).

Le document "Japanese Journal of Applied Physics" 23 (1984), 899—900, par K. Yoshino et al. décrit la formation, sur une plaque de verre, de films résultant de la polymérisation cationique oxydative d'hétérocycles tels que thiophène, furanne et pyrrole. Le procédé consiste à déposer sur la surface à revêtir un acide de Lewis tel que  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_5$  ou  $\text{RuCl}_3$  en solution dans le chloroforme ou le dioxanne et d'exposer la surface ainsi traitée aux composés hétérocycliques en phase gazeuse. Cette technique a fourni des films de faible conductivité ( $\sim 10^{-9} \text{ S/cm}$ , c'est-à-dire  $\rho = 10^9 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ ) mais qui, après dopage à l'iode, présentaient une conductivité relativement élevée ( $14 \text{ S/cm}$ , c'est-à-dire  $\rho = 1,4 \times 10^{-1} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ ).

Malgré les résultats intéressants divulgués dans l'état de la technique, il était désirable d'avoir à disposition une technique simplifiée pour préparer une poudre électroconductrice de propriétés encore améliorées et permettant de réaliser, par moulage sous une pression modérée et à une température peu élevée, des articles électroconducteurs. Cet objectif a été réalisé en partant de la découverte, surprenante, qu'on peut obtenir, suivant le procédé de la présente invention résumé à la revendication 1, des polymères électroconducteurs par polymérisation homogène d'hétérocycles aromatiques, par exemple dans un solvant organique anhydre, et en utilisant, à la fois comme oxydant et comme dopant, des acides de Lewis à capacité oxydante.

Comme tels, on peut citer les halogénures et autres sels et complexes d'acides minéraux et organiques de métaux présentant le caractère d'acides de Lewis dans un état d'oxydation de niveau supérieur et susceptible de passer, par réaction avec un hétérocycle aromatique, à un niveau d'oxydation inférieur par oxydation polymérisante dudit hétérocycle, et, simultanément, de former des anions de dopage du polymère ainsi obtenu. Comme tels acides de Lewis, on peut citer les corps suivants:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_5$ ,  $\text{AsCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{MnCl}_3$  et autres. On notera que des sels ne présentant que faiblement le caractère d'un acide de Lewis, tels, par exemple,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  peuvent également convenir. On peut illustrer le principe de la réaction suivant l'invention par le schéma suivant relatif à la réaction du pyrrole (PYR) avec le  $\text{FeCl}_3$ , étant entendu que des critères semblables sont applicables aux autres cas englobés par l'invention:



avec  $x$  étant compris entre 2 et 12.

Dans le cas schématisé ci-dessus, le polymère obtenu présente une charge+ pour  $x$  groupes pyrroles; la valeur de  $x$  étant comprise entre 2 et 12 et de préférence 3 et 10. Le facteur important, souligné par ce schéma, est cependant le fait que le sel ou l'acide de Lewis utilisé fonctionne à la fois comme agent de polymérisation par oxydation du pyrrole et comme agent de dopage ce qui permet de parvenir à des conductivités relativement élevées sans apport de dopant additionnel.

Comme solvants utilisables dans le présent procédé, on peut citer les solvants à fonction éther comme les éthers éthylique, propylique ou butylique, les "glymes", notamment le monoglyme (éthylène glycol

## EP 0 236 367 B1

diméthyl éther), le dioxanne, le THF, les esters comme l'acétate et le propionate d'éthyle, le nitrométhane, le nitrobenzène, les solvants chlorés comme le  $\text{CCl}_4$ , les chlorobenzène, le chlorure d'éthyle, le chlorure de méthyle, le chlorure d'éthylène ou de méthylène. Au point de vue pratique, la mise en oeuvre du procédé de l'invention est très simple. De préférence, on prépare, d'une part, une solution de l'acide de Lewis dans le solvant organique choisi et, d'autre part, une solution du pyrrole ou un autre hétérocycle dans ce solvant ou un autre solvant et on procède au mélange des deux solutions à température ordinaire ou avec refroidissement pour modérer la réaction lorsque celle-ci est vive. On peut aussi ajouter le composé hétérocyclique lorsqu'il est liquide non dilué par un solvant.

De manière générale on utilise de préférence des quantités relatives de réactifs en accord avec la stoechiométrie de la réaction; par exemple, dans la réaction schématisée plus haut, on obtiendra des rendements voisins de la théorie en utilisant 3 moles de  $\text{FeCl}_3$  par mole de pyrrole; cependant, il n'est nullement nécessaire d'observer strictement ces conditions et on obtiendra un polymère similaire (quoiqu'avec un rendement moindre) en utilisant, par exemple, 1 mole de  $\text{FeCl}_3$  par mole de pyrrole.

En général, on observe rapidement la précipitation du produit désiré, sous forme d'une masse pulvérulente un peut fibreuse. On peut récolter cette masse par filtration et essorage et la sécher par les moyens habituels. On compacte ensuite la masse sous une forme appropriée et la moule suivant la forme de l'objet désiré. Parmi de tels objets, on peut citer des composants utiles en électrotechnique, électrodes spéciales, commutateurs et composants de circuits.

Par ailleurs, on peut utiliser le présent polymère électroconducteur pour obtenir, en présence d'une charge pulvérulente minérale ou organique, une substance pulvérulente permettant de fabriquer, par les procédés habituels de compactage et moulage sous pression ou par frittage, des articles compacts électroactifs.

Par "électroactif" on se réfère à des matières électroconductrices susceptibles d'être soumises à des processus réversibles d'électro-oxydation-réduction faisant intervenir une variation du taux de charge électrique (dopage) sans participation de métaux ou d'ions métalliques. Comme exemple d'une telle matière connue, on peut citer le polyacétylène. Ce polymère est normalement un semi-conducteur mais, par dopage oxydant ou réducteur, on peut faire varier sa conductibilité d'un facteur de l'ordre de  $10^{12}$  (voir Chemical & Engineering News, 26 janvier 1981, pages 39—40). Un tel polymère peut être utilisé notamment pour la fabrication d'accumulateurs et piles plastiques (voir la Recherche, No. 126, Octobre 1981, vol. 12, pages 1132—1134; R. L. Eisenbaumer et al., Polymer Preprint 25/2, August 1984, pages 132—133; A. Pron et al., J. Chem. Soc. (Chem. Comm.) 1981, pages (783—784).

La poudre électroconductrices ainsi obtenue à partir du polymère électroconducteur de l'invention et d'une charge se prête à toutes les applications habituelles impliquant l'utilisation de poudres métalliques telles que peintures électroconductrices, articles électroconducteurs dans l'industrie électrique, électrodes dans l'industrie chimique.

On sait, en effet, que la fabrication de tels articles au moyen de poudres métalliques ou de noir de carbone se heurte à différents problèmes liés, notamment, au prix des poudres métalliques, à la nécessité d'incorporer des taux élevés de telles charges dans une matrice polymérique pour obtenir une conductibilité suffisante, au manque fréquent de compatibilité (mouillabilité) entre la charge et la matrice ce qui peut éventuellement conduire à une perte des propriétés mécaniques de celle-ci, à la difficulté de distribuer la charge de façon homogène dans la matrice et, finalement, à une éventuelle perte de conductibilité avec le temps pour des raisons de corrosion des particules métalliques.

Comme charge pulvérulente, on préfère utiliser le noir de carbone ou des particules minérales. La taille des particules de la charge est, de préférence, de 0,01 nm à 1  $\mu\text{m}$ , mieux, de 5 à 1000 nm.

Comme particules de noir de carbone, on peut utiliser les divers types de noir de carbone disponibles sur le marché et dont les dimensions sont de l'ordre de 0,001 à 1  $\mu\text{m}$  avec une surface spécifique de 1 mg à 100  $\text{mg}/\text{m}^2$ . De tels noirs de carbone sont décrits dans le document EP—A—98.338.

Comme particules minérales, on peut employer toutes les matières minérales en poudre fine telles que, par exemple, celles contenant de la silice, de l'alumine ou d'autres oxydes métalliques. De préférence, on utilise des particules submicroniques telles que la silice précipitée ou pyrogénique, de telles exigences dimensionnelles n'étant cependant pas critiques et pouvant être outrepassées si désiré. On trouvera une description de telles matières minérales dans le document EP—A—69.133. D'autres particules silicatées telles que le talc, la bentonite, la vollaonite, la montmorillonite, peuvent également convenir.

Pour fabriquer la présente poudre, on préfère effectuer la polymérisation du polymère électroconducteur en présence de la charge dispersée dans le milieu réactionnel.

La quantité en poids de polymère électroconducteur par rapport à la substance particulaire dans la présente poudre est, de préférence, comprise entre environ 10 et 100% suivant les propriétés désirées. L'épaisseur de la couche de polymère qui se dépose sur les particules au cours de la polymérisation peut être de l'ordre de quelques Angströms à plusieurs micromètre. La résistivité de la poudre (mesurée sur un article obtenu par pressage) varie en général entre 10000 et  $10^{-2}$  Ohm . cm suivant le taux de fixation du polymère électroconducteur, et suivant la méthode de préparation.

Pour obtenir la présente substance pulvérulente, on peut procéder de diverses manières incluant la mise en présence simultanée de la charge particulaire, du réactif de polymérisation et du monomère à polymériser, ou l'imprégnation de la charge par ledit réactif et, ultérieurement, la mise en présence de la charge ainsi traitée avec ledit monomère en phase liquide (solution) ou vapeur. Dans le cas de  $\text{SiO}_2$  ou du

## EP 0 236 367 B1

noir de carbone à revêtir de polypyrrole, on procède, par exemple, en solution organique en utilisant un des réactifs précités jouant simultanément le rôle de catalyseur de polymérisation et de dopant, notamment  $\text{FeCl}_3$ . Une fois la charge revêtue d'une couche de polymère électroconducteur, on l'isole et la stocke jusqu'à son utilisation.

5 Pour fabriquer, par moulage et compactage, des articles tels que ceux évoqués plus haut, on soumet la présente poudre, dans un moule, à une pression suffisante pour promouvoir l'adhésion entre-elles des particules électroconductrices, cette opération pouvant avoir lieu, suivant les cas, en présence ou en l'absence d'un liant habituel.

10 Dans le cas de l'incorporation de la charge conductrice dans une matrice plastique, on peut disperser cette charge dans une solution d'un polymère ou dans un monomère liquide et procéder, ensuite, à la polymérisation de ce monomère. On notera qu'un des avantages marquants de la présente poudre est son excellente compatibilité (bonne mouillabilité) avec la plupart des polymères organiques ce qui la distingue nettement des poudres électroconductrices de l'état de la technique.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

15

### Exemple 1

On dissout 24,33 g de  $\text{FeCl}_3$  anhydre (0,15 mole) dans 150 ml d'éther absolu. On introduit dans cette solution goutte à goutte et en agitant 3,354 g de pyrrole (0,05 mole). La réaction est exothermique et un précipité noir se forme immédiatement. Après la fin de l'introduction, on agite encore pendant 1 heure à 20 température ambiante et on sépare le précipité par filtration. Le précipité est ensuite lavé successivement à l'éthanol et à l'éther jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores. On sèche sous vide dans un dessiccateur en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . On obtient 3,45 g de poudre noire conductrice.

L'analyse élémentaire fournit les valeurs suivantes: C: 53,4%, H: 3,40%, N: 15,4%, Cl: 15,2%, ce qui correspond à la composition suivante  $\text{C}_{4,045}\text{H}_{3,066}\text{N}_1\text{Cl}_{0,39}$ . En admettant que l'anion de dopage soit  $\text{FeCl}_4$ , on arrive à la formule brute suivante:  $-(\text{PYRROLE})_{10,2}\text{FeCl}_4)_n$  soit environ 1 groupe  $\text{FeCl}_4$  pour 10 cycles pyrrole.

La conductivité électrique volumique mesurée sur une pastille obtenue par compactage sous une pression de 15 t/cm<sup>2</sup> est de 28  $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , c'est-à-dire  $3,5 \times 10^{-2}$   $\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ .

### 30 Exemple 2

On procède comme dans l'exemple 1 mais en diminuant la quantité de chlorure ferrique à 0,1 mole soit 16,22 g (rapport molaire  $\text{FeCl}_3/\text{pyrrole}$  2:1 au lieu de 3:1 dans l'exemple précédent). On obtient dans ce cas 2,53 g de poudre dont la conductivité volumique, après compactage, est de 24  $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ( $\rho = 4 \times 10^{-2}$   $\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ ).

35

### Exemple 3: Exemple comparatif en milieu aqueux

Pour mettre en évidence les avantages de l'invention sur l'art antérieur, on a effectué l'essai suivant:

40 On dissout 40,55 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,15 mole) dans 200 ml d'eau et on introduit goutte à goutte 3,354 g de pyrrole (0,05 mole). Il se produit une coloration noire immédiate et un précipité fibreux se dépose. Après la fin de l'introduction, on agite encore pendant 1 heure à température ambiante puis on sépare le précipité volumineux par filtration. Le précipité est ensuite lavé successivement à l'eau, à l'éthanol et à l'éther jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores. On sèche sous vide dans un dessiccateur en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . On obtient 4,11 g d'un précipité fibreux très léger.

45 La conductivité électrique volumique, mesurée sur une pastille obtenue par compactage sous une pression de 15 t/cm<sup>2</sup> est de 2.10  $\text{hm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , soit inférieure d'un facteur 10 à l'échantillon obtenu en milieu anhydre (exemple 1).

L'analyse élémentaire fournit les valeurs suivantes:

50 C: 53,6%; H: 3,2%; N: 15,3%. Ces chiffres étant pratiquement les mêmes que ceux de l'analyse du produit de l'exemple 1, il n'est pas possible, sur ce plan analytique, d'expliquer la raison pour laquelle le polymère préparé en milieu anhydre est environ 10 fois plus conducteur que le polymère obtenu en milieu aqueux.

### Exemple 4: Exemple comparatif en milieu aqueux

55 On procède comme dans l'exemple 3 mais en diminuant la quantité de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à 0,1 mole soit 27,03 g (rapport molaire  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{pyrrole}$  2:1). On obtient dans ce cas 3,188 g de précipité fibreux très léger dont la conductivité volumique après compactage est de  $\sigma = 1,1$   $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  soit environ 20 fois plus faible que dans l'essai correspondant en milieu anhydre (exemple 2). Cet essai confirme donc les observations précitées.

60

### Exemple 5

65 On procède comme dans l'exemple 1 mais en utilisant 22,43 g (0,075 mole) de  $\text{SbCl}_5$  dans 150 ml de  $\text{CCl}_4$ . Le précipité est lavé avec le  $\text{CCl}_4$  et séché sous vide. On obtient 10,8 g de poudre dont la conductivité volumique après compactage est de  $3,6 \cdot 10^{-3}$   $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

## EP 0 236 367 B1

### Exemple 6

On procède comme dans l'exemple 1 mais en utilisant 16,25 g (0,075 mole) de  $\text{SbF}_5$  dans 150 ml de  $\text{CCl}_4$ . Le précipité est lavé avec  $\text{CCl}_4$  et séché sous vide. On obtient 12,6 g de poudre dont la conductivité volumique après compactage est de  $0,28 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

5

### Exemple 7

On procède comme dans l'exemple 1 mais en utilisant 20,17 g (0,15 mole) de  $\text{CuCl}_2$  anhydre dans 150 ml de MeOH. Le précipité est lavé au MeOH et séché sous vide. On obtient 1,25 g de poudre dont la conductivité volumique après compactage est de  $5,47 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . En effectuant l'essai dans 150 ml d'eau avec 0,15 mole de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (25,57 g), on obtient un rendement similaire (conductivité  $\sigma=2,79 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

10

### Exemple 8

On a dispersé 4 heures à reflux sous agitation un mélange de 3,35 g de noir de carbone Elftex 5, 1 g de peroxyde de lauroyle, 100 g de billes de verre de 2 mm et 150 ml d'acétate de butyle.

15

Après refroidissement, on a traité la dispersion de noir de carbone ainsi obtenue par 16,22 g de  $\text{FeCl}_3$  anhydre, puis par 3,35 g de pyrrole. Après quelques heures d'agitation, on a séparé la dispersion par filtration, on l'a lavée et séchée; rendement 5,12 g. La conductivité volumique de la poudre noire ainsi obtenue était de 13,27 Siemens/cm.

20

### Exemple 9

On a dispersé au Rotavapor 9,21 de  $\text{SiO}_2$ , Aerosil A-380 (obtenus par séchage de 10 g de  $\text{SiO}_2$  à  $150^\circ\text{C}$  pendant 3 h) et 200 ml d'un solvant étherméthanol (95:5). On a ensuite ajouté une solution de 1 g de  $\text{FeCl}_3$  anhydre dans 4 ml du solvant ci-dessus et on a agité pendant 15 minutes à température ambiante; puis on a évaporé le solvant sous 79993 Pa (600 Torr) à  $50^\circ\text{C}$  pendant 2,5 h. Après une nuit de repos sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans un dessiccateur, on a obtenu 10,53 g d'une poudre jaune. On a agité 2 g de cette poudre imprégnée de  $\text{FeCl}_3$  avec 11,6 g de pyrrole à température ambiante pendant 4,5 h puis on a ajouté 20 ml d'éther pour faciliter l'agitation pendant encore 45 mn. On a ainsi obtenu après essorage, lavage à l'éther et séchage, 2,52 g de solide, ce qui correspond à une augmentation du poids, due au dépôt de polypyrrole, de 25%. La conductivité de la poudre noire ainsi obtenue était de  $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ .

25

30

### Exemple 10

On a placé côte-à-côte dans un dessiccateur 1,957 g de  $\text{SiO}_2$  imprégné de  $\text{FeCl}_3$  dans les conditions de l'exemple 9 et 10 g de pyrrole, chacun dans un récipient indépendant ouvert. On a abaissé la pression dans le dessiccateur à 79993 Pa (600 Torr) et, après 72 heures, on a constaté que l'augmentation de poids, due au dépôt de polypyrrole en phase vapeur était de 0,3494 g, soit 17,7%. La conductivité de la poudre noire ainsi obtenue était de  $0,45 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ .

35

### Exemple 11

On a dispersé au Rotavapor 10 g de  $\text{SiO}_2$ , Aérosil A-380, préalablement séchée à  $150^\circ\text{C}$  pendant 3 h, dans 200 ml d'un mélange éther-méthanol (95:5). Puis on a ajouté une solution de 10 g de  $\text{FeCl}_3$  anhydre dans 30 ml d'éther et, après quelques minutes, on a éliminé le solvant sous une pression de 79993 Pa (600 Torr) à  $50^\circ\text{C}$ . On a ainsi obtenu 19,33 g d'une poudre jaune, poids mesuré après broyage et séchage à  $100^\circ\text{C}$ . On a ensuite traité 2,0109 g de cette poudre avec du pyrrole en phase vapeur sous une pression de 600 Torr dans un dessiccateur comme décrit à l'exemple 5 et on a mesuré, à intervalles, sa conductivité en fonction du temps, c'est-à-dire du poids de polypyrrole déposé peu à peu (cette valeur est exprimée en tant que % d'augmentation du poids initial).

40

45

50

55

60

augmentation de poids	conductivité
44,4%	0,45 S/cm
49,9%	0,76 S/cm
57,2%	0,84 S/cm
87,8%	0,63 S/cm

### Exemples 12—16

On a procédé comme dans l'exemple 11 mais en utilisant 10 g de silices de types divers et en faisant

65

## EP 0 236 367 B1

varier, d'une part, la quantité de FeCl<sub>3</sub> adsorbée sur la silice et, d'autre part, le temps de contact en phase vapeur avec le pyrrole.

5	Exemple No.	Silice	FeCl <sub>3</sub>	durée	ΔP	conductivité
	12	A-380	5 g	648 h	84,3%	0,36 S/cm
	13	A-200	2 g	432 h	67,1%	0,02 S/cm
10	14	A-200	5 g	432 h	63,3%	0,11 S/cm
	15	A-130	2 g	432 h	70,6%	0,08 S/cm
15	16	A-130	5 g	432 h	52,6%	0,35 S/cm

### Exemples 17—21

20 On a procédé comme dans l'exemple 11, mais avec 10 g de charges diverses (l'oxyde d'aluminium et le rutile sont des produits Degussa), des quantités variables de FeCl<sub>3</sub> et des temps de contact différents

ΔP=augmentation de poids que au dépôt de polypyrrole

25	Exemple No.	Charge	FeCl <sub>3</sub>	durée	ΔP	conductivité
	17	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 g	288 h	110,5%	0,50 S/cm
	18	"	5 g	288 h	102,2%	1,1 S/cm
30	19	"	10 g	648 h	25,5%	0,55 S/cm
	20	TiO <sub>2</sub>	10 g	648 h	14,4%	0,11 S/cm
35	21	CB Elflex 5	10 g	648 h	29,3%	2,1 S/cm

### Revendications

40 1. Procédé de préparation d'un polymère électriquement conducteur sous forme d'une poudre compactable et moulable sous pression, obtenu par oxydation chimique d'hétérocycles aromatiques en présence d'un acide de Lewis, caractérisé par le fait qu'on opère en milieu anhydre, qu'on utilise comme acide de Lewis un sel ou complexe d'un métal polyvalent à un degré d'oxydation supérieur et passant à un degré d'oxydation inférieur lors de la réaction et qu'on travaille sans apport de dopant ou d'oxydant additionnel.

45 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise, comme milieu, un ou plusieurs solvants choisis parmi l'éther, le dioxanne, le monoglyme (éthylène glycol diméthyl ether), le THF, l'acétate d'éthyle, le nitrométhane, le nitrobenzène, le CCl<sub>4</sub>, le chlorure d'éthyle, le chlorure de méthyle.

50 3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise comme acide de Lewis au moins l'un des corps suivants: FeCl<sub>3</sub>, FeBr<sub>3</sub>, AsCl<sub>5</sub>, SbCl<sub>5</sub>, CuCl<sub>2</sub>, BiCl<sub>5</sub>, SbF<sub>5</sub>.

55 4. Procédé pour convertir le polymère électroconducteur obtenu suivant la revendication 1, en une substance pulvérulente électroconductrice se prêtant à la fabrication, par compactage et moulage, d'articles électroactifs caractérisé par le fait qu'on ajoute au polymère des particules minérales ou de noir de carbone.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé par le fait que le polymère électroconducteur est choisi parmi le polypyrrole, le polythiophène et le polyfuranne.

6. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé par le fait que le rapport en poids du polymère électroconducteur à celui des particules est de 0,1 à 10.

60 7. Procédé suivant la revendication 4, caractérisée par le fait que la conductivité de la substance après compactage est de 10<sup>-4</sup> à 100 S/cm (ρ=10<sup>+4</sup> à 10<sup>-2</sup> Ohm . cm).

8. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé par le fait que les particules de la substance varient entre 5 nm et 1000 nm.

65 9. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé par le fait qu'on met une charge de noir de carbone ou une charge minérale en présence, d'une part, de réactifs de polymérisation et de dopage de monomères

## EP 0 236 367 B1

hétérocycliques, et, d'autre part, un ou plusieurs de ces monomères, ce dernier se polymérisant alors, sous forme de polymère électroconducteur, à la surface des particules de ladite charge.

10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé par le fait qu'on imprègne d'abord la charge minérale de  $\text{FeCl}_3$ , ce réactif jouant le rôle d'agent de polymérisation et de dopage, puis qu'on met la charge minérale ainsi imprégnée en présence du monomère.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé par le fait qu'on opère en milieu liquide anhydre ou en phase gazeuse.

12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé par le fait qu'on met la charge imprégnée de  $\text{FeCl}_3$  en présence de vapeurs de pyrrole à pression subatmosphérique.

13. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé par le fait qu'on travaille à température ambiante.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitfähigen Polymeren in Form eines unter Druck verdichtbaren und verformbaren Pulvers, das durch chemische Oxidation von aromatischen heterocyclischen Verbindungen in Gegenwart einer Lewissäure erhalten ist, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem wasserfreien Reaktionsmedium arbeitet, daß man als Lewissäure ein Salz oder einen Komplex eines mehrwertigen Metalls bei einem höheren Oxidationsgrad verwendet, der während der Reaktion in einen niedrigeren Oxidationsgrad übergeht, und daß man ohne Eintrag eines zusätzlichen Dotierstoffes oder Oxidationsmittels arbeitet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reaktionsmedium ein oder mehrere Lösungsmittel verwendet, die aus der Gruppe Ether, Dioxan, Monoglyme (Ethylenglykoldimethylether), THF, Ethylacetat, Nitromethan, Nitrobenzol,  $\text{CCl}_4$ , Ethylchlorid und Methylchlorid ausgewählt sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lewissäure mindestens eine der folgenden Verbindungen verwendet:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{AsCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ .

4. Verfahren zum Umwandeln des gemäß Patentanspruch 1 erhaltenen elektrisch leitfähigen Polymeren in eine elektrisch leitende pulverförmige Substanz, die sich durch Verdichten und Verformen zur Herstellung von elektroaktiven Erzeugnissen eignet, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Polymeren Mineralteilchen oder Ruß zusetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrisch leitfähige Polymere aus der Gruppe der Polypyrrole, der Polythiophene und der Polyfurane ausgewählt ist.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis des elektrisch leitfähigen Polymeren zu den Teilchen 0,1 bis 10 beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Leitfähigkeit der Substanz nach der Verdichtung  $10^{-4}$  bis 100 S/cm ( $\rho = 10^{+4}$  bis  $10^{-2}$  Ohm . cm) beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen der Substanz zwischen 5 nm und 1000 nm schwanken.

9. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Eintrag der Ruß- oder Mineralstoffe einerseits der Gegenwart der Reaktionsteilnehmer der Polymerisation und der Dotierung der monomeren heterocyclischen Verbindungen aussetzt und andererseits eines oder mehrerer dieser Monomeren, welche letztere dann unter Bildung des elektrisch leitfähigen Polymeren polymerisieren, auf die Oberfläche der Teilchen des genannten Eintrags gibt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst den  $\text{FeCl}_3$ -Mineraleintrag trinkt, wobei dieser Reaktionsteilnehmer die Rolle des Polymerisationsmittels und des Dotierstoffes spielt, wonach man den so getränkten Mineraleintrag der Gegenwart des Monomeren aussetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer wasserfreien Reaktionsflüssigkeit oder in der Gasphase arbeitet.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man den getränkten  $\text{FeCl}_3$ -Eintrag der Gegenwart von Pyrroldampf bei unteratmosphärischem Druck aussetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Umgebungstemperatur arbeitet.

### Claims

1. A method for the preparation of an electroconductive polymer in the form of a powder to be compacted and moulded under pressure, obtained by a chemical oxidation of aromatic heterocycles in the presence of a Lewis acid, characterized in that one operates in anhydrous medium, one uses as a Lewis acid a salt or a complex of a polyvalent metal in a higher state of oxidation and capable of going to a lower oxidation state during the reaction, and one operates without adding further dopant or oxidant.

2. Method according to claim 1, characterized in that one uses, as the medium, one or more solvents selected from ether, dioxane, monoglyme (ethylene-glycol dimethyl ether), THF, ethyl acetate, nitromethane, nitrobenzene,  $\text{CCl}_4$ , ethyl chloride, methylchloride.

## EP 0 236 367 B1

3. Method according to claim 1, characterized in using, as a Lewis acid, at least one of the following substances:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{AsCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ .

4. A method for converting the electroconductive polymer obtained according to claim 1, into an electroconductive powdery substance appropriate for the manufacture, by compacting and moulding, of electroactive articles, characterized in that mineral particles or carbon black particles are added to the polymer.

5. Method according to claim 4, characterized in that the electroconductive polymer is selected from polypyrrole, polythiophene and polyfurane.

6. Method according to claim 4, characterized in that the ratio by weight of the electroconductive polymer to that of the particles is 0.1 to 10.

7. Method according to claim 4, characterized in that the conductivity of the substance after being compacted is  $10^{-4}$  to 100 S/cm ( $\rho=10^4$  to  $10^{-2}$   $\Omega \cdot \text{cm}$ ).

8. Method according to claim 4, characterized in that the size of the particles of the substance vary from 5 nm to 1000 nm.

9. Method according to claim 4, characterized in that one puts an amount of carbon black filler or an amount of a mineral filler in the presence, on one hand, of reagents for the polymerization and doping of heterocyclic monomers and, on the other hand, of one or more of these monomers, the latter undergoing polymerization thereafter, in the form of an electroconductive polymer, at the surface of the particles of said filler.

10. Method according to claim 9, characterized in that one impregnates first the mineral filler with  $\text{FeCl}_3$ , this reactant acting as a dopant and as a polymerization reagent, then one puts the impregnated mineral filler in the presence of the monomer.

11. Method according to claim 10, characterized in that one operates in an anhydrous medium or in the gas phase.

12. Method according to claim 11, characterized in that one puts the  $\text{FeCl}_3$  impregnated filler in the presence of pyrrole vapors under subatmospheric pressure.

13. Method according to claim 11, characterized in operating at room temperature.

30

35

40

45

50

55

60

65