

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/063417 A2

(43) Date de la publication internationale
7 mai 2015 (07.05.2015)

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 4/00 (2006.01)

NOU, Georges; 158, chemin Coquillat, F-33850 Leognan (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/052751

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

(22) Date de dépôt international :
29 octobre 2014 (29.10.2014)

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

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
13.60685 31 octobre 2013 (31.10.2013) FR

(71) Déposants : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, Rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 14 (FR). UNIVERSITE DE BORDEAUX [FR/FR]; 35, Place Pey Berland, F-33000 Bordeaux (FR). INSTITUT POLYTECHNIQUE DE BORDEAUX [FR/FR]; 1, Avenue du Docteur Albert Schweitzer, F-33402 Talence Cedex (FR).

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

(72) Inventeurs : NAVARRO, Christophe; 15 allée de Ségure, F-64100 Bayonne (FR). SMAAL, Wiljan; Résidence Prince de Guyenne, Bat. A, Appt 46 -, 91, rue Roustaing, F-33400 Talence (FR). MUMTAZ, Muhammad; Résidence Les Jardins des Chartrons, Appt. D201, Bat. D -, 108 bis Cours Saint Louis, F-33300 Bordeaux (FR). CLOU-TET, Eric; 26, chemin de Cocetey, F-33880 Saint Caprais De Bordeaux (FR). BROCHON, Cyril; 484 Avenue de Verdun, Appt 85, F-33700 Merignac (FR). HADZIOAN-

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)

(54) Title : STABLE COMPOSITIONS COMPRISING CARBON NANOTUBES AND POLYMER ELECTROLYTES

(54) Titre : COMPOSITIONS STABLES DE NANOTUBES DE CARBONE - POLYMERES ELECTROLYTES

(57) Abstract : The invention relates to stable compositions comprising carbon nanotubes and polymer electrolytes, said polymer electrolytes being characterised by the presence of phosphonyl imide or sulphonyl imide or even phosphoric acid functions. The invention also relates to the production of transparent electrodes comprising said compositions of carbon nanotubes and polymer electrolytes.

(57) Abrégé : L'invention concerne des compositions stables de nanotubes de carbone et de polymères électrolytes, ces polymères électrolytes étant caractérisés par la présence de fonctions phosphonyle imide ou sulfonyle imide ou encore acide phosphorique. L'invention concerne également la fabrication d'électrodes transparentes comprenant ces compositions de nanotubes de carbone et de polymères électrolytes.



WO 2015/063417 A2

Compositions stables de nanotubes de carbone - polymères
électrolytes

L'invention concerne des compositions stables de nanotubes
5 de carbone et de polymères électrolytes, ces polymères
électrolytes étant caractérisés par la présence de
fonctions phosphonyle imide ou sulfonyle imide ou encore
acide phosphorique. L'invention concerne également la
fabrication d'électrodes transparentes comprenant ces
10 compositions de nanotubes de carbone et de polymères
électrolytes.

Les nanotubes de carbones (NTC) sont des matériaux très
prometteurs dans des domaines aussi variés que les
15 matériaux haute performance que l'électronique. Ils
existent sous forme de nanotubes mono-paroi et multi-paroi.
Malheureusement ils peuvent difficilement être utilisés
seuls car ils se présentent sous forme d'agrégats, qui
notamment ne permettent pas une transmission lumineuse
20 lorsque par exemple on les dépose sur un support. Pourtant
compte tenu de la taille des fibrilles de nanotubes et de
leur conductivité intrinsèque, ils sont de bons candidats
pour fabriquer des électrodes transparentes.

25 Les polymères électrolytes ont largement été utilisés dans
des applications aussi variées que les batteries lithium
comme conducteurs ioniques (K. Murata, S. Izuchi, Y.
Yoshihisa, *Electrochimica Acta* 2000, 45, 1501), pour
fabriquer des transistors organiques (A. Malti, M. Berggren,
30 X. Crispin, *Appl. Phys. Lett.* 2012, 100, 183-302.),
stabiliser des particules de magnétites (P. L. Golas, S.
Louie, G. V. Lowry, K. Matyjaszewski, R. D. Tilton,
Langmuir 2010, 26, 16890-16900), ou encore comme dopant et

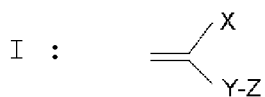
stabilisants pour la synthèse de polymères conducteurs (Louwet, F.; Groenendaal, L.; Dhaen, J.; Manca, J.; Luppen, J. V.; Verdonck, E.; Leenders, L. Synth Met. 2003, 135-136, 115.).

5

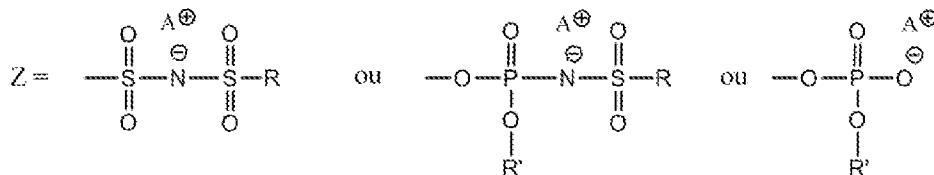
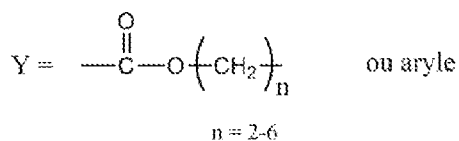
La demanderesse à maintenant découvert que certaines combinaisons de monomères ioniques comprenant des fonctions phosphonyle imide ou sulfonyle imide ou encore acide phosphorique, sous forme d'homopolymères, de copolymères à bloc ou non, permettent une bonne dispersion des NTC dans des solutions aqueuses et que les films obtenus à l'aide de ces dispersion, une fois l'eau évaporée autorisent un très bon compromis transmission-conductivité.

15 Résumé de l'invention :

L'invention concerne une composition comprenant des nanotubes de carbone et un (co)-polymère électrolyte, ce (co)-polymère électrolyte comprenant des monomères répondants à la formule I.



X = H, CH₃



R = alkyle ou F, CF₃, $\left(\text{CF}_2 \right)_n \text{F}$ A = H, Li, K, N(R')₄ R' = alkyle, aryle

Description détaillée :

Les nanotubes de carbone utilisés dans l'invention peuvent
5 être mono, bi ou multiparoi.

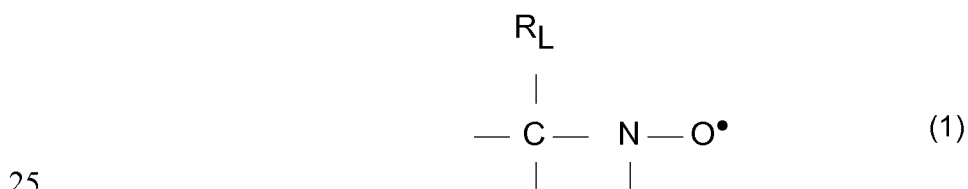
Les (co) polymères électrolytes utilisés dans l'invention
comprennent des entités répondant à la formule (I). Ce sont
des homopolymères d'une entité répondant à la formule (I),
10 des copolymères comprenant au moins une entité répondant à
la formule (I) ou encore des copolymères à blocs dont au
moins un des blocs comprend une ou plusieurs entités
répondant à la formule (I).

15 Lorsque les polymères électrolytes sont des copolymères
comprenant au moins une entité répondant à la formule (I)
la proportion des entités répondant à la formule I
représente plus de 50 % massique en poids du copolymère, de
préférence plus de 80 % en poids, et de façon encore
20 préférée plus de 90 % en poids. Les entités monomériques
restantes étant constituées de tout type possible de
monomères pouvant polymériser de façon radicalaire.

Lorsque les polymères électrolytes sont des copolymères à blocs, il peut s'agir de copolymères di-blocs, triblocs, ou encore multiblocs, à condition qu'au moins un des blocs comprend une ou plusieurs entités répondant à la formule
 5 (I), les autres blocs comprenant des monomères pouvant être choisis parmi les (meth)acrylates, typiquement l'acide acrylique ou méthacrylique, l'acrylamide, le méthacrylamide, le styrène, la N-vinyle-pyrrolidone, la 4-vinyle-pyrridine et plus précisément le méthacrylate de
 10 méthyle, l'acide méthacrylique et le styrène .

Toute chimie permettant la polymérisation radicalaire peut être utilisée qu'elle soit contrôlée ou non. De préférence on utilise la polymérisation radicalaire contrôlée par les
 15 nitroxydes ou la RAFT (radical addition fragmentation transfert) et de façon encore préférée la RAFT.

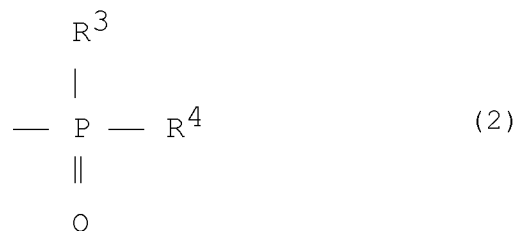
Ainsi, Selon un premier aspect de l'invention, la polymérisation radicalaire contrôlée se fait à partir des
 20 alcoxyamines dérivées du radical libre stable (1).



Dans laquelle le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 15,0342 g/mole. Le radical R_L peut être un atome d'halogène tel que le chlore, le brome ou l'iode, un
 30 groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé tel qu'un radical alkyle ou phényle, ou un groupement ester -COOR ou un groupement alcoyle -OR, ou un groupement phosphonate -PO(OR)₂, dès lors qu'il présente

une masse molaire supérieure à 15,0342. Le radical R_L , monovalent, est dit en position β par rapport à l'atome d'azote du radical nitroxyde. Les valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote dans la formule (1) peuvent être liées à des radicaux divers tels qu'un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné comme un radical alkyle, aryle ou aryle-alkyle, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone. Il n'est pas exclu que l'atome de carbone et l'atome d'azote dans la formule (1) soient reliés entre eux par l'intermédiaire d'un radical bivalent, de façon à former un cycle. De préférence cependant, les valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote de la formule (1) sont liées à des radicaux monovalents. De préférence, le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 30 g/mole. Le radical R_L peut par exemple avoir une masse molaire comprise entre 40 et 450 g/mole. A titre d'exemple, le radical R_L peut être un radical comprenant un groupement phosphoryle, ledit radical R_L pouvant être représenté par la formule :

20



25

dans laquelle R^3 et R^4 , pouvant être identiques ou différents, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxyde, aryloxyde, aryle, aralkyloxyde, perfluoroalkyle, aralkyle, et peuvent comprendre de 1 à 20 atomes de carbone. R^3 et/ou R^4 peuvent également être un atome d'halogène comme un atome de chlore ou de brome ou de fluor ou d'iode. Le radical R_L peut également comprendre au

30

moins un cycle aromatique comme pour le radical phényle ou le radical naphthyle, ce dernier pouvant être substitué, par exemple par un radical alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

5

Plus particulièrement les alcoxyamines dérivées des radicaux stables suivants sont préférées :

- N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
- 10 - N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- 15 - N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthylphosphono-1-20 méthyl éthyl nitroxyde,
- 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy,
- 2,4,6-tri-tert-butylphenoxy.

25 Les alcoxyamines utilisées en polymérisation radicalaire contrôlée doivent permettre un bon contrôle de l'enchaînement des monomères. Ainsi elles ne permettent pas toutes un bon contrôle de certains monomères. Par exemple les alcoxyamines dérivées du TEMPO ne permettent de
30 contrôler qu'un nombre limité de monomères, il en va de même pour les alcoxyamines dérivées du 2,2,5-tri-méthyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxyde (TIPNO). En revanche d'autres alcoxyamines dérivées des nitroxydes répondant à la formule (1), particulièrement celles dérivées des
35 nitroxydes répondant à la formule (2) et encore plus

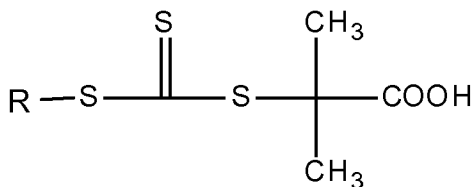
particulièrement celles dérivées du N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde permettent d'élargir à un grand nombre de monomère la polymérisation radicalaire contrôlée de ces monomères.

5 En outre la température d'ouverture des alcoxyamines influe également sur le facteur économique. L'utilisation de basses températures sera préférée pour minimiser les difficultés industrielles. On préférera donc les alcoxyamines dérivées des nitroxydes répondant à la formule
10 (1), particulièrement celles dérivées des nitroxydes répondant à la formule (2) et encore plus particulièrement celles dérivées du N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde à celles dérivées du TEMPO ou 2,2,5-tri-méthyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxyde (TIPNO).

15

Selon un deuxième aspect de l'invention qui est le mode préféré, la polymérisation radicalaire contrôlée est effectuée par RAFT, et plus particulièrement à l'aide de l'agent RAFT répondant à la formule 2 suivante :

20 2 :



Où R représente un groupement Alkyle comportant 1 à 22 atomes de carbone, et de préférence 10 à 18 atomes de carbone.

25

La synthèse de copolymères à blocs peut se faire en préparant d'abord le bloc poly-électrolyte macro-amorceur puis dans un deuxième temps les monomères du second bloc peuvent être polymérisés, accompagné éventuellement
30 d'autres étapes de synthèse d'autres blocs prenant en

compte d'autres monomères. On peut aussi préparer un bloc macro-initiateur par toute autre chimie (anionique, cationique, ouverture de cycle, polycondensation) incluant une ou deux terminaisons permettant l'amorçage ultérieur
5 des monomères comprenant les entités (I).

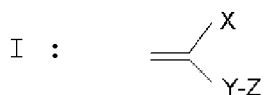
On peut ainsi obtenir de nombreuses combinaisons telles que par exemple dans le cas de copolymères di-blocs, des di-blocs hydrophile- hydrophile, hydrophile-hydrophobe, anionique-neutre, anionique-anionique, anionique-cationique,
10 cationique-neutres.

Ces polymères électrolytes sont utilement utilisés pour disperser des nanotubes de carbone mono ou multiparois dans des proportions massiques polymères électrolytes-NTC
15 variant de 1:10 à 10:1 et de préférence de 1:10 à 1:1. Les dispersions aqueuses de ces compositions sont stables. Elles peuvent être mise en forme en film fins par des techniques telles que le « spray coating », ou encore le « roll to roll » pour des grandes surfaces. Les films issus
20 de ces préparations présentent une bonne conductivité électrique, une bonne transmission optique, une bonne stabilité thermique ainsi que de bonnes propriétés mécaniques. Ils peuvent avantageusement remplacer l'oxyde de titane et d'indium (ITO) en tant qu'électrode
25 transparente dans les domaines de l'opto électronique et plus particulièrement les OLED (organic light emitting diodes) ou encore les cellule organiques photovoltaïques.

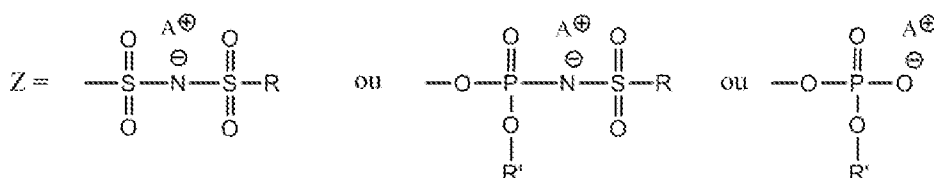
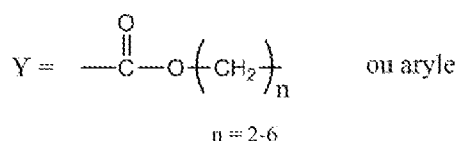
Ces polymères électrolytes peuvent aussi être utilisés
30 seuls, c'est-à-dire sans NTC, dans la fabrication de membranes utiles pour les piles à combustible, comme conducteurs ioniques ou encore stabilisants de particules autres que les NTC.

Revendications

1 Composition comprenant des nanotubes de carbone et un
 (co)-polymère électrolyte, ce (co)-polymère électrolyte
 5 comprenant des monomères répondants à la formule I.



X = H, CH₃



R = alkyle ou F, CF₃, $\left(\text{CF}_2 \right)_n \text{F}$ A = H, Li, K, N(R')₄ R' = alkyle, aryle

10

2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle le
 (co) copolymère est un homopolymère

15 3 Composition selon la revendication 1 dans laquelle le
 (co) copolymère est un copolymère statistique.

4 Composition selon la revendication 1 dans laquelle le
 (co) copolymère est un copolymère à blocs.

20

5 Composition selon la revendication 1 dans laquelle les
 nanotubes de carbone sont monoparoi.

6 Composition selon la revendication 1 dans laquelle les nanotubes de carbone sont multiparoï.

7 Composition selon la revendication 1 dans laquelle les
5 copolymères sont préparés par polymérisation radicalaire contrôlée.

8 Composition selon la revendication 7 dans laquelle les copolymères sont préparé par polymérisation radicalaire
10 contrôlée par les nitroxydes.

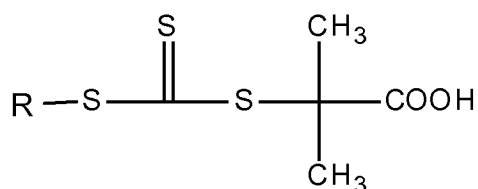
9 Composition selon la revendication 8 dans laquelle le nitroxyde est le N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde.

15

10 Composition selon la revendication 7 dans laquelle les copolymères sont préparés par polymérisation radicalaire contrôlée par RAFT.

20 11 Composition selon la revendication 10 dans laquelle l'agent RAFT répond à la formule la formule 2 suivante :

2 :



25 Ou R représente un groupement Alkyle comportant 1 à 22 atomes de carbones.

12 Electrode transparente conductrice obtenu à l'aide d'une composition selon une des revendications 1 à 11.

30

13 Utilisation de l'électrode transparente selon la
revendication 12 dans les domaines des OLED (organic light
emitting diodes) ou encore dans les cellules organiques
5 photovoltaïques.

10

15

20

25

30