

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 avril 2018 (19.04.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/069286 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H05B 3/04 (2006.01) *H05B 3/84* (2006.01)
H05B 3/14 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2017/075760

(22) Date de dépôt international :
10 octobre 2017 (10.10.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1659904 13 octobre 2016 (13.10.2016) FR

(71) Déposants : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
[FR/FR] ; 25 rue Leblanc Bâtiment Le Ponant D,
75015 PARIS (FR). UNIVERSITE GRENOBLE ALPES
[FR/FR] ; 621 avenue Centrale, 38400 SAINT MARTIN
D'HERES (FR).

(72) Inventeurs : CARELLA, Alexandre ; 7 rue Marguerite de
Valois, 64110 MAZERES-LEZONS (FR). GUEYE, Ma-
gatte ; 17, rue des Martyrs, 38000 GRENOBLE (FR).
SIMONATO, Jean-Pierre ; 43 rue Jean Prévost, 38360
SASSENAGE (FR).

(74) Mandataire : CABINET NONY ; 11 rue Saint-Georges,
75009 PARIS (FR).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: USE, AS A HEATING ELEMENT, OF A TRANSPARENT CONDUCTIVE POLYMERIC FILM COMPOSED OF THIOPHENIC OR SELENOPHENIC POLYMERS

(54) Titre : UTILISATION A TITRE D'ELEMENT CHAUFFANT D'UN FILM POLYMERIQUE CONDUCTEUR ET TRANSPARENT A BASE DE POLYMERES (THIO- OU SELENO-) PHENIQUES

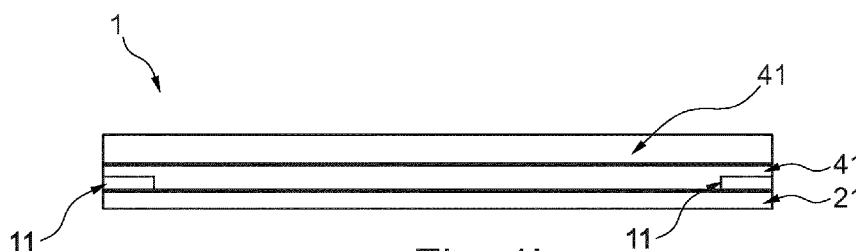


Fig. 1b

(57) Abstract: The present invention relates to the use, as a transparent heating element in transparent devices for heating by conduction, of a transparent and conductive polymeric film at least 70% by weight of which is composed of one or more poly(thio- or seleno-)phenic polymers in a form that is optionally combined with one or more counteranions, said film not containing a percolating network of appended electrically conductive materials, said device comprising at least one encapsulating layer present on the external surface of said transparent and conductive polymeric film. It also relates to a transparent device for heating by conduction, comprising such a transparent conductive polymeric film, and to a process for producing such a heating device.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à l'utilisation, à titre d'élément chauffant transparent dans des dispositifs transparents de chauffage par conduction, d'un film polymérique conducteur et transparent formé à au moins 70 % en poids d'un ou plusieurs polymère(s) poly(thio- ou sélénophénique(s) sous une forme combinée ou non avec un ou plusieurs contre-anion(s), ledit film ne comprenant pas de réseau percolant de matériaux électriquement conducteurs annexes, ledit dispositif comprenant au moins une couche d'encapsulation présente en surface externe dudit film polymérique conducteur et transparent. Elle concerne également un dispositif transparent de chauffage par conduction comprenant un tel film polymérique conducteur et transparent, ainsi qu'un procédé de préparation d'un tel dispositif chauffant.



(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), eurasién (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).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

**UTILISATION A TITRE D'ELEMENT CHAUFFANT D'UN FILM
POLYMERIQUE CONDUCTEUR ET TRANSPARENT A BASE DE
POLYMERES POLY (THIO- OU SELENO-) PHENIQUES**

La présente invention concerne l'utilisation d'un film polymérique conducteur
5 et transparent à base de polymères poly(thio- ou sélénio-)phéniques, à titre d'élément
chauffant pour des dispositifs de chauffage par effet Joule, pour lesquels est requise une
exigence de visibilité.

Les films chauffants conducteurs transparents suscitent un intérêt croissant
pour une large gamme d'applications, par exemple pour des dispositifs d'affichage, des
10 systèmes de désembuage ou de dégivrage automobiles, des vitrages chauffants, etc.

Actuellement, les techniques pour la fabrication de films chauffants
transparents sont basées sur l'utilisation de films d'oxydes conducteurs transparents
(TCOs) et plus particulièrement d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO).

Cependant, l'utilisation de ces matériaux présente un certain nombre
15 d'inconvénients, notamment au regard du coût élevé et fluctuant de l'indium et de la
grande fragilité mécanique de l'ITO. Egalement, les techniques de fabrication de ces films
sont complexes, nécessitant de procéder sous vide et limitées à des dépôts sur des surfaces
planes.

Les récentes avancées dans le domaine des nanotechnologies ont permis de
20 proposer des réseaux de nano-objets, notamment à base de nanomatériaux carbonés
(nanotubes de carbone (CNT), graphène), de nanofils métalliques, notamment d'argent ou
de cuivre, ou encore des réseaux hybrides de nanofils associés avec des nanotubes de
carbone, du graphène ou un polymère conducteur, permettant de combiner des propriétés
de conductivité électrique et de transparence (Gupta *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces,
25 2016, 8, 12559-12575).

Toutefois, ces matériaux ne donnent pas totalement satisfaction, notamment en
raison d'une conductivité insuffisante, d'un coût trop élevé, d'une mise en œuvre difficile
voire onéreuse, d'une transmittance dans le domaine du visible insuffisante et/ou d'une
résistance mécanique trop faible.

30 En fait, les propriétés conditionnant une bonne compatibilité d'un matériau
conducteur à un usage en tant que matériau chauffant sont une faible résistance surfacique
et une stabilité thermique élevée. Toutefois, dans le cadre de la présente invention, ces

deux propriétés doivent en outre être associées à une transmittance élevée dans le domaine visible et de bonnes propriétés mécaniques, compatibles notamment avec une certaine flexibilité ou déformabilité du matériau chauffant, notamment pour des applications dans des systèmes optiques tels que des visières de casque ou des masques de ski.

5 Il demeure donc un besoin d'éléments chauffants transparents aptes à répondre à l'ensemble de ces attentes.

La présente invention vise précisément à répondre à ce besoin.

Plus précisément, la présente invention concerne, selon un premier de ses aspects, l'utilisation à titre d'élément chauffant transparent, notamment dans des dispositifs
10 transparents de chauffage par conduction, d'un film polymérique conducteur et transparent formé à au moins 70 % en poids d'un ou plusieurs polymères poly(thio- ou séléno-)phéniques sous une forme combinée ou non avec un ou plusieurs contre-anions, ledit film ne comprenant pas de réseau percolant de matériaux électriquement conducteurs annexes.

15 Le film polymérique conducteur et transparent selon l'invention sera plus simplement désigné, dans la suite du texte, sous l'appellation « film chauffant transparent ».

Par « réseau percolant de matériaux électriquement conducteurs annexes », on entend désigner des matériaux électriquement conducteurs, tels que des nanofils, présents
20 sous la forme de réseau de façon à ce que le courant puisse percoler sur l'ensemble de la couche ainsi formée.

La présente invention concerne plus particulièrement l'utilisation à titre d'élément chauffant transparent, notamment dans des dispositifs transparents de chauffage par conduction, d'un film polymérique conducteur et transparent formé à au moins 70 %
25 en poids d'un ou plusieurs polymères poly(thio- ou séléno-)phéniques sous une forme combinée ou non avec un ou plusieurs contre-anions, ledit film étant exempt de matériaux électriquement conducteurs annexes.

Par « exempt de matériaux électriquement conducteurs annexes », on entend signifier que le film polymérique selon l'invention ne comprend pas (autrement dit, est
30 dépourvu/dénué) d'entités électriquement conductrices, distinctes des polymères poly(thio- ou séléno-)phéniques, classiquement mises en œuvre pour leurs propriétés de conductivité électrique dans les films chauffants conducteurs, telles que par exemple des nanoparticules

métalliques, des nanotubes de carbone (CNT), des nanofils métalliques, notamment d'argent ou de cuivre, des feuillets de graphène, etc..

De fait, le film chauffant selon l'invention est distinct des films dits « hydrides » qui associent au moins deux matériaux électriquement conducteurs.

5 L'invention met plus particulièrement en œuvre, à titre d'élément chauffant transparent, un unique film (ou unique couche) polymérique formé à au moins 70 % en poids d'un ou plusieurs polymères poly(thio- ou séléno-)phéniques sous une forme combinée ou non avec un ou plusieurs contre-anions, ledit film ne comprenant pas de réseau percolant de matériaux électriquement conducteurs annexes, de préférence étant
10 exempt de matériaux électriquement conducteurs annexes.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le film chauffant transparent selon l'invention est formé exclusivement de polymère(s) poly(thio- ou séléno-)phénique(s) associé(s) ou non avec un ou plusieurs contre-anions.

Selon un mode de réalisation particulier, le polymère poly(thio- ou
15 séléno-)phénique mis en œuvre est le poly(3,4-éthylènedioxythiophène), couramment appelé PEDOT.

A la connaissance des inventeurs, les polymères conducteurs poly(thio- ou séléno-)phénique n'ont jamais été mis en œuvre pour former, à eux seuls, en l'absence de matériaux électriquement conducteurs annexes tels que des nanofils métalliques, un film
20 chauffant transparent à titre d'élément de chauffage par effet Joule, en particulier destiné à des dispositifs de chauffage, dégivrage et/ou désembuage.

De fait, les polymères de type poly(thio- ou séléno-)phénique, tel que le PEDOT, sont habituellement mis en œuvre pour leur conductivité électrique élevée ($\sigma > 500 \text{ S/cm}$) dans les domaines de l'électronique organique, du photovoltaïque organique
25 et de la thermoélectricité organique. Le PEDOT y est systématiquement combiné à un contre-ion, usuellement le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS), le p-toluène sulfonate également appelé tosylate (Tos) ou le trifluorométhylsulfonate également appelé triflate (OTf). Ces matériaux ont l'avantage d'être facilement mis en œuvre par des techniques d'impression bas coût, par exemple par sérigraphie, dépôt au jet d'encre, dépôt par
30 nébulisation (« spray-coating » en langue anglaise), enduction par fente (« slot-die » en langue anglaise) ou revêtement par flux liquide (« flow-coating » en langue anglaise).

Contre toute attente, les inventeurs ont constaté qu'il est possible de former, à partir de ces polymères poly(thio- ou sélénio-)phéniques conducteurs, combinés ou non avec des contre-anions, des films polymériques dotés d'une conductivité électrique suffisante pour permettre un chauffage efficace par effet Joule, tout en restant transparents.

5 L'effet Joule est un effet de production de chaleur qui se produit lors du passage du courant électrique dans un conducteur présentant une résistance. Il se manifeste par une augmentation de l'énergie thermique du conducteur et de sa température.

On désignera dans la suite du texte, sous l'appellation film ou élément « chauffant », un film ou élément dédié à procurer un chauffage par effet Joule.

10 La mise en œuvre, à titre d'élément chauffant, d'un film polymérique conducteur et transparent à base de polymère poly(thio- ou sélénio-)phénique selon l'invention s'avère avantageuse à plusieurs titres.

Tout d'abord, un film à base de polymère poly(thio- ou sélénio-)phénique associe avantageusement de bonnes performances de chauffage et de transparence.

15 En particulier, un film polymérique selon l'invention présente une résistance surfacique inférieure ou égale à 500 ohm/carré, en particulier inférieure ou égale à 300 ohm/carré, de préférence inférieure ou égale à 150 ohm/carré et plus préférentiellement inférieure ou égale à 100 ohm/carré.

20 Il présente en outre une transmittance, sur l'ensemble du spectre visible, supérieure ou égale à 70 %, en particulier supérieure ou égale à 80 % et plus particulièrement supérieure ou égale à 85 %.

Par ailleurs, comparativement à des films conducteurs hybrides, le film polymérique selon l'invention, en particulier formé exclusivement de polymère(s) poly(thio- ou sélénio-)phénique(s) selon l'invention, présente une stabilité améliorée. En effet, il n'y a pas de réaction possible (par exemple réaction d'oxydo-réduction ou acido-basique) entre les différents constituants du mélange. Egalement, les films polymériques selon l'invention sont plus faciles à mettre en œuvre, ne nécessitent pas l'usage de métaux, et leur coût est moins élevé.

30 Un film polymérique selon l'invention peut être avantageusement mis en œuvre, à titre d'élément chauffant transparent, dans un dispositif optique chauffant.

Ainsi, selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un dispositif transparent de chauffage par conduction, comprenant au moins :

- un substrat possédant une transmittance, sur l'ensemble du spectre visible, au moins égale à 70 % ;

- à titre d'élément chauffant transparent, un film polymérique conducteur et transparent, formé à au moins 70 % en poids d'un ou plusieurs polymères poly(thio- ou séléno-)phéniques sous une forme combinée ou non avec un ou plusieurs contre-anions, et ne comprenant pas de réseau percolant de matériaux électriquement conducteurs annexes, de préférence étant exempt de matériaux électriquement conducteurs annexes, ledit film étant supporté par le substrat ; et

- des électrodes de reprise de contact.

De préférence, le film polymérique conducteur et transparent selon l'invention est mis en œuvre, à titre d'unique élément chauffant (autrement dit dédié à procurer un chauffage par effet Joule), dans un dispositif transparent de chauffage selon l'invention.

Autrement dit, l'élément chauffant transparent est formé d'un unique film (ou unique couche) à base de polymère(s) poly(thio- ou séléno-)phénique(s) sous une forme combinée ou non avec un ou plusieurs contre-anion(s) et ne comprenant pas de réseau percolant de matériaux électriquement conducteurs annexes, de préférence étant exempt de matériaux électriquement conducteurs annexes.

En particulier, le film polymérique selon l'invention n'est pas associé à une ou plusieurs couches annexes de matériaux électriquement conducteurs annexes, par exemple une couche de nanofils métalliques.

De préférence, l'élément chauffant transparent est formé d'un unique film (ou couche) formé(e) uniquement d'un ou plusieurs polymère(s) poly(thio- ou séléno-)phéniques sous une forme combinée ou non avec un ou plusieurs contre-anion(s).

Le dispositif de chauffage peut en outre comprendre une couche d'encapsulation transparente, comme détaillé dans la suite du texte.

De manière avantageuse, le dispositif selon l'invention combine à la fois des propriétés de chauffage et de transparence optique, ce qui le rend adapté pour la conception de divers systèmes de chauffage, de dégivrage et/ou désembuage transparents, par exemple pour des vitrages, panneaux de douche, lunettes, éléments chauffants d'appareils optoélectroniques, etc..

En particulier, un dispositif de chauffage selon l'invention est compatible avec une utilisation dans une gamme de température comprise entre 1 °C et 250 °C, en particulier entre 2 et 50 °C.

Par ailleurs, un dispositif transparent de chauffage selon l'invention présente
5 avantageusement une transmittance globale, sur l'ensemble du spectre visible, d'au moins 70 %, en particulier d'au moins 80 %.

Enfin, les films polymériques, mis en œuvre à titre d'éléments chauffants transparents selon l'invention, sont résistants mécaniquement et compatibles avec une application sur des substrats flexibles et/ou non plans, et donc adaptés pour des
10 applications où la flexibilité ou la déformabilité du dispositif chauffant transparent sont recherchées, par exemple pour des dispositifs de vision chauffants, tels que des visières de casque ou masques de ski.

Enfin, la réalisation des dispositifs de chauffage transparents selon l'invention est aisée et intéressante en termes de coût. En particulier, comme détaillé dans la suite du
15 texte, les films à base de polymères poly(thio- ou séléno-)phéniques peuvent être formés en surface d'un substrat, par des techniques d'impression de bas coût comme par exemple par sérigraphie, jet d'encre, pulvérisation ou enduction par fente (« slot die »).

La présente invention se rapporte, selon encore un autre de ses aspects, à un procédé de préparation d'un dispositif de chauffage par conduction, transparent, en
20 particulier tel que défini précédemment, comprenant au moins les étapes consistant en :

(i) disposer d'un substrat possédant une transmittance, sur l'ensemble du spectre visible, d'au moins 70 % ;

(ii) former, sur tout ou partie de la surface d'au moins l'une des faces dudit substrat, un film polymérique conducteur et transparent tel que défini précédemment ; et

25 (iii) établir des électrodes de reprise de contact, l'étape (iii) étant réalisée préalablement ou ultérieurement à la formation dudit film polymérique conducteur et transparent.

Une couche d'encapsulation peut être formée en surface externe dudit film polymérique transparent conducteur. Elle peut être déposée avant ou après la formation des
30 électrodes de reprise de contact, dans le cas où ces dernières sont établies ultérieurement à la formation du film polymérique conducteur et transparent.

D'autres caractéristiques, avantages et modes d'application du dispositif de chauffage selon l'invention et de sa préparation, ressortiront mieux à la lecture de la description détaillée qui va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif.

Dans la suite du texte, les expressions « compris entre ... et ... », « allant de ... à ... » et « variant de ... à ... » sont équivalentes et entendent signifier que les bornes sont incluses, sauf mention contraire.

Sauf indication contraire, l'expression « comportant/comprenant un(e) » doit être comprise comme « comportant/comprenant au moins un(e) ».

10 **FILM POLYMERIQUE CONDUCTEUR ET TRANSPARENT**

Comme mentionné précédemment, le film conducteur transparent selon l'invention est à base de polymère(s) de type poly(thio- ou séléno-)phénique(s).

De préférence, le polymère poly(thio- ou séléno-)phénique est mis en œuvre sous une forme combinée avec un ou plusieurs contre-anions.

15 Les contre-anions peuvent être plus particulièrement de type triflate, sulfonate, triflimidate, mésylate, perchlorate et hexafluorophosphate.

En particulier, ils peuvent être choisis parmi le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS), le toluène sulfonate ou tosylate (OTs), le Triflate (OTf) et le méthylsulfonate (Ms).

20 Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le contre-anion est le Triflate (OTf).

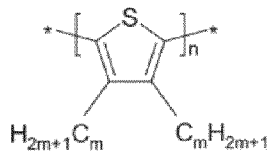
Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le film conducteur transparent selon l'invention est à base d'un polymère de type polythiophénique.

25 Le polymère de type polythiophénique peut plus particulièrement dériver de la polymérisation de monomère(s) choisi(s) parmi le thiophène, les 3-alkylthiophènes, 3,4-dialkylthiophènes, 3,4-cycloalkylthiophènes, 3,4-dialkoxythiophènes, et 3,4-alkylènedioxythiophènes, dans lesquels les groupements alkyles, identiques ou différents, sont de formule C_nH_{2n+1} avec n compris entre 1 et 12.

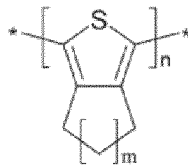
30 Selon une variante préférée, le polymère thiophénique dérive de la polymérisation de monomère(s) choisi(s) parmi les 3,4-dialkylthiophènes, 3,4-cycloalkylthiophènes, 3,4-dialkoxythiophènes, et 3,4-alkylènedioxythiophènes, dans lesquels les groupements alkyles, identiques ou différents, sont de formule C_nH_{2n+1} avec n compris entre 1 et 12.

Ainsi, le polymère thiophénique peut par exemple être :

- un poly(3,4-dialkylthiophène) de formule :

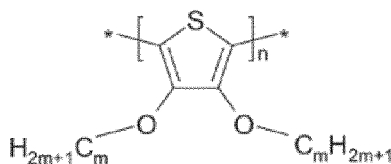


- un poly(3,4-cycloalkylthiophène) de formule :

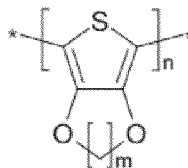


5

- un poly(3,4-dialkoxythiophène) de formule :



- un poly(3,4-alkylènedioxythiophène) de formule :



10

En particulier, les monomères sont choisis parmi le thiophène, le 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT), le 3-hexylthiophène et le 3,4-propylènedioxythiophène (PRODOT).

De préférence, le monomère est le 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT).

15

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, le film conducteur transparent selon l'invention est à base de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT).

Le PEDOT est avantageusement mis en œuvre sous une forme combinée à un contre-ion, plus particulièrement choisi parmi le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS), le toluène sulfonate ou tosylate (OTs), le triflate (OTf) et le méthylsulfonate (Ms), en particulier choisi parmi le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS), le tosylate (OTs) et le triflate (OTf).

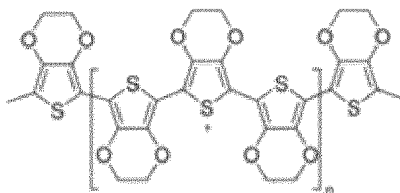
20

Selon un mode de réalisation particulier, le film conducteur transparent selon l'invention est à base de PEDOT :PSS, de PEDOT :OTf ou de PEDOT :OTs, en particulier de PEDOT :PSS ou de PEDOT :OTf.

De préférence, le film conducteur transparent selon l'invention est à base de PEDOT :PSS.

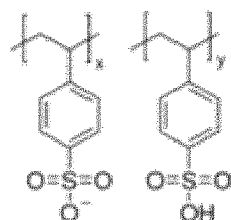
Les polymères de type PEDOT : PSS comprennent :

- du poly(3,4-EthylèneDiOxyThiophène) ou PEDOT de structure chimique :



avec n un nombre entier positif ; et

- du PolyStyrèneSulfonate ou PSS sous forme protonée (à droite) ou non (à gauche), de structure chimique :



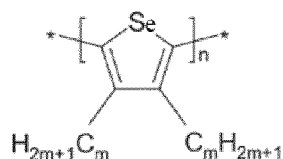
avec x et y des nombres entiers positifs.

Selon une autre variante de réalisation, le film conducteur transparent selon l'invention est à base d'un polymère de type polysélénophénique.

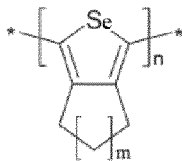
Le polymère de type polysélénophénique peut plus particulièrement dérivé de la polymérisation de monomère(s) choisi(s) parmi le sélénophène, les 3,4-dialkylsélénophènes, 3,4-cycloalkylsélénophènes, 3,4-dialkoxysélénophènes, et 3,4-alkylenedioxy-sélénophènes, dans lesquels les groupements alkyles, identiques ou différents, sont de formule C_nH_{2n+1} avec n compris entre 1 et 12.

Le polymère sélénophénique peut par exemple être :

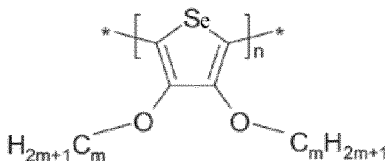
- un poly(3,4-dialkylsélénophène) de formule :



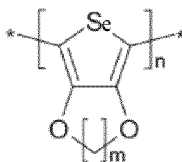
- un poly(3,4-cycloalkylsélénophène) de formule :



- un poly(3,4-dialkoxysélénophène) de formule :



5 - un poly(3,4-alkylènedioxysélénophène) de formule :



En particulier, les monomères sont choisis parmi le sélénophène, le 3,4-éthylènedioxysélénophène (EDOS), le 3-hexylsélénophène, et le 3,4-propylènedioxysélénophène (PRODOS).

10 En particulier, le monomère peut être le 3,4-éthylènedioxysélénophène (EDOS).

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, le film conducteur transparent selon l'invention est à base de poly(3,4-éthylènedioxysélénophène) (PEDOS).

15 Bien entendu, d'autres variantes de réalisation d'un film selon l'invention sont envisageables, par exemple combinant plusieurs polymères de type poly(thio- ou sélénophéniques, en particulier tels que définis ci-dessus.

Selon un mode de réalisation particulier, le film polymérique de l'invention peut comprendre deux espèces distinctes de contre-anion avec au moins l'une d'entre elles étant une forme anionique d'un acide sulfuré.

20 Selon un mode de réalisation préféré, une seule des deux espèces est une forme anionique d'un acide sulfuré, en particulier choisi parmi l'acide sulfurique ou tout acide sulfonique.

De préférence, l'acide sulfuré est l'acide sulfurique.

Ainsi, un film polymérique conducteur et transparent selon l'invention peut contenir au moins des contre-anions hydrogénosulfate et triflate.

De préférence, le film polymérique conducteur et transparent, mis en œuvre à titre d'élément chauffant transparent selon l'invention, est formé à au moins 80 % en poids, et plus particulièrement à au moins 90 % en poids de polymère(s) poly(thio- ou sélénio-)phénique(s) sous une forme combinée ou non à un ou plusieurs contre-anions.

Autrement dit, le ou lesdits polymères poly(thio- ou sélénio-)phéniques, combiné(s) éventuellement avec un ou plusieurs contre-anions, représentent au moins 70 % en poids, en particulier au moins 80 % en poids, de préférence au moins 90 % en poids, du poids total du film chauffant selon l'invention.

Par ailleurs, comme évoqué précédemment, le film chauffant transparent selon l'invention est dépourvu de matériaux électriquement conducteurs annexes, tels que par exemple des nanoparticules métalliques, des nanotubes de carbone (CNT), des nanofils métalliques, des feuillets de graphène, etc..

Ainsi, selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le film chauffant transparent selon l'invention est formé exclusivement de polymère(s) poly(thio- ou sélénio-)phénique(s) associé(s) ou non avec un ou plusieurs contre-anions.

Par exemple, le film chauffant transparent selon l'invention peut être formé de PEDOT, éventuellement sous une forme combinée avec un ou plusieurs contre-anions tels que décrits précédemment, par exemple de PEDOT :PSS, de PEDOT :OTs ou de PEDOT :OTf.

Egalement, comme évoqué précédemment, le film chauffant transparent de l'invention, de préférence formé de polymère(s) poly(thio- ou sélénio-)phénique(s) associé(s) ou non avec un ou plusieurs contre-anions, n'est pas associé à une ou plusieurs couches de matériaux électriquement conducteurs annexes, par exemple une couche de nanofils métalliques.

De manière avantageuse, le film polymérique selon l'invention présente une résistance surfacique inférieure ou égale à 500 ohm/carré.

La résistance surfacique, dite encore « résistance carrée », peut être définie par la formule suivante :

$$R = \frac{\rho}{e} = \frac{1}{\sigma \cdot e}$$

dans laquelle :

e représente l'épaisseur du film conducteur (en cm),

σ représente la conductivité du film (en S/cm) ($\sigma=1/\rho$), et

ρ représente la résistivité du film (en Ω .cm).

La résistance surfacique peut être mesurée par des techniques connues de l'homme du métier, par exemple par un résistivimètre 4 pointes, par exemple de type Loresta EP.

De préférence, le film chauffant transparent selon l'invention présente une résistance surfacique inférieure ou égale à 500 ohm/carré, en particulier inférieure ou égale à 300 ohm/carré, de préférence inférieure ou égale à 150 ohm/carré et plus préférentiellement inférieure ou égale à 100 ohm/carré.

Une faible résistance électrique permet d'améliorer les performances de chauffage, la puissance thermique dissipée par le film chauffant étant proportionnelle à V^2/R (effet Joule), V représentant la tension appliquée aux bornes du film conducteur (en courant continu DC) et R la résistance du film chauffant d'une borne à l'autre.

Comme illustré dans les exemples qui suivent, un film chauffant transparent selon l'invention présente ainsi de bonnes propriétés de chauffage à basse tension. Plus particulièrement, il permet d'atteindre une température d'au moins 40 °C en appliquant de faibles tensions, par exemple des tensions inférieures à 12 V.

De manière avantageuse, le film polymérique selon l'invention présente en outre des propriétés de haute transparence.

Plus particulièrement, le film polymérique présente une transmittance, sur l'ensemble du spectre visible, supérieure ou égale à 70 %, en particulier supérieure ou égale à 80 % et plus particulièrement supérieure ou égale à 85 %.

La transmittance d'une structure donnée représente l'intensité lumineuse traversant la structure sur le spectre du visible. Elle peut être mesurée par spectrométrie UV-Vis-IR, par exemple à l'aide d'une sphère d'intégration sur un spectromètre de type Varian Carry 5000.

La transmittance sur le spectre du visible correspond à la transmittance pour des longueurs d'ondes comprises entre 350 et 800 nm.

Cette transmittance est particulièrement déterminante pour garantir un défaut de visibilité de ce film lorsqu'il est mis en œuvre à titre d'élément chauffant pour un dispositif de vision chauffant.

En particulier, il est possible avec les films chauffants transparents de l'invention d'obtenir des systèmes diffusant très peu la lumière. Typiquement, des facteurs Haze (transmission diffuse/transmission totale) inférieurs à 3 %, en particulier inférieurs à 1 % peuvent être obtenus, ce qui est un avantage singulier pour la réalisation des dispositifs optoélectroniques ciblés selon l'invention.

Le film polymérique de l'invention combine ainsi à la fois des propriétés de haute conductivité électrique et de haute transparence, autorisant sa mise en œuvre dans des dispositifs transparents de chauffage, notamment pour des systèmes optiques de chauffage, dégivrage et/ou désembuage.

L'épaisseur du film polymérique conducteur et transparent selon l'invention peut être comprise entre 5 et 1000 nm, de préférence entre 20 et 200 nm.

Le film polymérique conducteur et transparent selon l'invention est avantageusement mis en œuvre sous une forme supportée par un substrat de base notamment tel que défini ci-après.

Préparation du film polymérique conducteur et transparent

Le film polymérique conducteur et transparent selon l'invention peut être formé en surface d'un substrat de base, selon différentes variantes.

Selon une première variante de réalisation, le film polymérique selon l'invention est formé en surface du substrat par dépôt en phase liquide, en particulier en phase aqueuse, d'un matériau à base de polymère poly(thio- ou séléno-)phénique, suivi d'une ou plusieurs étapes de séchage et éventuellement de lavage.

Plus particulièrement, le film polymérique peut être formé par application sur la surface du substrat d'une dispersion aqueuse de polymère poly(thio- ou séléno-)phénique, en particulier de PEDOT, combiné avec au moins un contre-anion, de préférence choisi parmi le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS), le toluène sulfonate ou tosylate (OTs), le Triflate (OTf) et le méthylsulfonate (Ms), par exemple une dispersion aqueuse de PEDOT:PSS.

Le dépôt en phase liquide dudit matériau peut être opéré par toute technique de dépôt connu de l'homme du métier, par exemple par trempage, dépôt à la tournette, dépôt par nébulisation (« spray-coating » en langue anglaise), dépôt par flow coating, dépôt par jet d'encre, dépôt par enduction par fente (« slot die » en langue anglaise), dépôt par

imprégnation, dépôt par flux liquide (« flow-coating » en langue anglaise), dépôt au trempé ou par sérigraphie.

La couche formée, par exemple à base de PEDOT, peut être soumise à une ou plusieurs étapes de séchage et éventuellement de lavage.

5 Le séchage peut être opéré par chauffage à des températures comprises entre 30 °C et 200 °C, en particulier entre 40 et 120 °C.

Une fois la couche déposée séchée, elle peut être trempée dans un solvant organique, en particulier choisi parmi la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le N,N-diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'éthylène glycol, 10 l'isopropanol ou tout autre alcool, puis de nouveau séchée. De tels solvants permettent avantageusement d'accroître la conductivité électrique du film polymérique ainsi formé.

En alternative, une faible quantité d'un ou plusieurs des solvants précités, de préférence de l'éthylène glycol ou de l'isopropanol, peut être ajoutée à la dispersion aqueuse initiale de polymère poly(thio- ou sélénio-)phénique, puis la couche séchée.

15 Si nécessaire, les étapes de dépôt/séchage/lavage peuvent être répétées plusieurs fois pour accéder à l'épaisseur souhaitée pour le film polymérique.

Selon une seconde variante de réalisation, le film polymérique peut être formé en surface dudit substrat *via* la polymérisation *in situ*, c'est-à-dire directement en surface du substrat, d'au moins un monomère précurseur dudit polymère poly(thio- ou 20 sélénio-)phénique.

Dans le cadre de cette seconde variante, le film polymérique peut être plus particulièrement obtenu par dépôt, en surface du substrat, d'une formulation comprenant :

- au moins un monomère précurseur dudit polymère poly(thio- ou sélénio-)phénique, par exemple le 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT), le 25 3,4-propylènedioxythiophène (PRODOT) ou le 3,4-éthylènedioxysélénophène (EDOS) ; et

- une ou plusieurs espèces permettant la polymérisation du ou dedit monomères précités, par exemple du triflate de fer (complexe tris-(trifluorométhanesulfonate de fer) ; et

- un ou plusieurs solvants, en particulier de type alcools, de préférence choisi(s) 30 parmi les monoalcools ayant de 1 à 5 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation particulier, la formulation de monomères précurseurs du polymère poly(thio- ou sélénio-)phénique comprend en outre un ou

plusieurs solvants additionnels choisis notamment parmi les solvants de type amine, la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le N,N-diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou éthylène glycol et l'isopropanol.

5 Le ou lesdits solvants additionnels sont mis en œuvre à raison d'au plus 20 % massique dans ladite formulation.

L'adjonction de tels solvants permet avantageusement d'accroître la conductivité du polymère poly(thio- ou séléno-)phénique.

10 La formulation de monomères précurseurs du polymère poly(thio- ou séléno-)phénique peut encore comprendre un ou plusieurs polymères additionnels de type polyéthylèneglycol ou ses dérivés, notamment du copolymère bloc polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol-polyéthylèneglycol (PEG-PPG-PEG).

15 L'addition d'un tel copolymère lors de la synthèse du polymère poly(thio- ou séléno-)phénique permet avantageusement d'inhiber la cristallisation des molécules de la solution, de ralentir la vitesse de polymérisation et d'augmenter la conductivité du matériau polymérique obtenu.

Le dépôt de la formulation en surface du substrat peut être opérée par toute technique de dépôt en phase liquide, connue de l'homme du métier, comme par exemple par trempage, spin coating, dépôt par nébulisation, sérigraphie, flexographie et flow-coating.

20 La couche formée, par exemple à base de PEDOT, peut être soumise à une ou plusieurs étapes de séchage et éventuellement de lavage.

Le séchage peut être opéré par chauffage à des températures comprises entre 30 °C et 200 °C. Le séchage peut être réalisé en atmosphère ambiante ou sous atmosphère contrôlée.

25 Le lavage peut être réalisé avec un solvant hydroxylé, typiquement l'éthanol, suivi du séchage de la couche formée.

Si nécessaire, les étapes de dépôt/séchage/lavage peuvent être répétées plusieurs fois pour accéder à l'épaisseur souhaitée pour le film polymérique.

30 Quelle que soit la variante de réalisation du film polymérique de l'invention, il peut être formé sur une surface d'un substrat portée à une température d'au moins 5 °C.

Le film polymérique formé peut également être recuit à une température compris entre 30 et 200 °C.

DISPOSITIF TRANSPARENT DE CHAUFFAGE PAR CONDUCTION

Comme énoncé précédemment, l'invention concerne, selon un autre de ses aspects, un dispositif de chauffage par conduction, transparent, comprenant au moins :

- 5 - un substrat possédant une transmittance, sur l'ensemble du spectre visible, au moins égale à 70 % ;
- un film polymérique transparent et conducteur, tel que défini précédemment, à titre d'élément chauffant transparent ; et
- des électrodes de reprise de contact.

10

Substrat

Dans le cadre de la présente invention, le terme « substrat » fait référence à une structure de base solide sur au moins une des faces de laquelle est formée le film polymérique conducteur et transparent de l'invention.

15 Le substrat de base peut être de diverses natures.

Il peut s'agir d'un substrat flexible ou rigide. Il peut être plan ou non.

Il est entendu que le substrat est choisi de manière adéquate au regard de l'application visée pour l'élément de chauffage.

20 Comme énoncé ci-dessus, le substrat présente de bonnes propriétés de transparence.

Il possède avantageusement une transmittance, sur l'ensemble du spectre visible, supérieure ou égale à 70 %.

De préférence, le substrat présente une transmittance, sur l'ensemble du spectre visible, supérieure ou égale à 80 %, en particulier supérieure ou égale à 85 %.

25 La transmittance peut être par exemple mesurée par spectrométrie UV-Vis-IR comme indiqué précédemment pour le film polymérique.

30 Le substrat peut être ainsi un substrat en verre ou en polymères transparents tels que le polycarbonate, les polyoléfinés, le polyéthersulfone, le polysulfone, les résines phénoliques, les résines époxy, les résines polyesters, les résines polyimides, les résines polyétheresters, les résines polyétheramides, le polyvinyl(acétate), le nitrate de cellulose, l'acétate de cellulose, le polystyrène, les polyuréthanes, le polyacrylonitrile, le polytétrafluoroéthylène (PTFE), les polyacrylates tels que le polyméthacrylate de méthyle

(PMMA), le polyarylate, les polyétherimides, les polyéthers cétones, les polyéthers éthers cétones, le polyfluorure de vinylidène, les polyesters tels que le polyéthylène téréphtalate (PET) ou polyéthylène naphtalate (PEN), les polyamides, la zircone, ou leurs dérivés.

De préférence, le substrat de base peut être en verre, en polycarbonate, en polyéthylène naphtalate (PEN), en polyéthylène téréphtalate (PET), en résine polyimide, en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou en copolymère d'acrylonitrile/butadiène/styrène, communément appelé « ABS » (dispersion de nodules de butadiène dans une matrice de copolymère styrène et acrylonitrile).

Le substrat peut notamment présenter une épaisseur comprise entre 500 nm et 1 cm, en particulier entre 10 μ m et 5 mm.

Selon une mode de réalisation particulier, la surface dudit substrat, destinée à supporter le film polymérique selon l'invention, peut être soumise à un pré-traitement, en particulier d'activation, pour accroître son affinité avec le film polymérique.

En particulier, ce traitement vise à rendre la surface dudit substrat plus hydrophile.

Le traitement de surface peut être réalisé par voie sèche, par exemple par UV/ozone ou plasma O₂.

Il peut encore être opérée par voie humide, par exemple à l'aide d'une solution oxydante, par exemple un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène, connu sous l'appellation solution « Piranha », comme par exemple un mélange H₂SO₄/ H₂O₂ 3/1.

L'homme du métier est à même d'adapter les conditions opératoires de la mise en œuvre d'un tel traitement. Par exemple, le substrat peut être activé par immersion dans la solution piranha (H₂SO₄/ H₂O₂ 3/1) pendant 10 minutes.

Electrodes de reprises de contact

Comme il ressort de ce qui précède, le fonctionnement de l'élément de chauffage selon l'invention repose sur un effet Joule. C'est le transport d'un courant dans le film polymérique conducteur qui génère le chauffage par effet Joule.

L'agencement des électrodes de reprise de contact sur un dispositif de chauffage de l'invention relève des compétences de l'homme du métier. Les électrodes de reprise de contact sont disposées pour assurer la circulation du courant dans le film polymérique conducteur de l'invention.

Elles peuvent être par exemple déposées au contact de deux bords opposés du film polymérique, comme représenté en figures 1 et 3, le dispositif de chauffage de l'invention pouvant être utilisé par application d'une tension entre les deux électrodes.

5 Ces électrodes de reprise de contact peuvent être réalisées à partir d'un dépôt métallique. Elles peuvent par exemple être élaborées à partir d'une encre ou laque conductrice (de préférence à base d'argent) et/ou de fils/films métalliques.

Elles peuvent être à base de cuivre, d'argent, d'or, d'indium, d'étain, de nickel, de matériaux carbonés (CNT, graphène par exemple), et/ou de polymères conducteurs.

10 En particulier, les électrodes de reprise de contact peuvent présenter une résistance surfacique inférieure ou égale à 10 ohm/carré.

Ces reprises de contact peuvent être réalisées selon des techniques usuelles, par exemple par dépôt chimique en phase vapeur CVD (pour « Chemical Vapour Deposition » en langue anglaise) ou par dépôt physique en phase vapeur PVD (pour « Physical Vapour Deposition » en langue anglaise).

15 Les reprises de contact peuvent encore être réalisées au moyen de fils ou de rubans de métal, par exemple à base de cuivre, déposés, fixés ou clipsés, sur la surface destiné à les supporter.

Les reprises de contact peuvent être réalisées préalablement ou ultérieurement à la formation du film polymérique conducteur selon l'invention.

20 Ainsi, elles peuvent être formées en surface du substrat de base ou en surface du film polymérique conducteur, ces deux variantes étant illustrées en figures 1 et 3.

Les électrodes de reprise de contact sont reliées à un générateur de tension.

25 L'alimentation électrique du dispositif intégrant un élément de chauffage selon l'invention peut être fixe ou nomade, par exemple une batterie, une pile, et alimentée de façon continue ou discontinue.

De préférence, le générateur de tension est apte à générer une tension d'alimentation comprise entre 0 et 48 V, en particulier entre 0 et 20 V, et de préférence entre 0 et 12 V.

Couche d'encapsulation

Le dispositif de chauffage selon l'invention peut, en outre, comprendre au moins une couche dite d'encapsulation, présente en surface externe du film polymérique conducteur et transparent de l'invention.

5 Cette couche d'encapsulation peut avoir une ou plusieurs fonctions, comme par exemple être une couche anti-rayure, anti-reflet, imperméable à l'eau, à l'oxygène, conductrice thermique et/ou polarisante.

Il est entendu que la nature de la couche d'encapsulation mise en œuvre dépend des propriétés attendues au niveau de cette couche au regard des applications envisagées
10 pour le dispositif de chauffage de l'invention.

La couche d'encapsulation est déposée, ultérieurement à la formation du film polymérique selon l'invention, préalablement ou ultérieurement au dépôt des électrodes de reprise de contact.

15 La couche d'encapsulation peut être formée par dépôt en voie liquide ou physique.

A titre d'exemple de couche déposée en voie liquide, on peut citer une couche de vernis.

La couche d'encapsulation peut également être formée par dépôt chimique en phase vapeur CVD (pour « Chemical Vapour Deposition » en langue anglaise) ou encore
20 par un procédé de dépôt de couches minces atomiques ALD (pour « Atomic Layer Deposition » en langue anglaise) à partir d'un matériau d'encapsulation.

En particulier, le matériau d'encapsulation peut être à base de silicium, par exemple un oxyde de silicium SiO_x ou nitrure de silicium SiN_x , d'aluminium, par exemple de nitrure d'aluminium (AlN), d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) ou de polymères d'oxyde
25 d'aluminium connus sous l'appellation « Alucone », de zirconium, par exemple d'oxyde de zirconium (ZrO_2).

Il peut encore s'agir d'un film de protection laminé (ou colaminé) en surface du film polymérique, par exemple un adhésif barrière sensible à la pression (PSA).

Il est entendu que la couche d'encapsulation doit présenter une transparence
30 élevée pour satisfaire à l'exigence de transparence du dispositif de chauffage selon l'invention.

Ainsi, la couche d'encapsulation présente avantageusement une transmittance, sur l'ensemble du spectre visible, supérieure ou égale à 70 %, en particulier supérieure ou égale à 80 % et plus particulièrement supérieure ou égale à 90 %.

La transmittance peut être par exemple mesurée par spectrométrie UV-Vis-IR
5 comme indiqué précédemment pour le film polymérique.

L'épaisseur de la couche d'encapsulation peut varier de 50 nm à 1 mm, en particulier de 100 nm à 150 µm.

De préférence, le dispositif transparent de chauffage selon l'invention possède, à titre d'unique élément chauffant (autrement dit dédié à procurer un effet Joule), un
10 unique film polymérique conducteur et transparent selon l'invention, de préférence formé uniquement de polymère(s) poly(thio- ou séléno-)phénique(s) sous une forme combinée ou non avec un ou plusieurs contre-anion(s).

En particulier, le film transparent chauffant selon l'invention n'est pas associé à une ou plusieurs couches de matériaux électriquement conducteurs annexes, par exemple
15 une couche de nanofils métalliques.

Par exemple, le film polymérique conducteur transparent selon l'invention n'est pas associé à une ou plusieurs couches de matériaux électriquement conducteurs annexes, par exemple une couche de nanofils métalliques.

20 APPLICATIONS

Comme évoqué précédemment, le dispositif de chauffage transparent selon l'invention présente avantageusement de bonnes performances de chauffage et de transparence.

Le dispositif de chauffage selon l'invention peut notamment présenter une
25 transmittance globale, sur l'ensemble du spectre visible, d'au moins 70 %, en particulier supérieure ou égale à 80 %.

Par transmittance « globale », on entend la transmittance de l'ensemble de la structure du dispositif de chauffage selon l'invention formée par l'empilement substrat, film polymérique et éventuellement couche d'encapsulation selon l'invention.

30 Les températures de mise en œuvre des dispositifs de chauffage par conduction conformes à l'invention dépendent des conditions d'utilisation des dispositifs ou articles auxquels ils sont associés et de la stabilité thermique de leurs substrats.

Généralement ils sont compatibles avec une température de surface de l'ordre de 1 à 250°C, et préférentiellement, entre 2 et 50°C.

Par ailleurs, les dispositifs de chauffage conformes à l'invention diffusent peu la lumière.

5 En particulier, ils peuvent posséder un facteur Haze inférieur à 3 %, en particulier inférieur à 1 %.

Le facteur Haze, exprimé en pourcentage, peut être mesuré sur des films minces 25x25 mm à l'aide d'un spectromètre Agilent Cary 5000[®] muni d'une sphère d'intégration. Ce coefficient peut être défini par la formule suivante :

10
$$H = T_d / T_{\text{moy}} * 100$$

dans laquelle :

T_{moy} représente la valeur moyenne de la transmittance totale entre 400 et 800 nm ;

T_d représente la valeur de la transmittance diffusée entre 400 et 800 nm.

15 Plus ce rapport est faible, moins l'échantillon diffuse de lumière et plus une image observée à travers le dispositif transparent semblera nette.

Ainsi, le dispositif de chauffage par conduction, transparent, selon l'invention, intégrant à titre d'élément chauffant, le film polymérique selon l'invention, peut être mis en œuvre pour des applications diverses, en particulier dans des systèmes de chauffage, désembuage et/ou dégivrage.

20 L'homme est à même d'adapter la forme et les dimensions du dispositif de chauffage selon l'invention pour l'intégrer dans le système souhaité.

Le système de chauffage selon l'invention peut être utilisé par application d'une tension entre les électrodes de reprise de contact du dispositif de chauffage selon l'invention.

25 Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne ainsi un système de chauffage, désembuage et/ou dégivrage comportant un dispositif transparent de chauffage par conduction tel que décrit précédemment.

De façon générale, le système de chauffage, désembuage et/ou dégivrage peut 30 concerner tous types de dispositifs connus de l'état de l'art nécessitant la mise en œuvre d'un film chauffant transparent.

Le système peut être mis en œuvre par exemple pour un vitrage, un panneau de douche, un élément de miroiterie, une visière de moto, un masque de ski, glaces de phares, casques et masques de protection, des lunettes, un élément chauffant d'un appareil optoélectronique, par exemple un écran d'affichage, objectifs de caméras, appareils photos, serres chauffantes, miroirs de rétroviseurs.

Par exemple, dans le cadre de la mise en œuvre du dispositif de chauffage selon l'invention pour un pare-brise chauffant, l'élément de chauffage est destiné à chauffer le pare-brise dans le but de le désembuer ou le dégivrer. Les performances du dispositif de chauffage selon l'invention en termes de chauffage et de haute transparence permettent d'accéder rapidement, dans le cadre d'une application pour un pare-brise automobile, à une vision claire, après activation de l'élément de chauffage.

Une application particulièrement intéressante d'un dispositif transparent de chauffage selon l'invention est notamment sa mise en œuvre pour un dispositif de vision chauffant, par exemple une visière de casque ou de masque de ski.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux systèmes décrits ci-dessus, et d'autres applications du dispositif transparent de chauffage selon l'invention peuvent être envisagées.

L'invention va maintenant être décrite au moyen des exemples et figures suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

FIGURES

Figure 1 : Représentation schématique, en vue du dessus (figure 1a) et dans un plan vertical de coupe (figure 1b), de la structure d'un dispositif transparent chauffant (1) conforme à l'invention préparé selon l'exemple 1 ;

Figure 2 : Représentation schématique des zones de mesure de la température sur les dispositifs de chauffage selon l'exemple 1 et 2 ;

Figure 3 : Représentation schématique, en vue du dessus (figure 3a) et dans un plan vertical de coupe (figure 3b), de la structure d'un dispositif transparent chauffant (2) conforme à l'invention préparée selon l'exemple 2.

Il convient de noter que, pour des raisons de clarté, les différents éléments visibles sur les figures sont représentés en échelle libre, les dimensions réelles des différentes parties n'étant pas respectées.

EXEMPLES

Méthodes de mesure

La transmittance totale est mesurée à l'aide d'une sphère d'intégration sur un spectromètre Varian Cary 5000.

5 La transmittance sur le spectre du visible correspond à la transmittance pour des longueurs d'ondes comprise entre 350 et 800 nm. La transmittance est mesurée tous les 2 nm.

La résistance électrique de surface est mesurée par un résistivimètre 4 pointes de type Loresta EP.

10

EXEMPLE 1

1.1. Réalisation d'un dispositif transparent de chauffage (1)

Sur un substrat (21) en polyéthylène naphthalate (PEN), sont réalisées, par pulvérisation cathodique, des reprises de contact (11) constituées d'un dépôt de forme carré de 150 nm d'Au. Avant le dépôt du film conducteur de PEDOT, le substrat est activé par traitement plasma O₂ (O₂, 100 sccm, 120 W, 90 s).

L'élaboration du film conducteur est réalisée par spray d'une solution de PEDOT:PSS (PH1000 commercialisée par la Société Heraeus) diluée à 25 % dans l'isopropanol sur le substrat chauffé à 80 °C en utilisant un spray Sonotek.

20 Après dépôt, le film est recuit à 90°C pendant 10 min sur plaque chauffante avant d'être immergé dans un bain d'éthylène glycol pendant 20 min. Une étape de séchage sur plaque chauffante à 120 °C permet d'obtenir un film (31) d'épaisseur strictement inférieure à 150 nm et de résistance surfacique strictement inférieure à 100 ohm/carré.

25 Une couche de protection (41) est formée à base d'un adhésif barrière PSA laminé sur l'échantillon.

Les électrodes de reprise de contact (11) sont liées à un générateur basse tension (51).

30 La figure 1 est une représentation schématique, selon une vue de dessus et dans un plan vertical de coupe, du dispositif chauffant et transparent (1) ainsi obtenu.

1.2. Distribution de la température suite à un chauffage par effet Joule

La figure 2 permet de localiser les zones de mesure (1, 2, 3, 4, 5 et 6) de température à l'aide d'un thermocouple de type K et de positionner les reprises de contact. Le substrat est suspendu par les extrémités pour limiter les échanges thermiques lors de la chauffe.

La température ambiante est de 22°C.

La résistance de surface du film chauffant est de 100 ohm/carré. La transmittance du dispositif de chauffage est de 85 % à 550 nm.

Le tableau 1 ci-dessous liste les températures mesurées en les différentes positions (visualisées en figure 2) en surface du dispositif de chauffage pour différentes tensions (6 V ou 9 V) appliquées sur les reprises de contact.

Zones de mesure	1	2	3	4	5	6
6 V	40,1°C	40,1°C	40,3°C	40,0°C	40,2°C	40,4°C
9 V	50,3°C	50,5°C	50,2°C	50,5°C	50,3°C	50,1°C

TABLEAU 1

La température de surface est homogène dans la zone d'intérêt avec moins de 0,5°C de variation sur la zone balayée par les points 1, 2, 3, 4, 5 et 6 représentés en figure 2. Les températures mesurées sont compatibles avec un désembuage de la surface.

Ce mode de réalisation est particulièrement adapté pour un substrat non plan comme par exemple des visières.

EXEMPLE 2

2.1. Réalisation d'un dispositif transparent de chauffage (2)

Un substrat (22) en polycarbonate est activé par traitement plasma O₂ (O₂, 100 sccm, 120 W, 90 s).

Une couche (32) transparente conductrice chauffante de PEDOT:OTf est fabriquée par polymérisation d'EDOT par du triflate de fer selon le procédé décrit dans la partie Supplementary Material de l'article Chem Mater., 2016, pp 3462-8. L'épaisseur résiduelle après séchage à 100°C durant 30 min est de 30 nm.

Les reprises de contact (12) sont réalisées par dépôt au pinceau d'une laque argent (Ferro Ag L200). Sur la bande en laque argent est déposé un fil en cuivre qui est lui-même relié à un générateur basse tension (52).

Une résine de chez Isochem (Varnish 300-1) diluée dans du n-butanol est alors
5 déposée par pulvérisation sur ce dispositif, et chauffée à 70 °C durant 2 heures, pour former un film de protection (42).

La figure 3 est une représentation schématique, selon une vue de dessus et dans un plan vertical de coupe, du dispositif chauffant et transparent (2) ainsi obtenu.

10 **2.2. Distribution de la température suite à un chauffage par effet Joule**

De même que pour l'exemple 1, la température est mesurée en différentes zones, identifiées en figure 2.

La température ambiante est de 22°C. La résistance de surface du film chauffant est de 70 ohm/carré. La transmittance du dispositif de chauffage est de 90 % à
15 550 nm.

Le tableau 2 ci-dessous liste les températures mesurées en les différentes positions (visualisées en figure 2) en surface du dispositif de chauffage pour différentes tensions (6 V ou 9 V) appliquées sur les reprises de contact.

Zones de mesure	1	2	3	4	5	6
6 V	50,1°C	50,1°C	50,3°C	50,0°C	50,2°C	50,4°C
9 V	60,3°C	60,5°C	60,2°C	60,5°C	60,3°C	60,1°C

20 **TABLEAU 2**

La température de surface est homogène dans la zone d'intérêt avec moins de 0,5°C de variation sur la zone balayée par les points 1, 2, 3, 4, 5 et 6 représentés en figure 2. Les températures mesurées sont compatibles avec un désembuage de la surface.

REVENDICATIONS

1. Utilisation, à titre d'élément chauffant transparent dans un dispositifs transparents de chauffage par conduction, d'un film polymérique conducteur et transparent
5 formé à au moins 70 % en poids d'un ou plusieurs polymère(s) poly(thio- ou sélénophénique(s) sous une forme combinée ou non avec un ou plusieurs contre-anion(s), ledit film ne comprenant pas de réseau percolant de matériaux électriquement conducteurs annexes, ledit dispositif comprenant au moins une couche d'encapsulation présente en surface externe dudit film polymérique conducteur et transparent.

10 2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle ledit film polymérique conducteur et transparent est exempt de matériaux électriquement conducteurs annexes.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le film polymérique conducteur et transparent est formé uniquement d'un ou plusieurs polymère(s) poly(thio- ou sélénophénique(s) sous une forme combinée ou non avec un ou plusieurs contre-
15 anion(s).

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit polymère poly(thio- ou sélénophénique est un polymère polythiophénique dérivant de la polymérisation de monomère(s) choisi(s) parmi le thiophène, les 3-alkylthiophènes, 3,4-dialkylthiophènes, 3,4-cycloalkylthiophènes, 3,4-dialkoxythiophènes,
20 et 3,4-alkylènedioxythiophènes, dans lesquels les groupements alkyles, identiques ou différents, sont de formule C_nH_{2n+1} avec n compris entre 1 et 12.

5. Utilisation selon la revendication précédente, dans laquelle le polymère polythiophénique dérive de la polymérisation de monomère(s) choisi(s) le thiophène, le 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT), le 3-hexylthiophène et le 3,4-propylènedioxythiophène (PRODOT).
25

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le polymère poly(thio- ou sélénophénique est un polymère polysélénophénique dérivant de la polymérisation de monomère(s) choisi(s) le sélénophène, les 3,4-dialkylsélénophènes, 3,4-cycloalkylsélénophènes, 3,4-dialkoxysélénophènes, et 3,4-alkylènedioxysélénophènes,
30 dans lesquels les groupements alkyles, identiques ou différents, sont de formule C_nH_{2n+1} avec n compris entre 1 et 12.

7. Utilisation selon la revendication précédente, dans laquelle le polymère polysélénophénique dérive de la polymérisation de monomère(s) choisi(s) parmi le sélénophène, le 3,4-éthylènedioxysélénophène (EDOS), le 3-hexylsélénophène, et le 3,4-propylènedioxysélénophène (PRODOS).

5 8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le contre-anion est de type triflate, sulfonate, triflimidate, mésylate, perchlorate et hexafluorophosphate, en particulier est choisi parmi le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS), le tosylate (OTs), le triflate (OTf) et le méthylsulfonate (Ms).

10 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit film polymérique conducteur et transparent est à base de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), en particulier combiné à un contre-anion choisi parmi poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS), le tosylate (OTs), le triflate (OTf) et le méthylsulfonate (Ms), et plus particulièrement à base de PEDOT :PSS, PEDOT :OTs ou de PEDOT :OTf.

15 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit film polymérique conducteur et transparent possède une transmittance, sur l'ensemble du spectre visible, supérieure ou égale à 70 %, en particulier supérieure ou égale à 80 % et plus particulièrement supérieure ou égale à 85 %.

20 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit film polymérique conducteur et transparent possède une résistance surfacique inférieure ou égale à 500 ohm/carré, en particulier inférieure ou égale à 300 ohm/carré, de préférence inférieure ou égale à 150 ohm/carré et plus préférentiellement inférieure ou égale à 100 ohm/carré.

25 12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit film polymérique conducteur et transparent est supporté par un substrat présentant une transmittance, sur l'ensemble du spectre visible, supérieure ou égale à 70 %.

13. Dispositif transparent de chauffage par conduction, comprenant au moins :

- un substrat possédant une transmittance, sur l'ensemble du spectre visible, au moins égale à 70 % ;
- 30 - à titre d'élément chauffant transparent, un film polymérique conducteur et transparent formé à au moins 70 % en poids d'un ou plusieurs polymère(s) poly(thio- ou séléno-)phénique(s) sous une forme combinée ou non avec un ou plusieurs contre-anion(s)

et ne comprenant pas de réseau percolant de matériaux électriquement conducteurs annexes, de préférence étant exempt de matériaux électriquement conducteurs annexes, ledit film étant supporté par le substrat;

- des électrodes de reprise de contact ;

5 ledit dispositif comprenant en surface externe dudit film polymérique conducteur et transparent au moins une couche d'encapsulation.

14. Dispositif selon la revendication précédente, dans lequel ladite couche d'encapsulation présente une transmittance, sur l'ensemble du spectre visible, supérieure ou égale à 70 %, en particulier supérieure ou égale à 80 % et plus particulièrement
10 supérieure ou égale à 90 %.

15. Dispositif selon la revendication 13 ou 14, dans lequel le film polymérique est tel que défini selon l'une quelconque des revendications 2 à 11.

16. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, dans lequel le substrat est en verre ou en polymères transparents tels que le polycarbonate, les
15 polyoléfinés, le polyéthersulfone, le polysulfone, les résines phénoliques, les résines époxy, les résines polyesters, les résines polyimides, les résines polyétheresters, les résines polyétheramides, le polyvinyl(acétate), le nitrate de cellulose, l'acétate de cellulose, le polystyrène, les polyuréthanes, le polyacrylonitrile, le polytétrafluoroéthylène (PTFE), les
20 polyacrylates tels que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polyarylate, les polyétherimides, les polyéthers cétones, les polyéthers éthers cétones, le polyfluorure de vinylidène, les polyesters tels que le polyéthylène téréphtalate (PET) ou polyéthylène naphthalate (PEN), les polyamides, la zircone, ou leurs dérivés.

17. Procédé de préparation d'un dispositif transparent de chauffage par conduction, comprenant au moins les étapes consistant à

25 (i) disposer d'un substrat possédant une transmittance, sur l'ensemble du spectre visible, d'au moins 70 % ;

 (ii) former, sur tout ou partie de la surface d'au moins l'une des faces dudit substrat, un film polymérique conducteur et transparent formé à au moins 70 % en poids d'un ou plusieurs polymère(s) poly(thio- ou séléno-)phénique(s) sous une forme combinée
30 ou non avec un ou plusieurs contre-anion(s), et ne comprenant pas de réseau percolant de matériaux électriquement conducteurs annexes, de préférence étant exempt de matériaux électriquement conducteurs annexes ;

(iii) établir des électrodes de reprise de contact, l'étape (iii) étant réalisée préalablement ou ultérieurement à la formation dudit film polymérique conducteur et transparent ; et

former, en surface externe dudit film polymérique conducteur et transparent,
5 une couche d'encapsulation, ladite couche d'encapsulation étant déposée avant ou après la formation des électrodes de reprise de contact, dans le cas où ces dernières sont établies ultérieurement à la formation du film polymérique conducteur et transparent.

18. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le film polymérique conducteur et transparent en étape (ii) est formé en surface du substrat par dépôt en phase
10 liquide, en particulier en phase aqueuse, d'un matériau à base de polymère poly(thio- ou séléno-)phénique, suivi d'une ou plusieurs étapes de séchage et éventuellement de lavage.

19. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le film polymérique conducteur et transparent en étape (ii) est formé en surface dudit substrat par polymérisation *in situ* d'au moins un monomère précurseur dudit polymère poly(thio- ou
15 séléno-)phénique.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, dans lequel la surface dudit substrat, destinée à supporter le film polymérique, est soumise à un pré-traitement, préalablement à la formation du film polymérique de l'étape (ii), en particulier un traitement d'activation, ledit traitement étant plus particulièrement réalisé par voie
20 sèche, notamment par UV/ozone ou plasma O₂ ou par voie humide, en particulier à l'aide d'une solution oxydante, notamment un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène.

21. Système de chauffage, désembuage et/ou dégivrage comprenant un dispositif transparent de chauffage par conduction tel que défini selon l'une quelconque
25 des revendications 13 à 16.

22. Système selon la revendication précédente, ledit système étant mis en œuvre pour un vitrage, un panneau de douche, un élément de miroiterie, une visière de moto, un masque de ski, glaces de phares, casques et masques de protection, des lunettes, un élément chauffant d'un appareil optoélectronique, par exemple un écran d'affichage,
30 objectifs de caméras, appareils photos, serres chauffantes, miroirs de rétroviseurs, en particulier pour une visière de casque ou un masque de ski.

1/2

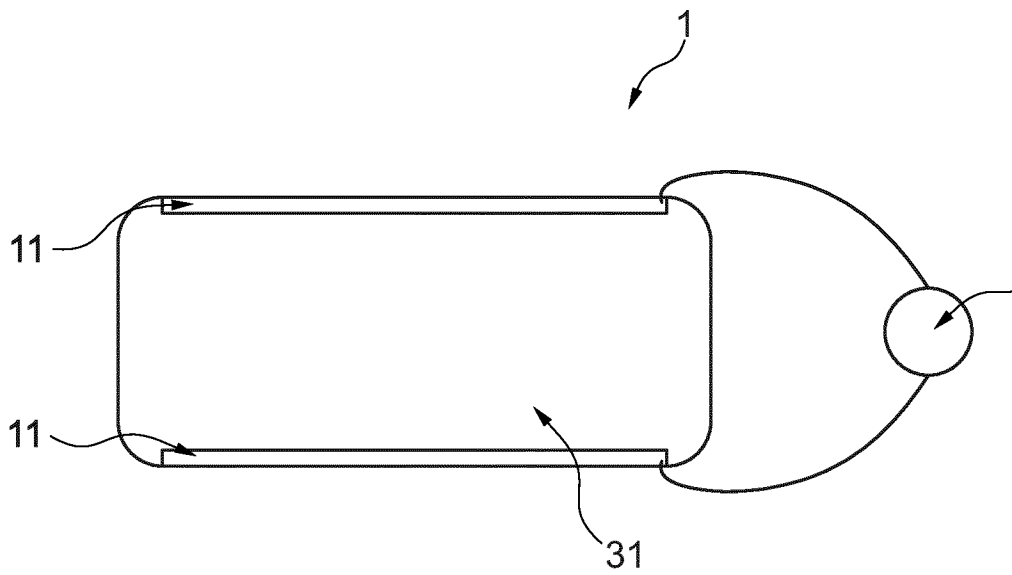


Fig. 1a

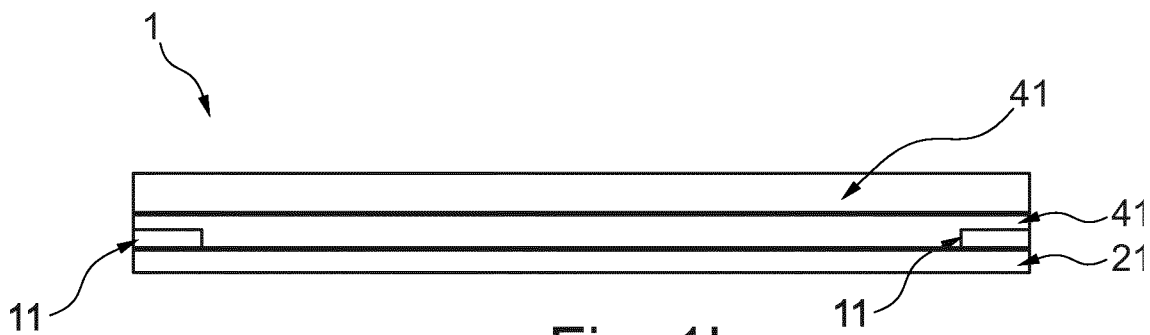


Fig. 1b

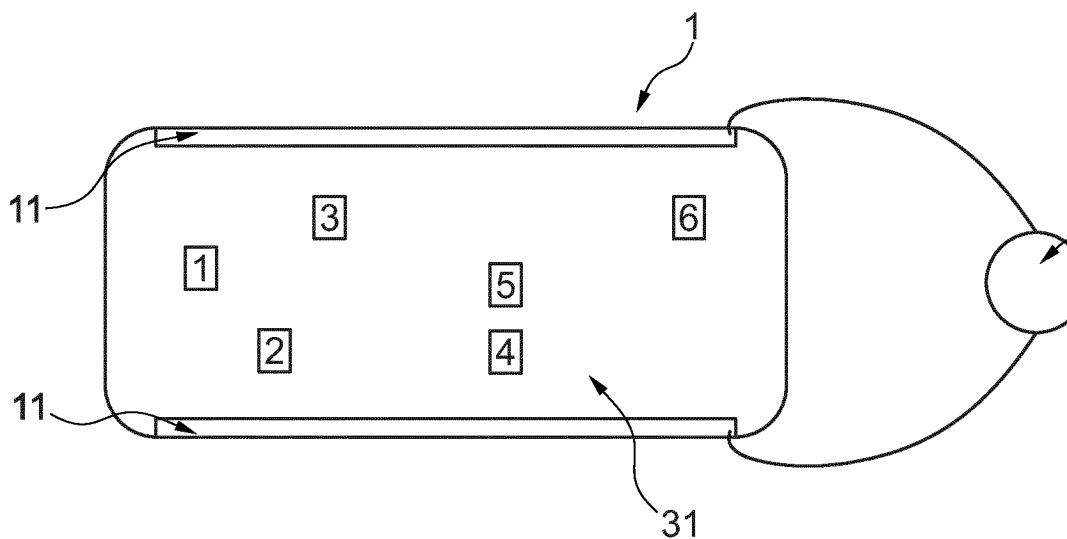


Fig. 2

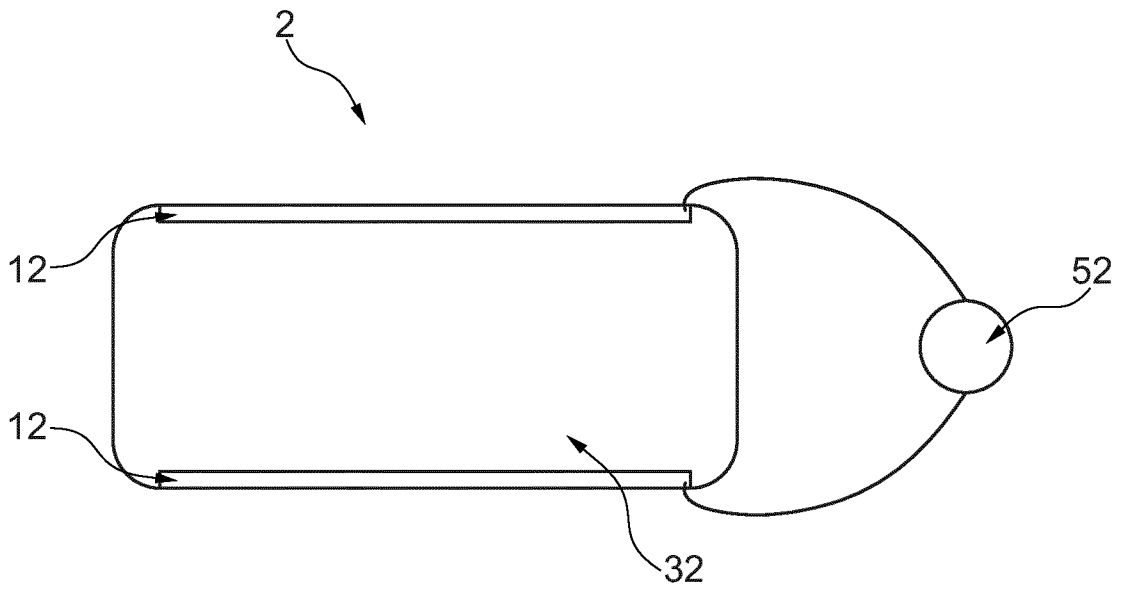


Fig. 3a

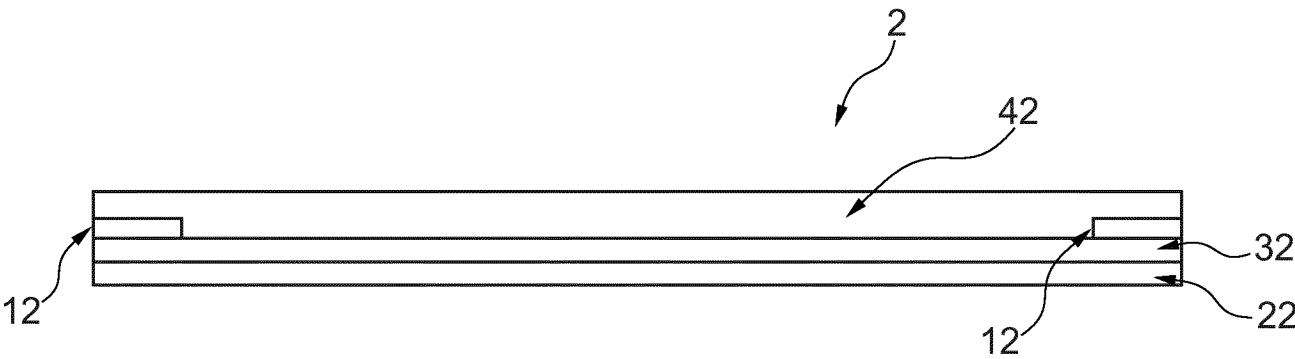


Fig. 3b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/075760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H05B3/04 H05B3/14 H05B3/84
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H05B

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/105886 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; DOEBLER MARTIN [DE]; POPHUSEN DIRK [DE]) 12 October 2006 (2006-10-12)	1,2,9, 11,13, 15,17-22
Y	page 1, line 1 - line 3 page 1, line 28 - line 33 page 2, line 14 - line 23 page 3, line 3 - line 7 page 4, line 1 - line 7 ----- -/--	4-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 January 2018

Date of mailing of the international search report

23/01/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Barzic, Florent

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/075760

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/091016 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 25 June 2015 (2015-06-25)	1-3, 9-17,21, 22 4-8
Y	page 1, line 1 - line 5 page 13, line 5 - line 14 claim 12 page 13, line 23 - line 26 page 12, line 8 - line 15 claim 17 page 24, line 6 - line 9 page 18, line 28 - line 34; figure 1 -----	
X	WO 2012/073474 A1 (NAGASE CHEMTEX CORP [JP]; FUJITA TAKAFUMI; HOSOMI TETSUYA) 7 June 2012 (2012-06-07)	1-3,9, 13,15, 17,21,22 4-8
Y	paragraph [0001] paragraph [0011] - paragraph [0013] paragraph [0017] - paragraph [0022] paragraph [0028] figure 1 -----	
Y	WO 2015/140249 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 24 September 2015 (2015-09-24) page 1, line 3 - line 9 page 2, line 19 - line 20 page 3, line 28 - page 4, line 12 page 5, line 5 - line 10 page 6, line 2 - line 4 page 6, line 9 - line 13 page 7, line 4 - line 6 -----	4-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/075760

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006105886	A1	12-10-2006	AT 468514 T 15-06-2010
		CA 2603266 A1 12-10-2006	
		CN 101184954 A 21-05-2008	
		DE 102005015903 A1 12-10-2006	
		EP 1869366 A1 26-12-2007	
		ES 2343268 T3 27-07-2010	
		JP 2008535192 A 28-08-2008	
		KR 20080005407 A 11-01-2008	
		US 2006227295 A1 12-10-2006	
		WO 2006105886 A1 12-10-2006	
WO 2015091016	A1	25-06-2015	CA 2932770 A1 25-06-2015
		CN 105981473 A 28-09-2016	
		EA 201691200 A1 30-11-2016	
		EP 3085199 A1 26-10-2016	
		JP 2017510022 A 06-04-2017	
		KR 20160095156 A 10-08-2016	
		US 2016374150 A1 22-12-2016	
		WO 2015091016 A1 25-06-2015	
WO 2012073474	A1	07-06-2012	JP WO2012073474 A1 19-05-2014
			WO 2012073474 A1 07-06-2012
WO 2015140249	A1	24-09-2015	EP 3119830 A1 25-01-2017
			FR 3018817 A1 25-09-2015
			US 2017107372 A1 20-04-2017
			WO 2015140249 A1 24-09-2015

PCT/EP2017/075760

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2015/091016 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 25 juin 2015 (2015-06-25)	1-3, 9-17,21, 22
Y	page 1, ligne 1 - ligne 5 page 13, ligne 5 - ligne 14 revendication 12 page 13, ligne 23 - ligne 26 page 12, ligne 8 - ligne 15 revendication 17 page 24, ligne 6 - ligne 9 page 18, ligne 28 - ligne 34; figure 1 -----	4-8
X	WO 2012/073474 A1 (NAGASE CHEMTEX CORP [JP]; FUJITA TAKAFUMI; HOSOMI TETSUYA) 7 juin 2012 (2012-06-07)	1-3,9, 13,15, 17,21,22
Y	alinéa [0001] alinéa [0011] - alinéa [0013] alinéa [0017] - alinéa [0022] alinéa [0028] figure 1 -----	4-8
Y	WO 2015/140249 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 24 septembre 2015 (2015-09-24) page 1, ligne 3 - ligne 9 page 2, ligne 19 - ligne 20 page 3, ligne 28 - page 4, ligne 12 page 5, ligne 5 - ligne 10 page 6, ligne 2 - ligne 4 page 6, ligne 9 - ligne 13 page 7, ligne 4 - ligne 6 -----	4-8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/075760

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2006105886 A1	12-10-2006	AT 468514 T CA 2603266 A1 CN 101184954 A DE 102005015903 A1 EP 1869366 A1 ES 2343268 T3 JP 2008535192 A KR 20080005407 A US 2006227295 A1 WO 2006105886 A1	15-06-2010 12-10-2006 21-05-2008 12-10-2006 26-12-2007 27-07-2010 28-08-2008 11-01-2008 12-10-2006 12-10-2006
WO 2015091016 A1	25-06-2015	CA 2932770 A1 CN 105981473 A EA 201691200 A1 EP 3085199 A1 JP 2017510022 A KR 20160095156 A US 2016374150 A1 WO 2015091016 A1	25-06-2015 28-09-2016 30-11-2016 26-10-2016 06-04-2017 10-08-2016 22-12-2016 25-06-2015
WO 2012073474 A1	07-06-2012	JP WO2012073474 A1 WO 2012073474 A1	19-05-2014 07-06-2012
WO 2015140249 A1	24-09-2015	EP 3119830 A1 FR 3018817 A1 US 2017107372 A1 WO 2015140249 A1	25-01-2017 25-09-2015 20-04-2017 24-09-2015