

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

—
PARIS
—

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 460 480

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 79 16855**

(54) Procédé de détection et d'analyse de gaz, notamment pour la prévention des incendies.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). G 01 N 27/12; A 62 C 39/02.

(22) Date de dépôt..... 29 juin 1979, à 14 h.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 4 du 23-1-1981.

(71) Déposant : COMPAGNIE CENTRALE SICLI, SA, résidant en France.

(72) Invention de : Liang-Tsé Yu, René Emile Buvet, Roger Vallot, Bernard Lauwick, Jean-Claude Lanore et Philippe Detriché.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Pierre Loyer,
18, rue de Mogador, 75009 Paris.

La présente invention concerne un procédé d'analyse de gaz ou de vapeur, pour une application à la sécurité et plus particulièrement un procédé mettant en jeu les propriétés électriques de certains semi-conducteurs organiques lorsqu'ils sont mis en présence du gaz ou de la vapeur à contrôler. Elle concerne aussi les dispositifs de mise en oeuvre du procédé.

Actuellement l'utilisation de semi-conducteurs (organiques ou non) en détection de gaz, telle que par exemple, on en trouve une description dans les rapports N.T.I.S. N 75. 19 443 et N.T.I.S. N 75. 18 431 se heurte à des problèmes de manque de sélectivité et de réversibilité. En particulier ces semi-conducteurs sont le plus souvent sensibles à l'humidité, la réponse donnée par les variations de l'humidité ambiante pouvant être du même ordre, ou même supérieure à celle donnée par le gaz à détecter. Pour d'autres applications et en particulier dans le cas de la sécurité incendie, ces semi-conducteurs peuvent présenter une sélectivité qui n'aïlle pas dans le sens de la sécurité. En effet, ils peuvent avoir une réponse précoce lors de feux vifs, et être lents à détecter un feu couvant.

La présente invention se propose donc de concevoir des éléments capteurs sélectifs mais couvrant bien tout le risque à protéger et présentant de plus un bon caractère de réversibilité.

Il apparaît qu'un grand nombre d'éléments semi-conducteurs voient leurs propriétés modifiées en présence de certains gaz, et en particulier la conductivité. On trouvera notamment un exposé du couplage entre les propriétés d'échanges et les propriétés électriques des semi-conducteurs dans l'ouvrage intitulé "chimie macromoléculaire" (HERMANN).

Les gaz les plus souvent rencontrés au cours d'une combustion sont: CO, CO₂, NO, NO₂, HCl, NH₃, HCN, SO₂. Il apparaît donc que si l'on veut contrôler un phénomène de combustion, il faut pouvoir détecter ces gaz caractéristiques. L'utilisation de semi-conducteurs dont on mesure l'évolution de la conductivité en présence de ces gaz permet ce contrôle.

L'invention a pour objet un procédé de détection et d'analyse de gaz ou de vapeur applicable à la prévention de risques et en particulier des risques liés à la combustion et, consistant à contrôler le milieu à protéger par une unité sensible élémentaire comprenant un élément semi-conducteur organique dont la conductivité évolue en présence du ou des gaz et/ou vapeurs à contrôler, caractérisé en ce que le semi-conducteur organique appartient à l'un des groupes suivants:

- les dérivés quinoniques polymères ou non, contenant ou non d'autres types de fonctions polaires;
- les amines ou polyamines aromatiques salifiées ou non.

- les amines ou polyamines aromatiques et hétérocycliques salifiées ou non;
 - les indophénols;
 - les dérivés phénoliques contenant ou non des fonctions azotées et/ou des groupes carboxyliques;
 - les dérivés azotiques ou diazotiques aromatiques contenant ou non d'autres types de groupements azotés;
 - les amides ou polyamides aromatiques contenant ou non d'autres types de groupements azotés;
 - les amino-acides;
 - les polymères donneurs;
 - les complexes organiques à transfert de charge comportant un polymère donneur associé à un accepteur fort ou faible.
- Selon d'autres caractéristiques de l'invention:
- on fait subir au produit semi-conducteur organique des traitements complémentaires tels qu'une préparation par des solutions ou atmosphères de niveaux variables d'oxydation ou de réduction;
 - on fait subir au produit semi-conducteur organique un mélange préalable à des éléments inertes, ou à un ou plusieurs produits semi-conducteurs;
 - le produit semi-conducteur organique est mis en oeuvre selon une technique de peinture;
 - le produit semi-conducteur organique est mis en oeuvre selon une technique d'évaporation sous vide;
 - le produit semi-conducteur organique est mis en oeuvre selon une technique de frittage;
 - le produit semi-conducteur organique est mis en oeuvre selon une technique de dépôt électrolytique;
 - le produit semi-conducteur organique est mis en oeuvre en réalisant des collodions;
 - on fait subir à l'unité sensible élémentaire des traitements complémentaires tels qu'une irradiation infrarouge ou X, ou une compression;
 - on dispose sous forme de capteur une seule unité sensible ou un montage du type série et/ou parallèle de plusieurs unités sensibles élémentaires, de façon à couvrir tout un spectre caractéristique du risque à prévenir;
 - on interpose entre le capteur et le milieu à protéger

des filtres ou membranes ayant des propriétés de diffusivité sélective vis-à-vis des gaz ou vapeur à détecter, de façon à assurer la prévention d'un risque spécifique en s'affranchissant des parasites et poussières;

- 5 - on utilise deux capteurs dans un pont de mesure, l'un servant de référence;
 - on analyse les variations relatives du signal délivré par le capteur.

10 D'autres caractéristiques de l'invention ressortent de la description suivante faite avec référence au dessin annexé sur lequel on peut voir:

- Figure 1, une vue de trois modes de réalisation de supports utilisables pour la fabrication des unités sensibles;
 - Figure 2, un schéma simplifié d'un mode de réalisation
15 tion d'un circuit électrique de détection et d'alarme à pont de Wheatstone, fonctionnant par franchissement de seuil;
 - Figure 3, un schéma simplifié d'un autre mode de réalisation d'un circuit électrique de détection et d'alarme fonctionnant par variation relative d'une grandeur électrique
20 comme la résistance de l'unité sensible.

En se reportant à la figure 1, on voit que les unités sensibles sont constituées d'un support isolant portant un jeu d'électrodes en forme de peignes, selon les variantes 1-a, 1-b, et 1-c, sur lequel on vient déposer un semi-conducteur organique
25 au moyen d'une technique de peinture par exemple :

Sur la figure 2, une unité sensible élémentaire active 1 est montée en série avec une unité sensible de référence 2 dans une branche d'un pont de Wheatstone. L'autre branche du pont est constituée par une résistance fixe 3 en série avec un potentiomètre 4 et une résistance fixe 5 par exemple.

Le curseur du potentiomètre 4 est relié à une entrée d'un comparateur 6 dont l'autre entrée (inversée par exemple) est reliée au point commun aux deux unités sensibles 1 et 2.

La sortie du comparateur 6 est reliée à la base d'un
35 transistor 7 dans le circuit de collecteur duquel est branché un avertisseur sonore 8, par exemple. L'ensemble du circuit étant sous tension, le réglage du curseur du potentiomètre 4 permet de fixer un seuil caractéristique d'un niveau de sécurité. Si l'unité sensible active est affectée par une émission de gaz,
40 sa résistance varie et le comparateur détecte un déséquilibre.

Le transistor 7 devient alors conducteur et l'avertisseur sonore 8 fonctionne. Ce circuit de détection permet de signaler le franchissement d'un seuil.

Le circuit de la figure 3 comprend une seule unité sensible élémentaire 9 qui donne en permanence un signal proportionnel à sa résistance R. Ce signal électrique est amplifié par un amplificateur 10, puis dérivé en 11. A la sortie du dérivateur 11, on a donc un signal proportionnel à la dérivée de la résistance dR/dt . Ce signal dérivé passe dans un filtre 12.

Si le signal dérivé dR/dt est très faible ou très élevé, le filtre permet de l'éliminer de façon à ne pas déclencher d'alarme car les perturbations trop faibles ou trop fortes ne correspondent pas au phénomène à surveiller.

Si le signal dérivé franchit le filtre 12, il déclenche un circuit 13 à transistor par exemple pour la commande de l'avertisseur sonore 14.

On a obtenu avec la technique de peinture utilisée des unités sensibles élémentaires à base de produits semi-conducteurs organiques selon la liste ci-après. Chacun de ces éléments capteurs mis en présence d'un ou plusieurs produits de combustion présente une modification de résistance mesurable.

Chacun de ces éléments capteurs a également dans ces conditions présenté une bonne propriété de réversibilité.

1. Groupe des dérivés quinoniques polymères ou non contenant ou non d'autres types de fonctions polaires, en particulier:

- Chloranile
- Polybenzoquinone

2. Groupe des amines ou polyamines aromatiques salifiées ou non, en particulier:

- Tartrazine
- Bleu de Toluidine
- Violet de β Naphtol
- Bleu lumière
- Polyaniline réduite
- Polypyrrole réduit.

3. Groupe des amines ou polyamines aromatiques et hétérocycliques salifiées ou non, en particulier;

- Safranine
- Indole
- Jaune d'acridine
- Bleu de méthylène
- Polypyrrole

4. Groupe des indophénols, en particulier:
- Bleu d'indophénol
 - Phénol-indophénol
 - Phénol-indo-dichlorophénol
 - 5 - Polyaniline oxydée
5. Groupe des dérivés phénoliques contenant ou non des fonctions azotées, des groupes carboxyliques en particulier:
- Galléine
 - Dichloro - 2' - 7' Fluorescéine
 - 10 - Résazurine
6. Groupe des dérivés azoïques ou diazoïques aromatiques contenant ou non d'autres types de groupements azotés, en particulier:
- Ethyl orangé
 - 15 - Jaune d'aniline
7. Groupe des amides ou polyamides aromatiques contenant ou non d'autres types de groupements azotés, en particulier:
- Benzanilide
 - Nitro - 4 - acétanilide
 - 20 -
8. Groupe des amino-acides contenant ou non des groupes amides primaires ou secondaires, en particulier:
- L (-) Histidine
 - Glycine
 - L-leucyl-leucyl-leucine
 - 25 - Acide L-glutamique
 - N-Acétyle-L Triptophane, amide
 - N-Acétyle Thyrosine, amide
9. Groupe des polymères donneurs, en particulier:
- Polypérylènes
 - 30 - Polyvinyl-pyridine
10. Groupe des complexes organiques à transfert de charges comportant un polymère donneur associé à un accepteur fort ou faible, en particulier:
- Complexe polybenzoquinone - polypérylène
 - 35 - Complexe chloranile - polypérylène
- Un produit appelé polypérylène a été obtenu par condensation du dianhydride pérylénique sur lui-même en présence d'un catalyseur FRIEDEL - KRAFT, entre 200° et 300°.
- Les courbes des exemples 1 à 10 donnent des réponses
- 40 de ces éléments capteurs, pour chacun des groupes précédents, et

pour des feux d'alcool ou des combustions avec ou sans flamme de cellulose, pour quelques uns de ces produits. Dans le cas d'un feu d'alcool, on contrôle la combustion de 0,5 cm³ d'alcool, mis dans une coupelle de diamètre 5 cm., l'unité sensible étant à 20 cm.

5 au-dessus de cette coupelle.

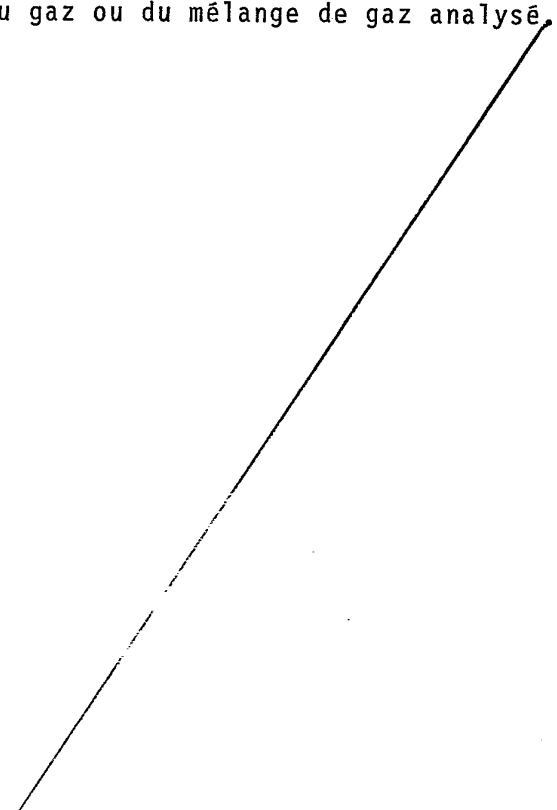
Pour la cellulose, on prend un échantillon de 4 cm², l'unité sensible étant à 10 cm. au-dessus de cet échantillon.

Pour la combustion sans flamme, l'échantillon est déposé sur une plaque à environ 220°.

10 Pour chacun des exemples, le sens de défilement du papier est de la gauche vers la droite, à 1 mm/s.

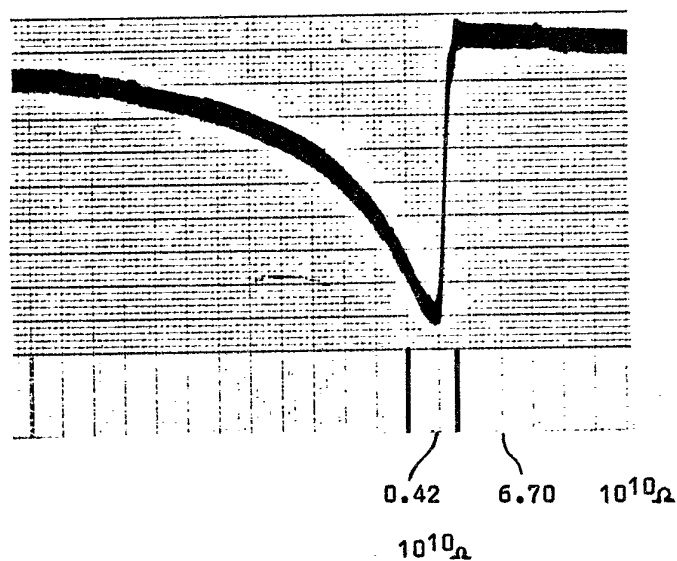
En ordonnées est portée la valeur de la résistance électrique de l'unité sensible élémentaire.

15 Chacune de ces courbes met en évidence la propriété de récupération, celle-ci restant caractéristique du produit semi-conducteur utilisé et du gaz ou du mélange de gaz analysé.



EXEMPLE 1

PRODUIT DU GROUPE 1



Benzoquinone

Solvant - éther

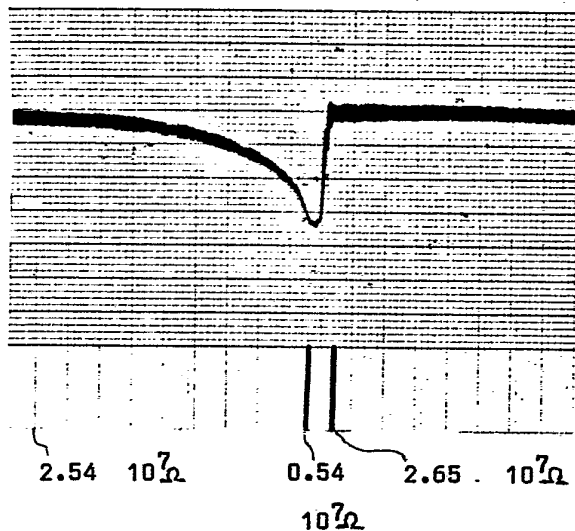
Réponse à un feu sans flamme de cellulose

Temps de réponse : 3 s

$\Delta R/R_{\max.}$: - 93.7 %

Temps de récupération : 7 67 s

EXEMPLE 2 PRODUIT DU GROUPE 2

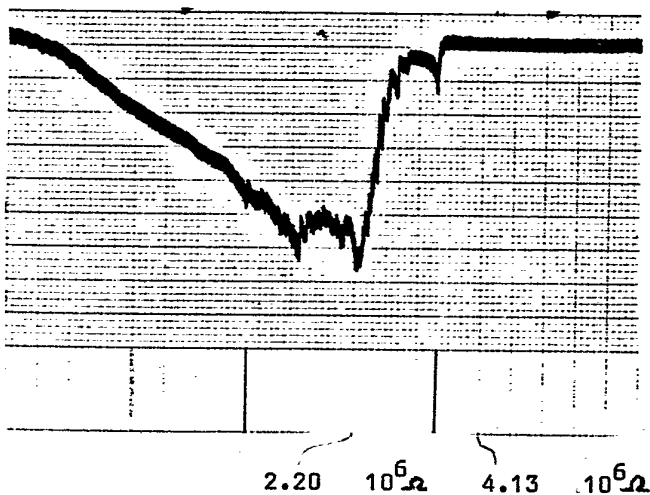


Polypyrrole

Solvant - éther

Combustion sans flamme de
cellulose

Temps de réponse : 2 s

 $\Delta R/R_{\max.}$: - 79.6 %Temps de récupération :
> 45 s

Bleu lumière

Solvant eau

Temps de séchage après mise
en oeuvre : 48 h

Réponse à un feu d'alcool

Temps de réponse : 14 s

 $\Delta R/R_{\max.}$: - 46.7 %Temps de récupération :
> 39 s

EXEMPLE 3 PRODUIT DU GROUPE 3

Bleu de méthylène - éosine

Solvant - eau

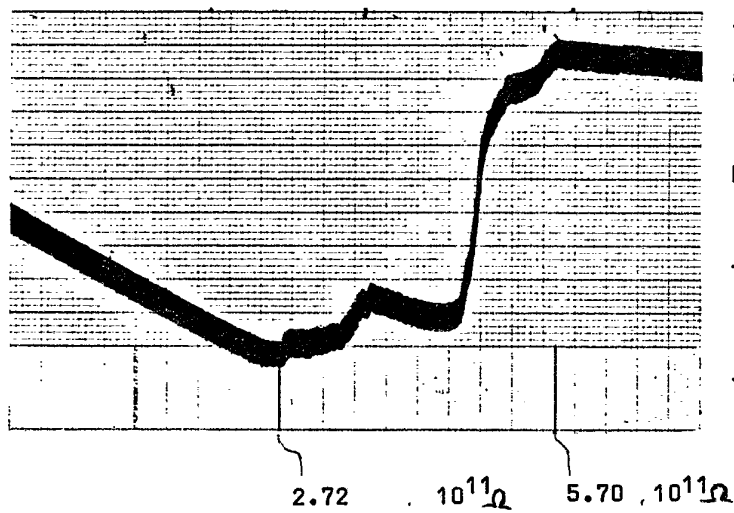
Temps de séchage
après mise en oeuvre :
48 h

Réponse à un feu
d'alcool

Temps de réponse : 17s

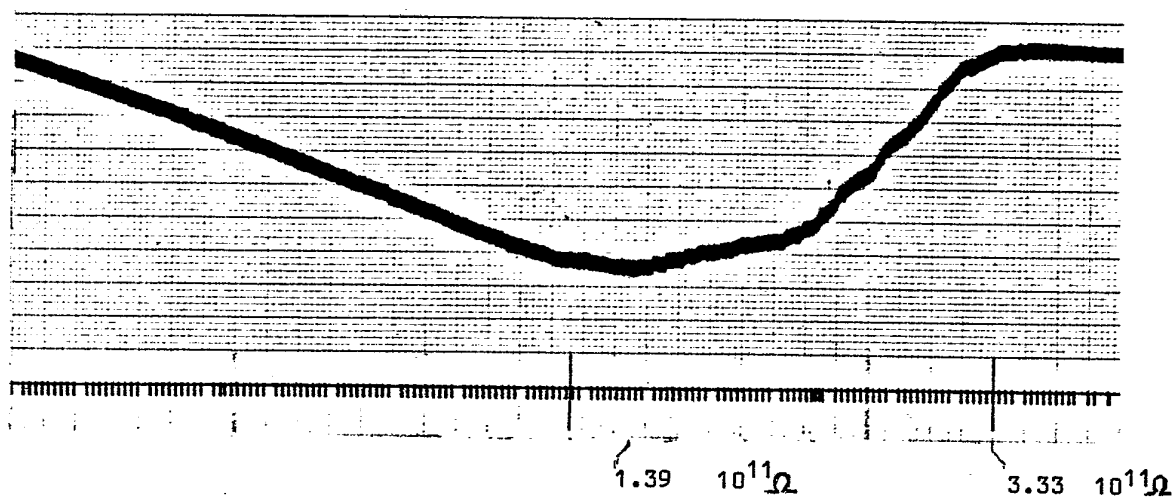
 $\Delta R/R_{\max.} : - 52.3\%$

Temps de récupération
: > 60 s



EXEMPLE 4

PRODUIT DU GROUPE 4



Bleu d'indophénol

Solvant - éther

Réponse à un feu d'alcool

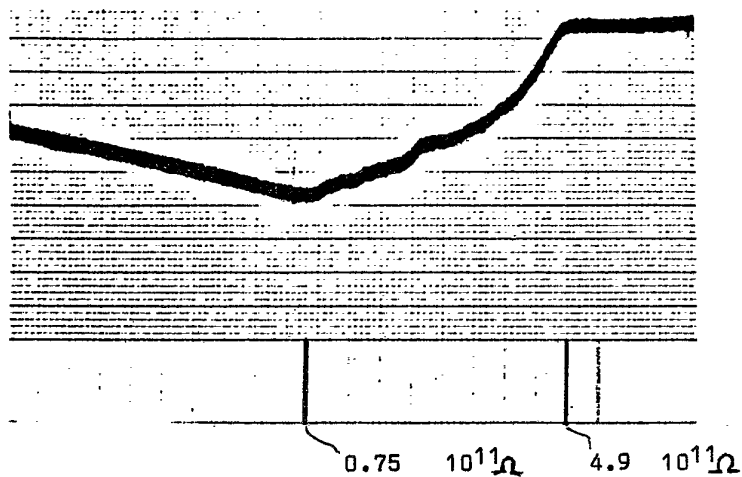
Temps de réponse : 55 s

 $\Delta R/R_{\text{max.}}$: - 58.3 %

Temps de récupération : > 90 s

EXEMPLE 5

PRODUIT DU GROUPE 5



Dichloro - 2' - 7' Fluoresceine

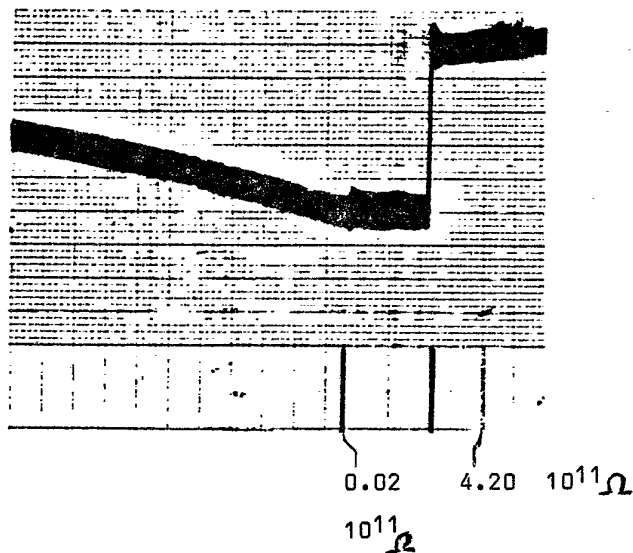
Solvant eau - Temps de séchage après mise en oeuvre : 48 h

Réponse à un feu d'alcool

Temps de réponse : 42 s

 $\Delta R/R_{\max.}$: - 84.7 %

Temps de récupération : > 60 s



Galléine

Solvant C Cl_4

Réponse à un feu sans flamme de cellulose

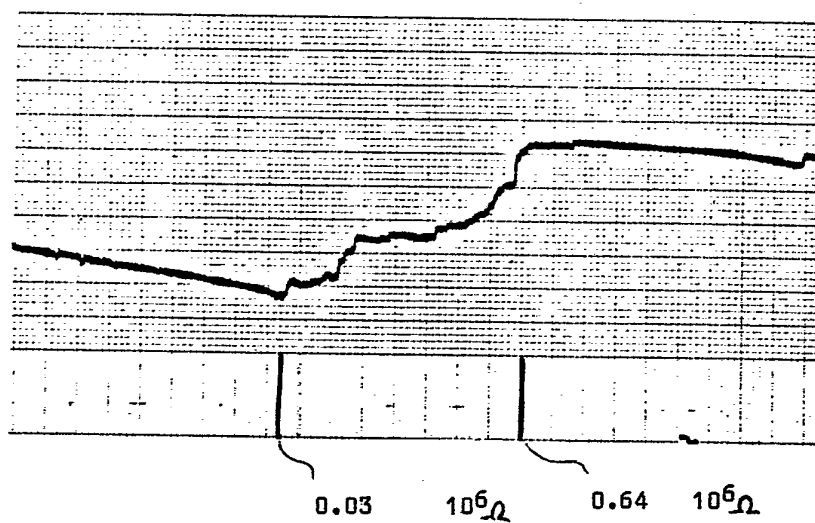
Temps de réponse : négligeable

 $\Delta R/R_{\max.}$: - 99.5 %

Temps de récupération : > 70 s

EXEMPLE 6

PRODUIT DU GROUPE 6



Jaune d'aniline

Solvant - éther

Réponse à un feu d'alcool

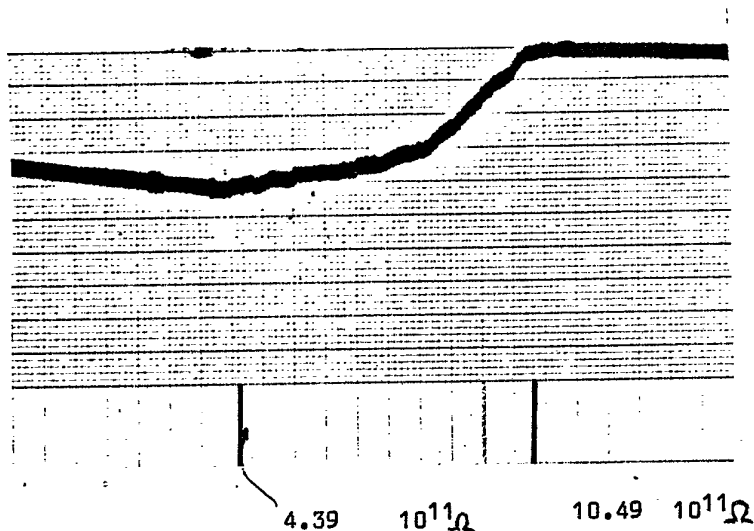
Temps de réponse : 39 s

 $\Delta R/R_{\max.}$: - 95 %

Temps de récupération : > 50 s

EXEMPLE 7

PRODUIT DU GROUPE 7



Nitro-4- acétanilide

Solvant - eau

Temps de séchage après mise
en oeuvre 48 h

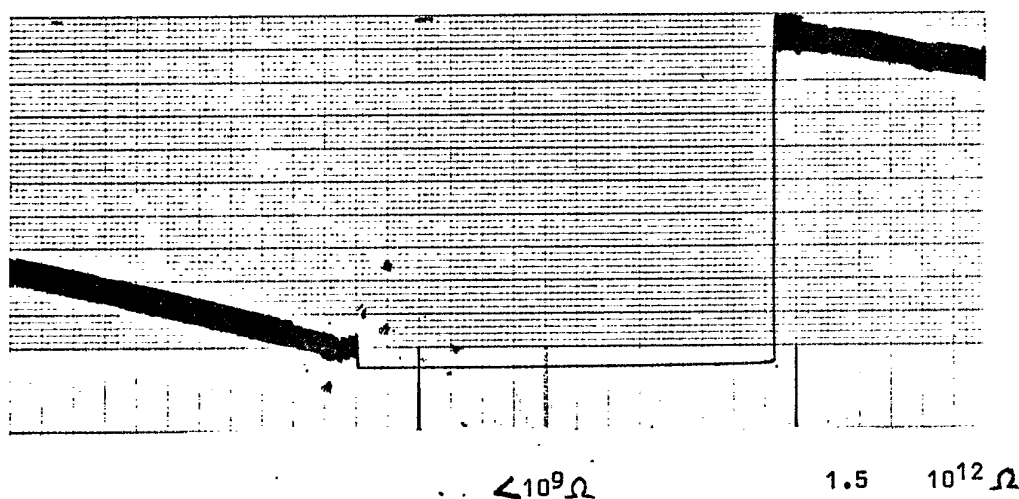
Réponse à un feu d'alcool

Temps de réponse : 47 s

 $\Delta R/R_{\max.}$: 58.2%

Temps de récupération :

> 40 s



Benzanilide

Support utilisé pour peindre - eau

Temps de séchage après mise en oeuvre : 48 h

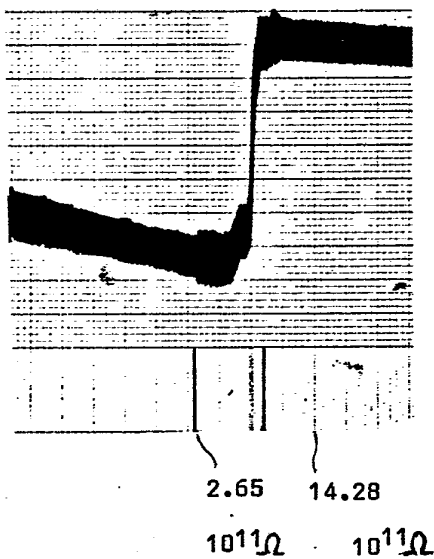
Réponse à une combustion sans flamme de cellulose

Temps de réponse : négligeable

 $\Delta R/R_{\max.}$: 99.9 %

Temps de récupération : > 120 s

EXEMPLE 8 PRODUIT DU GROUPE 8

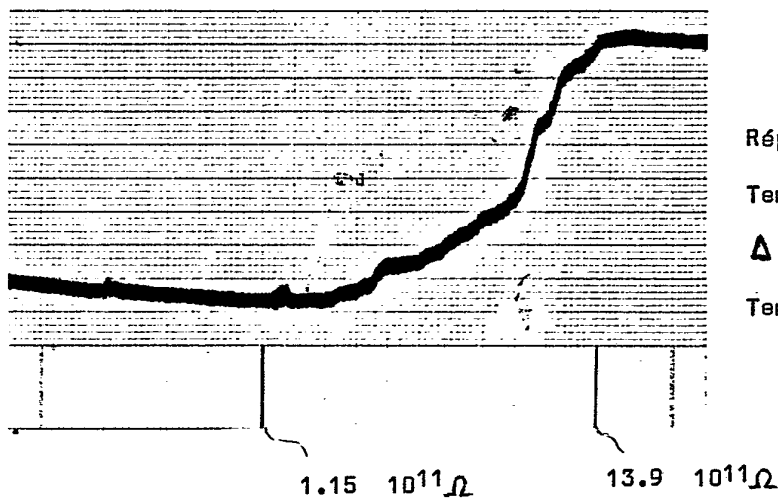


(1 -) Histidine

Solvant- éther

Réponse à une combustion sans
flamme de cellulose

Temps de réponse : négligeable

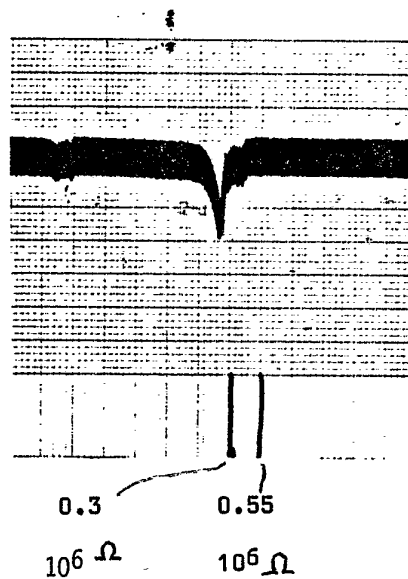
 $\Delta R/R_{\max.}$: - 39.4 %Temps de récupération : > 30 s

Réponse à un feu d'alcool

Temps de réponse : 53 s

 $\Delta R/R_{\max.}$: 91.7 %Temps de récupération : > 40 s

EXEMPLE 9 PRODUIT DU GROUPE 9



Polypérylène

Solvant - alcool

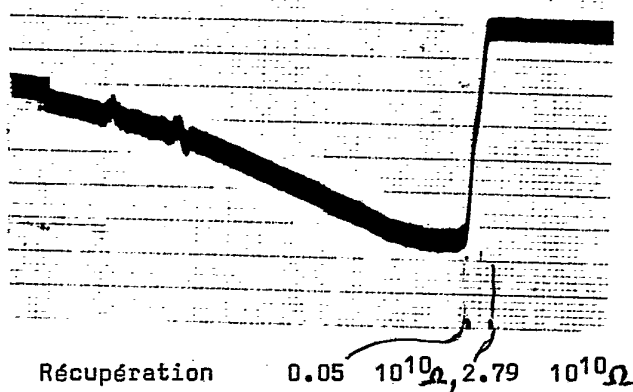
Réponse à un feu sans flamme de cellulose

Temps de réponse : 5 s

$\Delta R/R_{\max.}$: - 45.5 %

Temps de récupération : 5 s

EXEMPLE 10 PRODUIT DU GROUPE 10

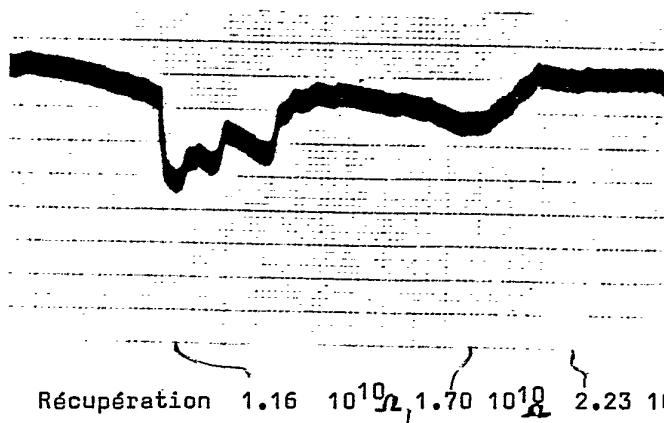


Complexe chloranile -
polypérylène
Solvant - acétone
Combustion sans flamme
de cellulose

Temps de réponse : 3 s

$\Delta R/R_{\text{max.}}$: - 98 %

Temps de récupération :
> 70 s



Complexe chloranile -
polypérylène
Solvant - acétone
Combustion alcool

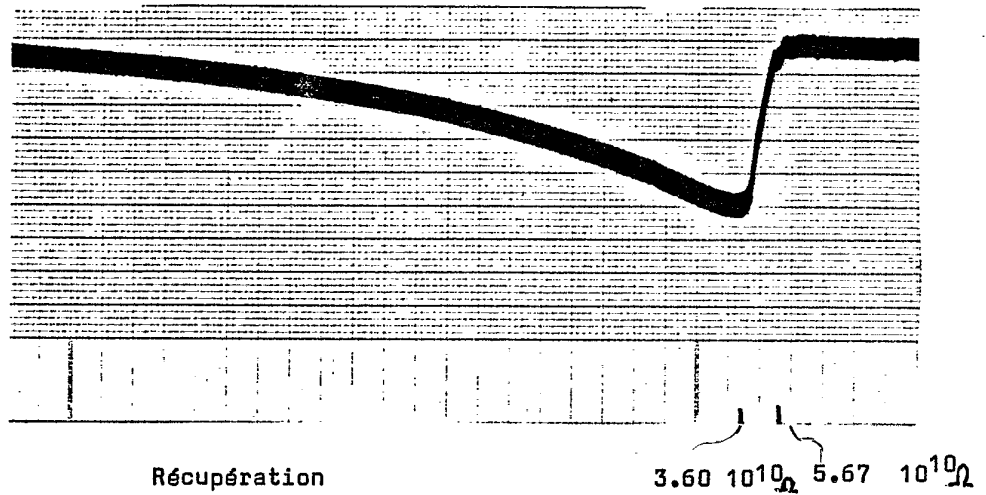
Temps de réponse : 11 s

$\Delta R/R_{\text{max.}}$: -28%

Temps de récupération :
> 25 s

EXEMPLE 11 PRODUIT DU GROUPE 7

Mise en oeuvre de benzanilide à partir d'un collodion obtenu avec de la gélatine.

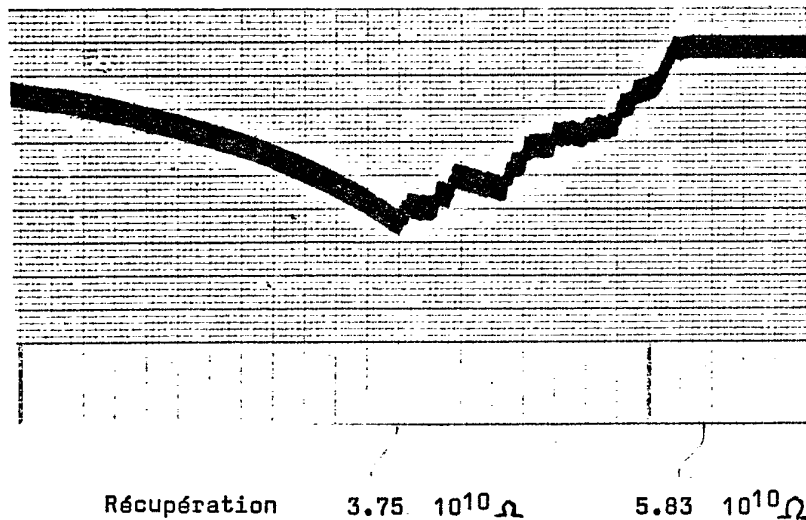


Combustion sans flamme cellulose

Temps de réponse : 6 s

$\Delta R/R_{\max.}$: - 37 %

Temps de récupération : > 110 s



Réponse à un feu d'alcool

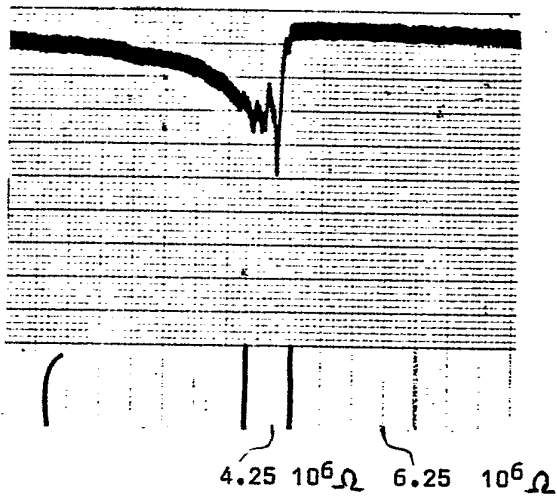
Temps de réponse : 42 s

$\Delta R/R_{\max.}$: - 36 %

Temps de récupération : > 60 s

EXEMPLE 12 INFLUENCE DE LA PREPARATION DANS DES MILIEUX
DE P.H. DIFFERENTS SUR LA REPONSE DU CAPTEUR

REPONSE A UN FEU SANS FLAMME DE CELLULOSE



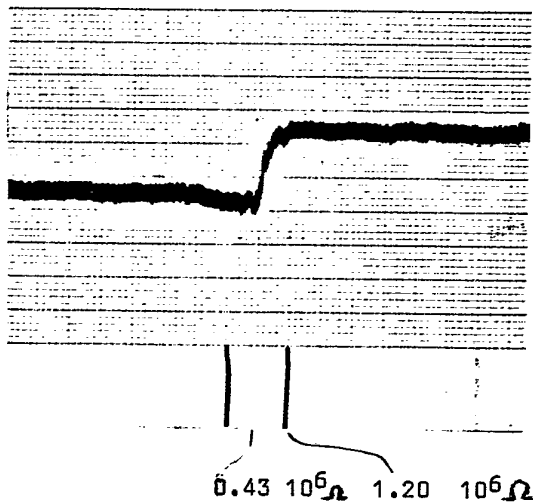
Polyaniline (lavée)

Solvant - éther

Temps de réponse : 2 s

$\Delta R/R_{\max.}$: - 32 %

Temps de récupération : > 40 s



Polyaniline (acide)

Solvant - éther

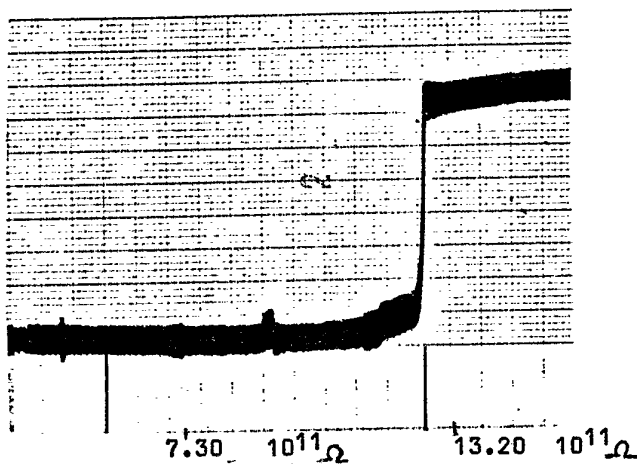
Temps de réponse : 5 s

$\Delta R/R_{\max.}$: - 64 %

Temps de récupération :
plusieurs heures

EXEMPLE 13 MONTAGE EN PARALLELE D'UNE UNITE SENSIBLE ELEMENTAIRE
A BASE DE GALLEINE ET D'UNE UNITE SENSIBLE ELEMENTAIRE
A BASE DE DICHLORO 2' - 7' - FLUORESCÈINE

A) REPONSE A UNE COMBUSTION SANS FLAMME DE CELLULOSE.

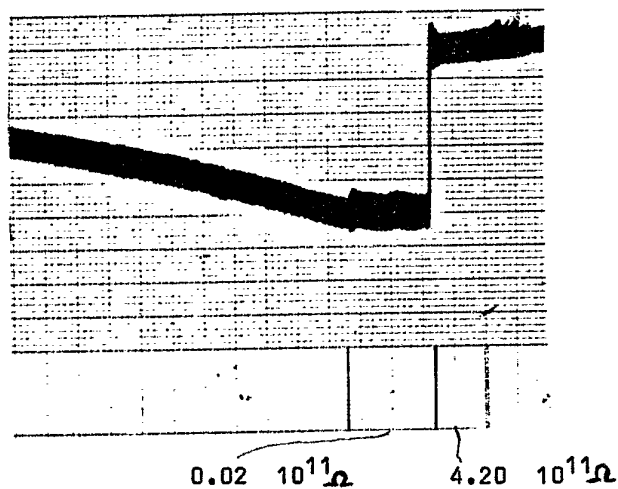


Dichloro 2' - 7' fluorescène

Solvant - eau

Temps de séchage : 24 h

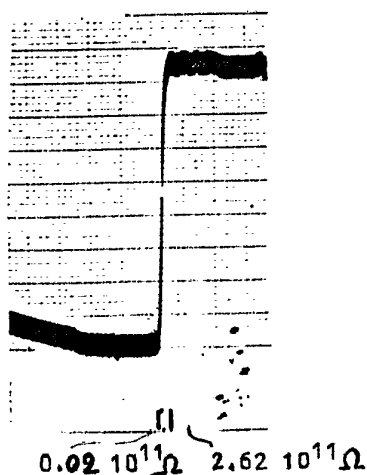
$\Delta R/R_{\max.}$: - 45 %



Galléine

Solvant C Cl₄

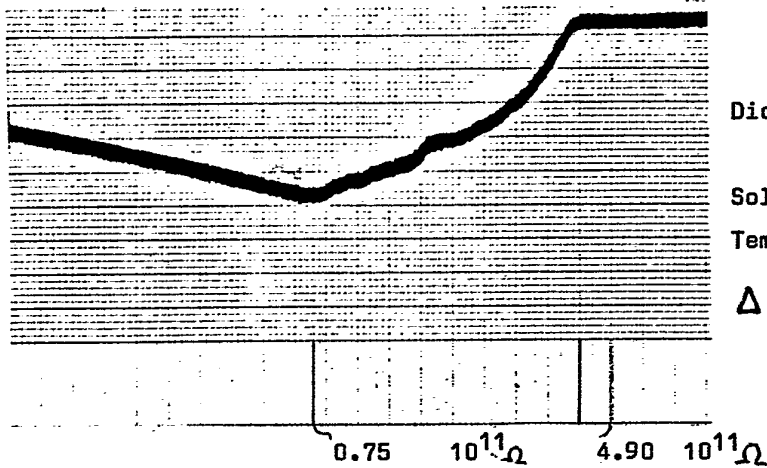
$\Delta R/R_{\max.}$: - 99.6 %



Montage en parallèle des deux unités
sensibles élémentaires précédentes.

$\Delta R/R_{\max.}$: - 99.2 %

B) REPONSE A UN FEU D'ALCOOL

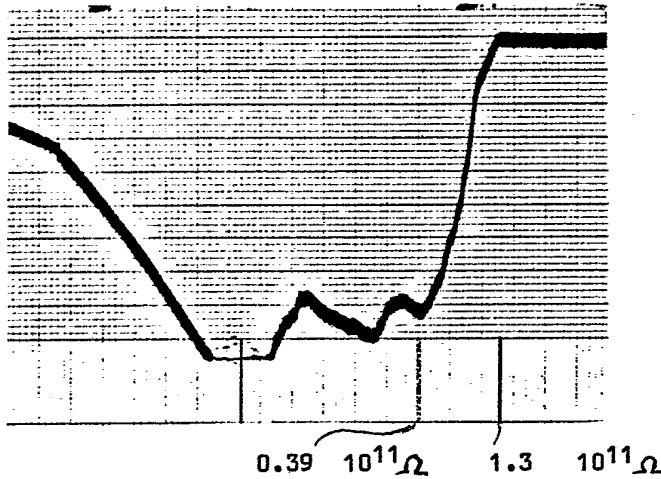


Dichloro 2' - 7'

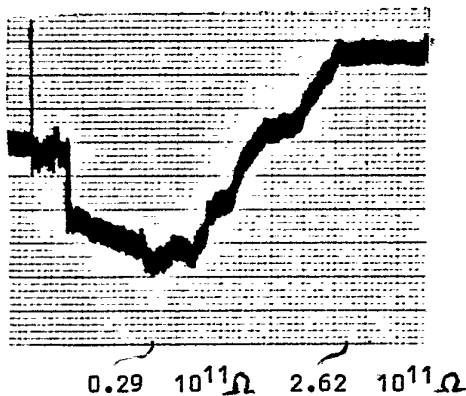
fluorescène

Solvant - eau

Temps de séchage : 24 h

 $\Delta R/R_{\max.} : - 85 \%$ 

Galléine

Solvant C Cl_4 $\Delta R/R_{\max.} : - 62 \%$ 

Montage en parallèle des deux
unités sensibles élémentaires
précédentes

 $\Delta R/R_{\max.} : - 89 \%$

Il apparaît donc que le montage d'unités sensibles élémentaires utilisant pour chacune des anomalies caractéristique du risque à contrôler le produit semi-conducteur le plus adapté, permet d'obtenir la meilleure sensibilité pour tout le spectre des anomalies à contrôler.

La mise en oeuvre de ces produits peut s'effectuer selon un certain nombre de techniques, le but étant d'obtenir une bonne tenue mécanique de l'élément semi-conducteur au cours de son utilisation ainsi qu'une surface d'échange optimale entre
5 cet élément actif et l'ambiance.

Le produit semi-conducteur des groupes 1 à 10 peut être déposé en une couche mince sur un support isolant muni d'électrode⁹ (figure 1) selon une technique de peinture ou d'en-
duction. Le produit actif, c'est-à-dire le produit des groupes
10 de 1 à 10, éventuellement après traitement et mise en solution ou en suspension, est alors mis en solution ou en suspension dans un support: eau, CCl_4 , éther, alcool, benzène... Ce support peut être simplement un support du produit semi-conducteur pour la peinture, mais peut également intervenir au niveau de ses
15 propriétés (accroissement de sélectivité, augmentation de sensibilité ...). Le phénomène à contrôler conduisant à une modification de la conductivité, l'analyse de ce phénomène se fera en mesurant l'évolution de la résistance aux bornes des élec-
trodes (figures 2 et 3).

La mise en oeuvre du produit semi-conducteur peut s'effectuer selon des techniques de frittage. Dans ce cas, on peut utiliser les mêmes supports solides que ceux retenus pour la mise en oeuvre par la technique de peinture (figure 1). Sur ce support on dépose de 5 à 10 mg. de produit par cm^2 , et l'on
25 comprime le tout à des pressions variables entre 1 et 3 t/cm^2 . Le contrôle du phénomène se fait comme précédemment (figures 2 et 3).

La mise en oeuvre du produit semi-conducteur peut s'effectuer selon des techniques d'évaporation sous vide. Le
30 support isolant muni d'électrodes servant au dépôt et le traitement par mesure de grandeurs électriques (figures 2 ou 3), sont identiques à ceux retenus pour la technique de peinture.

La mise en oeuvre du produit semi-conducteur peut s'effectuer selon des techniques de dépôts électrolytiques, et
35 ceci pour certains polymères obtenus par voie électrochimique.

On peut par exemple prendre une solution de sulfate de pyrrole. Dans cette solution, on met une électrode de graphite (ou de tous métaux inattaquables) que l'on porte à un potentiel supérieur à 800 mV E.N.H. (électrode normale d'hydrogène). Dans
40 ces conditions, il se forme un dépôt de polypyrrole provenant

de l'oxydation du pyrrole. Il suffit ensuite de placer les électrodes sur ce dépôt pour disposer d'une unité sensible élémentaire dont on contrôle l'évolution par les traitements décrits aux figures 2 et 3.

5 La mise en oeuvre de produits semi-conducteurs peut s'effectuer en réalisant des collodions avec des polymères ou des copolymères comme liant et en particulier l'acétate de polyvinyle ou le chlorure de polyvinyle. Ce liant sert de support au produit semi-conducteur mais peut aussi intervenir au niveau de
10 la réponse du capteur pour ce qui est de sa sélectivité. Il intervient alors par ses propriétés de diffusivité sélective vis-à-vis de différents gaz et, par exemple vis-à-vis de la vapeur d'eau, par ses propriétés hydrophiles (gélatine), ou hydrophobes (polyvinylacétate, polystyrène). Cette propriété de diffusivité sélective constitue un résultat bien connu dans l'étude des membranes.
15 Dans le cas particulier d'un collodion à base de gélatine, la mise en oeuvre s'effectue de la façon suivante: on dissout à chaud (50° - 60°) 1 % en poids de gélatine dans 20 cc. d'eau distillée. On prélève 7 -8 cc. de la solution, et on lui ajoute 1 ou 2 gr.
20 du composé semi-conducteur. On fait une suspension de 1 à 2 heures, que l'on étale sur un support muni d'électrodes.

L'exemple 11 nous donne la réponse obtenue pour une combustion d'alcool et une combustion sans flamme de cellulose pour un collodion de ce type mettant en oeuvre de la benzanilide.

25 Dans le but d'adapter les caractéristiques (résistance, sensibilité, sélectivité) de l'unité sensible élémentaire, il est possible d'envisager un certain nombre de traitements:

- au niveau du produit semi-conducteur utilisé:
 - . mélange produit semi-conducteur - élément inerte
 - 30 . préparation du produit semi-conducteur dans des solutions ou des atmosphères de niveaux variables d'oxydation ou de réduction (Exemple 12, comparer les deux courbes).
 - . mélange de plusieurs produits semi-conducteurs.
- au niveau de l'unité sensible élémentaire:
 - 35 . irradiation infra-rouge,
 - . irradiation X,
 - . compression.

On peut adapter la sensibilité et/ou la sélectivité du capteur et ainsi s'affranchir de grandeurs perturbatrices
40 (humidité, éclaircissement ...) en regroupant des unités sensibles

élémentaires élaborées chacune à partir d'un seul produit semi-conducteur ou d'un mélange de ces produits, en des montages du type série et/ou parallèle, en interposant entre le capteur et l'ambiance des filtres ou membranes sélectifs vis-à-vis des gaz ou vapeurs à contrôler. Ce type de montage permet de plus dans le cas où la surveillance d'un risque suppose le contrôle de plusieurs gaz, de pouvoir utiliser pour chacun de ces gaz, l'unité sensible élémentaire la plus adaptée (Exemple 13, c'est le montage en parallèle qui donne la meilleure réponse).

La détection peut se faire en utilisant un système du type à pont de Wheatstone (figure 2). Dans ce cas, on utilise une unité sensible élémentaire active et une en référence. Ce dernier élément pouvant subir avec un certain retard les variations de l'ambiance cela permet de s'affranchir de certaines variations lentes qui ne seraient pas créées par le risque à détecter. Dans ce cas, on signale l'existence d'une perturbation liée à ce risque pour un certain déséquilibre du pont fixé au préalable et caractéristique du risque et du niveau de sécurité recherchés.

La détection peut également se faire à l'aide d'un seul élément capteur et en analysant les variations relatives délivrées par ce capteur (figure 3). Dans ce cas, on signale la présence du ou des gaz à détecter lorsque la valeur de ces variations relatives est comprise dans un certain intervalle caractéristique du risque à prévenir.

Ce type de traitement de signal permet de plus, de s'affranchir des grandeurs perturbatrices (variations d'humidité, éclairage). Ce type de traitement a déjà été développé pour des applications antérieures; il est entre autres utilisé dans le détecteur ionique type D.S.I. 40 de la gamme SICLI. Il permet en particulier dans ce cas de s'affranchir des variations lentes de l'ambiance (humidité, pression, température...)

Ce type de traitement peut s'adapter à chaque anomalie particulière à contrôler.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé de détection et d'analyse de gaz ou de vapeur applicable à la prévention de risque et en particulier des risques liés à la combustion et consistant à contrôler le milieu à protéger par une unité sensible élémentaire comprenant
5 un élément semi-conducteur organique dont la conductivité évolue en présence du ou des gaz et/ou vapeurs à contrôler caractérisé en ce que le semi-conducteur organique appartient à l'un des groupes suivants:

- 10 - les dérivés quinoniques polymères ou non, contenant ou non d'autres types de fonctions polaires;
- les amines ou polyamines aromatiques salifiées ou non;
- les amines ou polyamines aromatiques et hétéro-cycliques salifiées ou non;
- les indophénols;
- 15 - les dérivés phénoliques contenant ou non des fonctions azotés et/ou des groupes carboxyliques;
- les dérivés azoïques ou diazoïques aromatiques contenant ou non d'autres types de groupements azotés;
- les amides ou polyamides aromatiques contenant ou non
20 d'autres types de groupements azotés;
- les amino-acides;
- les polymères donneurs;
- les complexes organiques à transfert de charge comportant un polymère donneur associé à un accepteur fort ou faible.

25 2.- Procédé de détection selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on fait subir au produit semi-conducteur organique des traitements complémentaires tels qu'une préparation par des solutions ou atmosphères de niveaux variables d'oxydation ou de réduction.

30 3.- Procédé de détection selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on fait subir au produit semi-conducteur organique un mélange préalable à des éléments inertes ou à un ou plusieurs produits semi-conducteurs.

35 4.- Procédé de détection selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le produit semi-conducteur organique est mis en oeuvre selon une technique de peinture.

5.- Procédé de détection selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le produit semi-conducteur

organique est mis en oeuvre selon une technique d'évaporation sous vide.

6.- Procédé de détection selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le produit semi-conducteur
5 organique est mis en oeuvre selon une technique de frittage.

7.- Procédé de détection selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le produit semi-conducteur organique est mis en oeuvre selon une technique de dépôt électrolytique.

10 8.- Procédé de détection selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le produit semi-conducteur organique est mis en oeuvre en réalisant des collodions.

9.- Procédé de détection selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que l'on fait subir à
15 l'unité sensible élémentaire des traitements complémentaires tels qu'une irradiation infra-rouge ou X, ou une compression.

10.- Procédé de détection selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'on dispose sous forme de capteur une seule unité sensible ou un montage du type série
20 et/ou parallèle de plusieurs unités sensibles élémentaires, de façon à couvrir tout un spectre caractéristique du risque à prévenir.

11.- Procédé de détection selon la revendication 10 caractérisé en ce que l'on interpose entre le capteur et le milieu
25 à protéger des filtres ou membranes ayant des propriétés de diffusivité sélective vis-à-vis des gaz ou vapeurs à détecter, de façon à assurer la prévention d'un risque spécifique en s'affranchissant des parasites et poussières.

12.- Procédé de détection selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que l'on utilise deux capteurs
30 dans un pont de mesure, l'un servant de référence.

13.- Procédé de détection selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que l'on analyse les variations relatives du signal délivré par le capteur.

Fig:1

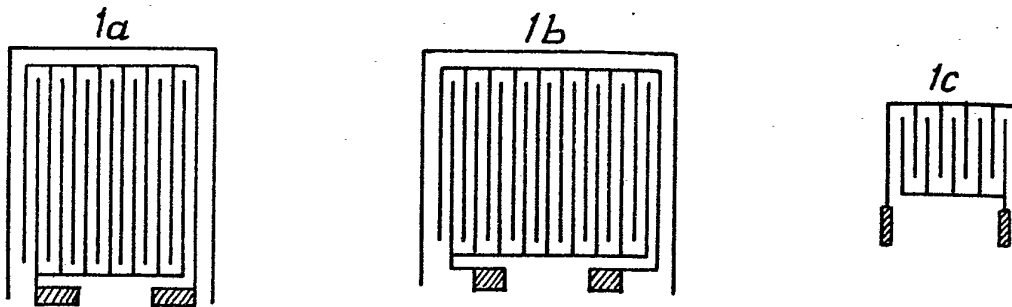


Fig:2

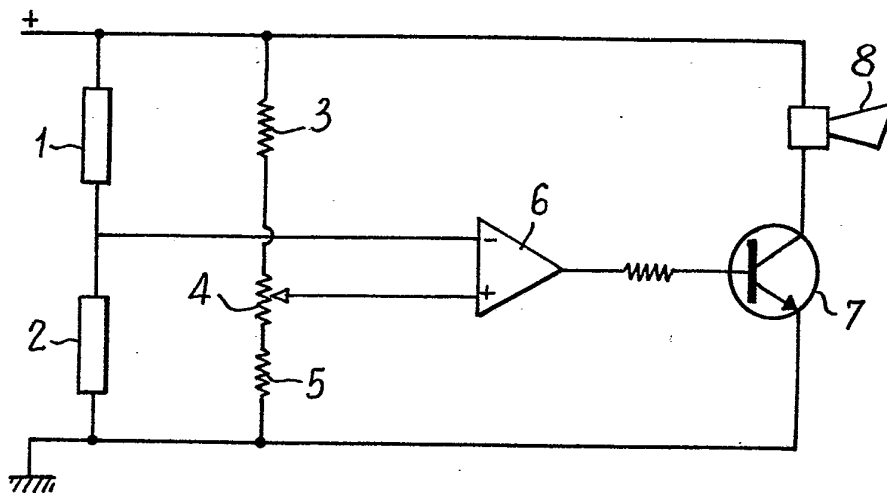


Fig:3

