

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 12.10.98.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.04.00 Bulletin 00/15.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *ALCATEL Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : COTTEVIEILLE DENIS.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : COMPAGNIE FINANCIERE ALCA-
TEL.

⑤④ NOUVELLES POLYANILINES A PROPRIETES ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES ET PROCEDE DE
FABRICATION.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de fabrication de po-
lyaniline à propriétés électriques non linéaires améliorées et
à propriétés magnétiques à partir de polyaniline neutre ca-
ractérisée en ce qu'il comporte les étapes suivantes: on dis-
sout de la polyaniline neutre dans une proportion de 0, 1 à
3 pour cent parties en poids dans une solution d'acide sul-
furique fumant comportant, dans une proportion de 0, 1 à 10
parties pour cent en poids, un métal magnétique, un sel de
métal magnétique ou tout mélange de tels métaux et/ ou
sels métalliques qui soit soluble dans l'acide sulfurique fu-
mant; on maintient en agitation la solution pendant un temps
compris entre 10 minutes et 72 heures; on verse lentement
cette solution dans du méthanol ou de l'eau distillée pour
obtenir un précipité de polyaniline autodopée magnétique;
on lave le gâteau de précipitation jusqu'à ce que la solution
de lavage ait un pH neutre et on sèche ledit gâteau de pré-
cipitation.

FR 2 784 384 - A1



NOUVELLES POLYANILINES A PROPRIETES ELECTRIQUES
ET MAGNETIQUES ET PROCEDE DE FABRICATION

La présente invention concerne des polyanilines
5 et leurs dérivés possédant des propriétés électriques non
linéaires améliorées et magnétiques. Elle concerne en outre
le procédé de préparation de ces composés.

Il existe déjà différents polymères
intrinsèquement conducteurs qui possèdent des propriétés
10 non linéaires quand ils sont exposés à un champ électrique.
De nombreux brevets de l'art antérieur divulguent de tels
composés, comme par exemple le brevet français n°96.10.963
de la demanderesse.

Des copolymères possédant des propriétés
15 ferromagnétiques ont été développés par la demanderesse
dans le brevet européen EP92403263.4 Ces copolymères
comprennent des groupes aminoaromatiques, à base d'un motif
élémentaire comprenant un premier groupe de composés
aminoaromatiques choisis parmi les dérivés de l'aniline et
20 les formes iminoquinoniques correspondantes et un second
groupe de composés aminoaromatiques substitués choisis
parmi les composés aminés substitués comprenant au moins
deux noyaux benzéniques condensés, les composés
polycycliques substitués comprenant au moins un motif
25 aniline dans leur structure, les composés dérivés de
l'aniline portant un substituant relié au noyau par un
maillon éthynylidène ou paraphénylène, et les composés
iminoquinoniques correspondants. Cependant, ces composés ne
possèdent pas simultanément des propriétés électriques et
30 magnétiques suffisantes.

L'homme du métier connaît déjà des moyens de
synthétiser la polyaniline en vue d'obtenir des propriétés
électriques non linéaires améliorées et des propriétés
ferromagnétiques. Il est par exemple connu de dissoudre la

pyrrolidone) et de faire réagir la solution avec une solution de sulfate de fer aqueuse, puis de la redoper par l'action de l'acide chlorhydrique. Ce procédé s'articule donc en plusieurs étapes distinctes. Le procédé objet de

5 l'invention permet de synthétiser une polyaniline ayant des propriétés électriques non linéaires améliorées et des propriétés magnétiques en une seule étape.

Le composé obtenu peut trouver son application dans des câbles destinés à être utilisés dans le domaine

10 des télécommunications. Ces câbles possèdent une structure coaxiale et sont constitués d'une âme métallique entourée d'au moins deux couches dont l'une est une couche de matériau diélectrique comportant le matériau objet de l'invention et filtrent intrinsèquement les perturbations

15 électromagnétiques qu'ils conduisent. L'utilisation du matériau objet de l'invention permet une meilleure adaptation de la fréquence de coupure des câbles filtrants. Ceci est en particulier avantageux pour des câbles filtrants de longueur réduite.

20 Ce procédé de fabrication de la polyaniline autodopée à partir de la polyaniline neutre comporte les étapes suivantes :

- on dissout de la polyaniline neutre dans une proportion de 0,1 à 3 pour cent parties en poids dans une

25 solution d'acide sulfurique fumant comportant, dans une proportion de 0,1 à 10 parties pour cent en poids et préférentiellement de 2 à 10 parties pour cent en poids, un métal magnétique, un sel de métal magnétique ou tout mélange de tels métaux et/ou sels de tels métaux qui soit

30 soluble dans l'acide sulfurique fumant;

- on maintient en agitation la solution pendant un temps compris entre 10 minutes et 72 heures, avantageusement pendant 2 heures;

- on verse lentement cette solution dans du méthanol ou de l'eau distillée pour obtenir un précipité de polyaniline autodopée magnétique ;

5 - on lave le gâteau de précipitation jusqu'à ce que la solution de lavage ait un pH neutre et on sèche ledit gâteau de précipitation.

10 Selon une variante particulière, le l'élément métallique est incorporé par l'intermédiaire d'un élément métallique paramagnétique et notamment ferromagnétique.

Avantageusement l'élément métallique est incorporé par l'intermédiaire d'un sel ou d'un mélange de sels paramagnétiques et notamment ferromagnétiques.

15 Le procédé sera mieux compris avec les exemples de réalisation préférentielle mais non obligatoire donné ci-dessous.

20 Les avantages que présente l'invention ressortiront des deux modes opératoires décrits ci-dessous. Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée à ces modes de réalisation, mais l'homme de l'art peut envisager de nombreuses variantes sans que l'on s'écarte du procédé objet de l'invention.

25 Une première réalisation consiste à dissoudre 1 gramme de polyaniline dédopée dans 60cm³ d'acide sulfurique fumant. On ajoute 430mg d'acétylacétonate de nickel et on maintient la solution obtenue en agitation pendant 2 heures. La solution ainsi obtenue est ensuite versée lentement dans du méthanol pour obtenir un précipité de polyaniline autodopée magnétique. On lave alors le gâteau
30 de précipitation jusqu'à que la solution de lavage (ou filtrat) ait un pH neutre. Le produit obtenu est ensuite séché pendant 72 heures à 60 degrés Celsius. On obtient ainsi 1.2g de produit sec. Le dosage élémentaire donne les résultats suivants quant à sa composition élémentaire : 11%
35 d'azote, 5.1% de soufre et 0.15% de nickel.

Une seconde réalisation avantageuse consiste à dissoudre 1 gramme de polyaniline dédopée dans 50cm³ d'acide sulfurique fumant. On ajoute 500mg sulfate de fer hydraté et on maintient la solution obtenue en agitation pendant 2 heures. La solution ainsi obtenue est ensuite versée lentement dans du méthanol pour obtenir un précipité de polyaniline autodopée magnétique. On lave alors le gâteau de précipitation jusqu'à que la solution de lavage (ou filtrat) ait un pH neutre. Le produit obtenu est ensuite séché pendant 72 heures à 60 degrés Celsius. On obtient ainsi 1.35g de produit sec. Le dosage élémentaire donne les résultats suivants quant à sa composition élémentaire : 11% d'azote, 5% de soufre et 0.6% de nickel.

Revendications

1 - Procédé de fabrication de polyaniline à propriétés électriques non linéaires améliorées et à propriétés magnétiques à partir de polyaniline neutre caractérisée en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on dissout de la polyaniline neutre dans une proportion de 0,1 à 3 pour cent parties en poids dans une solution d'acide sulfurique fumant comportant, dans une proportion de 0,1 à 10 parties pour cent en poids, un métal magnétique, un sel de métal magnétique ou tout mélange de tels métaux et/ou sels métalliques qui soit soluble dans l'acide sulfurique fumant;

- on maintient en agitation la solution pendant un temps compris entre 10 minutes et 72 heures ;

- on verse lentement cette solution dans du méthanol ou de l'eau distillée pour obtenir un précipité de polyaniline autodopée magnétique ;

- on lave le gâteau de précipitation jusqu'à ce que la solution de lavage ait un pH neutre et on sèche ledit gâteau de précipitation.

2 - Procédé de fabrication de polyaniline à propriétés électriques non linéaires améliorées et à propriétés magnétiques à partir de polyaniline neutre selon la revendication principale caractérisée en ce que l'élément métallique est incorporé par l'intermédiaire d'un élément métallique paramagnétique

3 - Procédé de fabrication de polyaniline à propriétés électriques non linéaires améliorées et à propriétés magnétiques à partir de polyaniline neutre selon la revendication principale caractérisée en ce que l'élément métallique est incorporé par l'intermédiaire d'un élément métallique ferromagnétique

4 - Procédé de fabrication de polyaniline à propriétés électriques non linéaires améliorées et à propriétés magnétiques à partir de polyaniline neutre selon

la revendication principale caractérisée en ce que l'élément métallique est incorporé par l'intermédiaire d'un sel ou d'un mélange de sels paramagnétiques.

5 - Procédé de fabrication de polyaniline à propriétés électriques non linéaires améliorées et à propriétés magnétiques à partir de polyaniline neutre selon la revendication principale caractérisée en ce que l'élément métallique est incorporé par l'intermédiaire d'un sel ou d'un mélange de sels ferromagnétiques.

6 - Procédé de fabrication de polyaniline à propriétés électriques non linéaires améliorées et à propriétés magnétiques à partir de polyaniline neutre selon la revendication principale caractérisée en ce que l'élément métallique est incorporé par l'intermédiaire de sulfate de fer hydraté.

7 - Procédé de fabrication de polyaniline à propriétés électriques non linéaires améliorées et à propriétés magnétiques à partir de polyaniline neutre selon la revendication principale caractérisée en ce que l'élément métallique est incorporé par l'intermédiaire de l'acétylacétonate de nickel.

8 - Polyaniline à propriétés électriques non linéaires améliorées et à propriétés magnétiques caractérisée en ce qu'elle est fabriquée à partir de polyaniline neutre avec les étapes suivantes :

- on dissout de la polyaniline neutre dans une proportion de 0,1 à 3 pour cent parties en poids dans une solution d'acide sulfurique fumant comportant, dans une proportion de 0,1 à 10 parties pour cent en poids, un métal magnétique, un sel de métal magnétique ou tout mélange de tels métaux et/ou sels métalliques qui soit soluble dans l'acide sulfurique fumant;

- on maintient en agitation la solution pendant un temps compris entre 10 minutes et 72 heures ;

- on verse lentement cette solution dans du méthanol ou de l'eau distillée pour obtenir un précipité de polyaniline autodopée magnétique ;

5 - on lave le gâteau de précipitation jusqu'à ce que la solution de lavage ait un pH neutre et on sèche ledit gâteau de précipitation.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 566637
FR 9812735

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8919 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 89-141410 XP002104483 & JP 01 086503 A (MITSUI MINING & SMELTING CO), 31 mars 1989 * abrégé *	8
D,A	EP 0 545 819 A (ALCATEL ALSTHOM) 9 juin 1993 * revendications *	1,8
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6) G11B H01F C08G C08K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
1 juin 1999		Boeker, R
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		