

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 554 822

②1 N° d'enregistrement national :

84 17105

⑤1 Int Cl* : C 08 L 79/00; C 08 G 73/00; C 25 B 3/02, 3/10;
H 01 B 1/12; H 01 L 29/28.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 9 novembre 1984.

③0 Priorité : JP, 10 novembre 1983, n° 212280/83 et
212281/83, et 22 septembre 1984, n° 198873/84.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 20 du 17 mai 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : NITTO ELECTRIC INDUS-
TRIAL CO., LTD. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Shohei Tamura, Sadamitsu Sasaki, Masao
Abe, Hitoshi Nakasawa, Hisashi Ichinose, Keiji Nakamoto,
Satoshi Yumoto, Takeshi Sasaki, Minoru Ezoe, Mitsuo
Sakagawa, Hiroshi Miyatake.

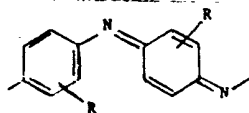
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

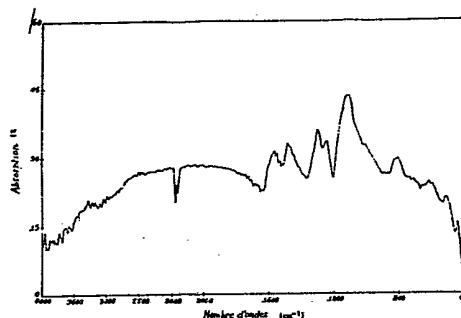
⑤4 Polymère organique électroconducteur et procédé pour sa fabrication.

⑤7 L'invention a notamment pour objet un polymère orga-
nique électroconducteur contenant un accepteur d'électrons
comme dopant et ayant une conductivité électrique de pas
moins de 10^{-6} S/cm, et sa fabrication.

Le polymère selon l'invention comprend essentiellement un
polymère linéaire ayant comme motif récurrent une structure
de quinonediimine représentée par la formule générale :



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un
groupe alkyle.



La présente invention concerne un nouveau polymère organique électroconducteur et un procédé pour sa fabrication. Plus particulièrement, l'invention concerne un nouveau polymère organique électroconducteur obtenu par la polymérisation oxydante d'un dérivé d'aniline ou d'un de ses sels solubles dans l'eau et un procédé pour sa fabrication.

Les substances organiques sont virtuellement toutes électriquement isolantes. Ces dernières années, cependant, certains groupes de polymères organiques électroconducteurs et connus comme semi-conducteurs organiques ont attiré de plus en plus l'attention. Généralement, les substances organiques électroconductrices sont elles-mêmes classées en trois types.

Le premier type de ces substances électroconductrices est le graphite. A proprement parler, le graphite n'est pas considéré comme une substance organique. Cependant, le graphite peut être considéré comme possédant une structure dans laquelle un système organique conjugué s'étend à un degré élevé. Le graphite dans sa forme non modifiée possède déjà une conductivité électrique assez élevée. Par insertion d'un autre composé, il est possible d'obtenir une conductivité électrique accrue, pouvant même atteindre le niveau de la supra-conductivité. Le graphite, cependant, est fortement bidimensionnel et il n'est pas facile de le façonner dans une forme souhaitée. Ce fait empêche que le graphite trouve une utilité étendue dans de nombreuses applications.

Le second type est constitué par les complexes à transfert de charge. La substance cristalline obtenue en utilisant par exemple le tétrathiafulvalène et le tétracyanoquinodiméthane comme donneur d'électrons et accepteur d'électrons, respectivement, possède une conductivité élevée de 400 à 500 S/cm à la température ambiante. Comme ces complexes de transfert de charge ne sont pas des polymères, ils manquent d'aptitude au moulage et, de manière semblable au graphite, ne peuvent pas trouver d'utilité dans de nombreuses applications pratiques.

Le troisième type est constitué par les polymères organiques du type conjugué par électrons π , représentés par le polyacétylène, qui peuvent acquérir par dopage une conductivité électrique élevée. Avant dopage, le polyacétylène sous la forme trans

présente une conductivité électrique de 10^{-5} S/cm et le polyacétylène sous la forme cis présente une conductivité électrique de 10^{-9} S/cm ; c'est-à-dire qu'ils possèdent des propriétés voisines de celles des semi-conducteurs ou des isolants. Lorsque ces polyacétylènes sont dopés par un accepteur d'électrons tel que par exemple pentafluorure d'arsenic, iode, trioxyde de soufre ou chlorure ferrique, ou par un donneur d'électrons tel qu'un métal alcalin, ils peuvent former des semi-conducteurs du type p et du type n, respectivement. Ils peuvent encore acquérir une conductivité électrique allant jusqu'à 10^3 S/cm. Les polyacétylènes décrits ci-dessus sont des polymères organiques électroconducteurs, intéressants du point de vue théorique. Ils sont cependant fortement sensibles à l'oxydation de sorte que, si on les laisse à l'atmosphère, ils sont facilement dégradés par oxydation et leur qualité est gravement dégradée. A l'état dopé, les polyacétylènes sont plus sensibles à l'oxydation et leur conductivité électrique diminue brusquement par exposition, même à un faible degré d'humidité, dans l'air. Cette tendance est particulièrement remarquable dans les semi-conducteurs de polyacétylènes du type n.

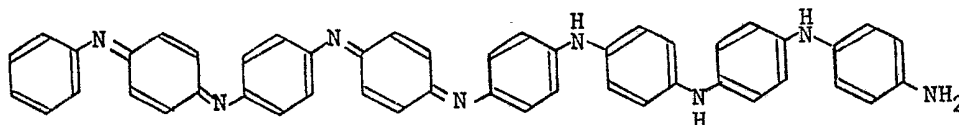
Le poly-p-phénylène et le sulfure de poly-p-phénylène possèdent avant dopage de faibles degrés de conductivité électrique, à savoir 10^{-9} S/cm et 10^{-16} S/cm, respectivement. Lorsqu'ils sont dopés, par exemple par le pentafluorure d'arsenic, ils sont convertis en polymères organiques électroconducteurs possédant des conductivités électriques de 500 S/cm et 1 S/cm, respectivement. Les propriétés électriques de ces polymères organiques dopés sont instables, bien qu'à des degrés variables.

Comme décrit ci-dessus, ces polymères organiques électroconducteurs dopés possèdent généralement des propriétés électriques extrêmement instables par exposition à l'atmosphère. Ceci est un phénomène commun aux polymères organiques électroconducteurs de cette classe. Ce phénomène a été un obstacle à l'utilisation croissante de ces polymères dans des applications pratiques.

Diverses substances organiques électroconductrices sont connues dans la technique, comme décrit ci-dessus. En vue d'assurer leur utilisation croissante dans des applications pratiques, il serait souhaitable que ces substances soient fournies sous des

formes d'une excellente aptitude au moulage.

D'autre part, des recherches sur la polymérisation oxydante de l'aniline comme colorant d'oxydation ont été poursuivies pendant longtemps en ce qui concerne le noir d'aniline. En particulier,
 5 l'octamère d'aniline représenté par la formule (I)



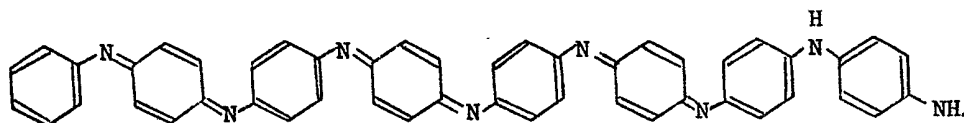
10

(I)

a été identifié comme intermédiaire dans la production du noir d'aniline sous le nom d'émeraldine (A.G. Green et autres, J. Chem. Soc., volume 97, page 2 388 (1910) ; ibid, volume 101, page 1 117 (1912)). Cet octamère est soluble dans l'acide acétique à 80 %, la pyridine froide et le N,N-diméthylformamide.

15

L'émeraldine est oxydée en milieu ammoniacal pour former la nigraniline représentée par la formule (II)



20

(II)

dont on sait également qu'elle possède une solubilité semblable à celle de l'émeraldine.

Il a été démontré récemment par R. Buvet et autres que le sulfate d'émeraldine possède une conductivité électrique élevée
 25 (J. Polymer Sci., C, volume 16, pages 2 931, 2 943 (1967) ; ibid, volume 22, page 1 187 (1969)).

Il a également été démontré qu'une substance organique semblable à l'émeraldine peut être obtenue par polymérisation oxydante électrolytique de l'aniline (D.M. Mohilner et autres, J. Amer. Chem. Soc., volume 84, page 3 618 (1962)). Selon cette publication, une substance soluble dans l'acide acétique à 80 %, dans la pyridine et dans le N,N-diméthylformamide peut être obtenue lorsque l'on soumet une solution sulfurique aqueuse d'aniline à

30

la polymérisation oxydante électrolytique en utilisant une électrode de platine à un potentiel d'oxydation de +0,8 V par rapport à l'électrode standard au calomel, valeur nécessaire pour éviter l'électrolyse de l'eau.

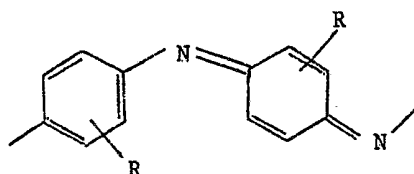
5 Outre les rapports mentionnés ci-dessus, Diaz et autres, (J. Electroanal. Chem., volume 141, page 141 (1983)) et Oyama et autres (Polymer Preprints, Japan, volume 30, n° 7, page 1 524 (1981) ; J. Electroanal. chem., volume 161, page 399 (1984)) ont également essayé la polymérisation oxydante électrolytique de
10 l'aniline. Toutes ces recherches ont pour objet des électrodes chimiquement modifiées, recouvertes par un polymère, l'électrolyse étant effectuée à des potentiels ne dépassant pas 1 V.

La présente a donc pour objet de proposer un nouveau polymère organique électroconducteur et un procédé pour sa fabrication.
15

Ces objets et d'autres buts de l'invention apparaîtront à l'homme de l'art à la lecture de la description qui va suivre et en référence aux dessins annexés.

A partir de recherches poussées, portant spécialement
20 sur la polymérisation oxydante de l'aniline en vue de mettre au point des substances organiques stables possédant une conductivité électrique élevée, et en particulier pour des polymères organiques électroconducteurs, la demanderesse a découvert selon l'invention que, par le choix des conditions de la réaction de polymérisation
25 oxydante de l'aniline, on peut obtenir un polymère fortement conducteur de l'électricité, possédant un poids moléculaire bien plus élevé que celui de l'émeraldine décrite ci-dessus et qui est doué de stabilité sans une étape supplémentaire de dopage parce qu'il a déjà subi un dopage au cours de la polymérisation oxydante.
30 Cette découverte a conduit à la présente invention.

Le polymère organique électroconducteur de la présente invention contient un accepteur d'électrons comme dopant, il a une conductivité électrique de pas moins de 10^{-6} S/cm et comprend essentiellement un polymère linéaire ayant comme motif récurrent
35 une structure de quinone-diimine représentée par la formule générale (III)



(III)

5

dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne un procédé pour la fabrication d'un polymère organique électro-conducteur comprenant (1) la polymérisation oxydante d'un dérivé d'aniline ou d'un de ses sels solubles dans l'eau par un agent oxydant dans un milieu de réaction contenant un acide protonique, ou (2) la polymérisation électro-oxydante d'un dérivé d'aniline ou d'un de ses sels solubles dans l'eau dans une solution contenant un acide protonique en quantité au moins équimolaire par rapport au dérivé d'aniline dans un solvant à un potentiel d'électrode supérieur à +1 V par rapport à l'électrode standard au calomel, avec une densité de courant dans la gamme de 0,01 mA/cm² à 1 A/cm².

10

15

Dans les dessins ci-annexés :

20

la figure 1 est un spectre d'absorption dans l'infrarouge d'un polymère organique électroconducteur fabriqué selon l'invention ;

les figures 2 et 3 sont les spectres d'absorption dans l'infrarouge de l'émeraldine et du noir d'aniline, respectivement ;

25

la figure 4 représente les spectres d'absorption dans l'infrarouge d'un polymère fabriqué selon l'invention (courbe A), d'un polymère obtenu en compensant chimiquement par l'ammoniac le polymère A (courbe B) et d'un polymère obtenu en dopant à nouveau le polymère B par l'acide sulfurique (courbe C) ;

30

la figure 5 représente graphiquement les taux pondéraux du résidu du polymère de l'invention et de l'émeraldine après chauffage ;

35

la figure 6 représente graphiquement la relation entre le rapport molaire acide sulfurique/bichromate de potassium dans la solution aqueuse d'un agent oxydant ayant une concentration d'acide sulfurique fixée et la conductivité électrique du polymère

fabriqué par le procédé selon l'invention ;

la figure 7 représente graphiquement la relation entre le rapport molaire acide sulfurique/bichromate de potassium dans une solution sulfurique aqueuse contenant du bichromate de potassium à une concentration fixée et le rendement et la conductivité électrique du polymère produit ;

la figure 8 représente graphiquement les effets sur le rendement et la conductivité électrique du polymère produit de la concentration en bichromate de potassium d'une solution sulfurique aqueuse de l'agent oxydant ayant un rapport molaire fixé acide sulfurique/bichromate de potassium ;

la figure 9 représente graphiquement la relation entre le rapport d'équivalents molaires bichromate de potassium/aniline d'une solution sulfurique aqueuse de l'agent oxydant ayant un rapport molaire fixé acide sulfurique/bichromate de potassium et le rendement et la conductivité électrique du polymère produit ;

la figure 10 représente graphiquement la relation entre la concentration en chlorhydrate d'aniline et le rendement et la conductivité électrique du polymère produit, déterminée en utilisant une quantité fixée d'une solution aqueuse de l'agent oxydant ayant un rapport molaire fixe acide sulfurique/bichromate de potassium ;

la figure 11 représente le spectre d'absorption dans l'infrarouge d'un polymère électroconducteur de l'invention obtenu par la polymérisation oxydante de la o-toluidine ;

la figure 12 représente le spectre d'absorption dans l'infrarouge d'un polymère organique électroconducteur selon l'invention ;

les figures 13 et 14 représentent les spectres d'absorption dans l'infrarouge de l'émeraldine et du noir d'aniline, respectivement ;

la figure 15 représente un voltamogramme cyclique dans l'oxydation électrolytique de l'aniline ;

la figure 16 représente graphiquement les taux pondéraux de résidu du polymère selon l'invention et de l'émeraldine après chauffage ;

la figure 17 représente le spectre d'absorption dans l'infrarouge d'un polymère obtenu par compensation chimique du polymère selon par l'ammoniac ; et

la figure 18 représente le spectre d'absorption dans l'infrarouge du polymère obtenu en dopant à nouveau par l'acide chlorhydrique le polymère représenté à la figure 17.

Le terme "dérivé d'aniline" utilisé dans la présente description désigne l'aniline et les alkylanilines ayant 1 ou 2 atomes de carbone dans le reste alkyle.

Le polymère d'oxydation électroconducteur d'un dérivé d'aniline selon la présente invention a généralement l'aspect d'une poudre sèche de couleur vert à vert noirâtre. Généralement, cette couleur verte augmente d'intensité lorsque le degré d'électroconductivité augmente. Cependant, un produit façonné ou moulé du polymère produit par moulage par compression a une couleur bleu brillante.

Le polymère organique électroconducteur selon l'invention est insoluble dans l'eau et virtuellement tous les solvants organiques, mais il est normalement légèrement ou partiellement soluble dans l'acide sulfurique à 97 %. La solubilité du polymère dans l'acide sulfurique concentré varie selon le procédé de réaction et les conditions de la réaction utilisées pour la formation du polymère. Le polymère organique électroconducteur obtenu par polymérisation oxydante d'un dérivé d'aniline par un agent oxydant chimique a généralement une solubilité dans la gamme de 0,2 à 10 % en poids, dans la plupart des cas de 0,25 à 5 % en poids. Le terme "solubilité" tel qu'utilisé dans la présente description, en particulier en ce qui concerne les polymères de poids moléculaire élevé, doit être interprété comme indiquant que le polymère contient une portion ayant une solubilité dans la gamme décrite ci-dessus. Le polymère contraste donc nettement avec l'émeraldine qui est soluble, comme décrit ci-dessus, dans l'acide acétique à 80 %, dans la pyridine froide et dans le N,N-diméthylformamide.

Le polymère selon l'invention, dissous dans l'acide sulfurique concentré à 97 % à une concentration de 0,5 g/dl, possède un indice de viscosité logarithmique (ou viscosité intrinsèque)

dans la gamme de 0,1 à 1,0, et dans la plupart des cas dans la gamme de 0,2 à 0,6. Le terme "indice de viscosité logarithmique" utilisé dans la présente description, en particulier pour les polymères de haut poids moléculaire, signifie que la portion du polymère soluble dans l'acide sulfurique concentré tombe dans la gamme décrite ci-dessus. L'indice de viscosité logarithmique (viscosité intrinsèque η_{inh}) est bien connu de l'homme de l'art et peut être déterminé par la formule suivante

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \frac{t}{t_0}}{c}$$

dans laquelle

" t_0 " est le temps de chute (en s) du solvant seul, déterminé au viscosimètre d'Ostwald ;

" t " est le temps de chute (en s) d'une solution du polymère dans le solvant ci-dessus, déterminé au viscosimètre d'Ostwald ;

" c " est la concentration de la solution de polymère ci-dessus (g/dl) ;

" $\ln$ " désigne les logarithmes naturels.

A titre comparatif, les indices de viscosité logarithmique de l'émeraldine et du noir d'aniline, déterminés dans les mêmes conditions, sont de 0,02 à 0,005, respectivement, ce qui signifie que le polymère selon l'invention a un poids moléculaire élevé. En outre, les résultats de l'analyse thermo-différentielle indiquent également que le polymère selon l'invention a un poids moléculaire élevé.

Le spectre d'absorption IR d'un polymère électroconducteur caractéristique fabriqué selon l'invention par polymérisation oxydante de l'aniline est représenté à la figure 1. A titre comparatif, les spectres IR de l'émeraldine et du noir d'aniline (pigment du commerce obtenu sous le nom de "Diamond Black") sont représentés dans les figures 2 et 3, respectivement.

Le spectre IR du polymère électroconducteur selon l'invention ressemble un peu à celui de l'émeraldine. Cependant, dans le spectre IR du polymère selon l'invention, l'absorption due à la vibration de déformation hors du plan C-H d'un benzène mono-substitué nettement reconnue dans l'émeraldine n'est pratiquement

pas observée et l'absorption due à un benzène para-substitué est relativement élevée. Le spectre d'absorption du polymère selon l'invention diffère largement de celui du noir d'aniline. Le polymère selon l'invention possède en conséquence une structure un peu semblable à celle de l'émeraldine, contenant un certain nombre de noyaux benzéniques para-substitués.

Le polymère selon l'invention est dopé par un accepteur d'électrons qui est présent dans le système de polymérisation au cours de la polymérisation oxydante d'un dérivé d'aniline. En conséquence, il possède une conductivité électrique élevée. Dans ce polymère, il y a donc transfert d'électrons du polymère à l'accepteur d'électrons et il se forme un complexe de transfert de charge entre le polymère et l'accepteur d'électrons. Lorsque le polymère selon l'invention est moulé sous la forme d'un disque, par exemple, et on fixe une paire d'électrodes au disque et on produit une différence de température entre les électrodes pour provoquer une force électromotrice thermique spécifique d'un semi-conducteur, il se produit une force électromotrice positive du côté de l'électrode à basse température et une force électromotrice négative du côté de l'électrode à température élevée. Ce fait indique que le polymère produit selon l'invention est un semi-conducteur du type p.

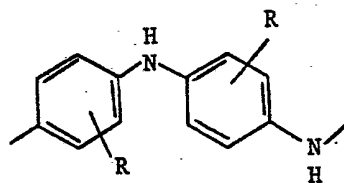
Lorsque le polymère selon l'invention est chimiquement compensé par l'ammoniac, il subit une perte importante de conductivité électrique et un changement de couleur du vert noirâtre au magenta. Si ce polymère est ensuite dopé par un accepteur d'électrons comme l'acide sulfurique, la conductivité électrique élevée initiale est rétablie, ainsi que la couleur vert noirâtre initiale. Ce changement est réversible. Si la compensation chimique et le dopage sont répétés, les mêmes résultats peuvent être obtenus à plusieurs reprises. Les changements d'aspect du polymère dans le spectre IR résultant de la compensation chimique et du dopage sont illustrés à la figure 4. La courbe A représente le spectre du polymère sous la forme non modifiée, la courbe B le spectre du polymère sous la forme chimiquement compensée et la courbe C le spectre du polymère sous la forme dopée. Evidemment, le spectre C est en accord pratiquement complet avec le spectre A. Ce fait

indique que la compensation chimique et le dopage ci-dessus ne provoquent pas de modification dans la structure du squelette polymère, mais induisent un transfert d'électrons entre le polymère et le réactif de compensation chimique ou l'accepteur d'élec-
 5 trons. En conséquence, il est entendu que, du fait du mécanisme décrit ci-dessus, le polymère selon l'invention est dopé avec l'accepteur d'électrons au cours de la polymérisation oxydante et en conséquence, le polymère contient un dopant.

Des exemples de dopants que peut contenir le polymère
 10 électroconducteur selon l'invention comprennent les halogènes tels que chlore, brome et iode, les acides de Lewis tels que chlorure ferrique, tétrachlorure d'étain et chlorure cuivrique, les acides inorganiques tels que chlorure d'hydrogène, bromure d'hydrogène, acide sulfurique et acide nitrique et les acides organiques tels
 15 qu'acide picrique et acide p-toluènesulfonique. Bien entendu, la liste précédente de dopants est seulement donnée à titre d'illustration et les dopants utiles selon l'invention ne sont pas limités à cette liste.

La structure chimique du polymère électroconducteur
 20 selon l'invention est confirmée par l'analyse élémentaire du polymère proprement dit et également par l'analyse élémentaire du polymère produit par compensation chimique du polymère initial par l'ammoniac (ci-après dénommé "polymère compensé"). Le polymère est un polymère linéaire à haut poids moléculaire ayant essentiel-
 25 lement le motif récurrent décrit ci-dessus. On suppose qu'il acquiert une conductivité électrique élevée parce que le système conjugué par électrons π du polymère contient le dopant.

Le polymère organique électroconducteur selon l'invention peut contenir facultativement, conjointement avec le motif récurrent
 30 à structure de quinonediimine ci-dessus, un motif récurrent représenté par la formule générale (IV)



(IV)

dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, qui est une forme réduite de la structure de formule (III). Le polymère contenant cette structure réduite peut être facilement produit, par exemple, par réduction partielle du polymère selon l'invention. Après production du polymère comprenant un motif récurrent de formule (IV) par réduction, le polymère organique électroconducteur selon l'invention peut aussi être obtenu par oxydation et dopage simultanés du polymère réduit par un agent oxydant qui est efficace comme accepteur d'électrons.

Comme décrit ci-dessus, le polymère organique électroconducteur fabriqué par polymérisation oxydante d'un dérivé d'aniline comprend de préférence essentiellement le motif récurrent (III) ci-dessus. Comme ce polymère a déjà été dopé par un acide protonique au cours de la polymérisation oxydante, il possède une conductivité électrique élevée sans nécessiter un traitement de dopage supplémentaire et la conductivité électrique du polymère est conservée, même lorsque l'on abandonne le polymère au repos dans l'atmosphère pendant une longue durée. En comparaison avec les polymères organiques électroconducteurs dopés connus jusqu'à présent dans la technique, le polymère selon la présente invention possède spécifiquement une stabilité élevée.

Le polymère électroconducteur de haut poids moléculaire par oxydation de dérivé d'aniline décrit ci-dessus peut être produit par divers procédés qui peuvent être en gros divisés en deux types. Le premier procédé comprend la polymérisation oxydante d'un dérivé d'aniline ou d'un de ses sels solubles dans l'eau par un agent oxydant chimique en présence d'un dopant et le second procédé comprend l'oxydation électrolytique d'un dérivé d'aniline ou d'un de ses sels solubles dans l'eau en présence d'un électrolyte de support et d'un dopant. Comme décrit précédemment, les conditions de réaction dans ces procédés doivent être convenablement choisies pour assurer la production d'un polymère fortement électroconducteur.

Le premier procédé comprenant la polymérisation par oxydation chimique sera décrit ci-après en détail.

Le polymère organique électroconducteur selon la présente invention peut être obtenu en soumettant un dérivé d'aniline ou un

de ses sels solubles dans l'eau à la polymérisation oxydante dans un milieu de réaction contenant un acide protonique et un agent oxydant.

Des exemples préférés d'alkylanilines comprennent la
5 o-méthylaniline, la m-méthylaniline, la o-éthylaniline et la m-éthylaniline. Parmi l'aniline et ces alkylanilines, l'aniline est particulièrement préférée car elle produit un polymère de conductivité électrique élevée.

Parmi les sels solubles dans l'eau des dérivés d'aniline,
10 on préfère en général les chlorhydrates, les sulfates et d'autres sels d'acide minéraux mais la présente invention n'est pas limitée à ces sels. L'agent oxydant n'est pas spécifiquement limité non plus. Des exemples préférés d'agents oxydants sont l'oxyde de chrome (IV) et les bichromates tels que bichromate de potassium
15 et bichromate de sodium. Parmi ces agents oxydants, on préfère tout particulièrement le bichromate de potassium. Si nécessaire, l'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants du type composés de chrome tels qu'acide chromique, chromates et acétate de chromyle et les agents oxydants du type composés de manganèse tels que le
20 permanganate de potassium. Des exemples d'acides protoniques qui peuvent être utilisés comprennent l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide tétrafluoborique (HBF_4) et l'acide hexafluorophosphorique (HPF_6), l'acide sulfurique étant
25 tout particulièrement préféré. Lorsqu'on utilise un acide minéral pour la formation du sel soluble dans l'eau de dérivé d'aniline, cet acide minéral peut être le même que l'acide protonique décrit ci-dessus ou il peut être différent.

Des exemples de milieux de réaction comprennent l'eau,
les solvants organiques miscibles avec l'eau et les solvants orga-
30 niques non miscibles avec l'eau et leurs mélanges. Lorsqu'on utilise un sel soluble dans l'eau de dérivé d'aniline, le milieu de réaction à utiliser est généralement l'eau, un solvant organique miscible avec l'eau ou un de leurs mélanges qui est capable de dissoudre le sel soluble dans l'eau. Lorsqu'on utilise un dérivé d'aniline pro-
35 prement dit, le milieu de réaction peut être soit un solvant organique miscible avec l'eau, soit un solvant organique non miscible avec l'eau qui est capable de dissoudre le dérivé d'aniline. Il est

important que le solvant organique à utiliser comme milieu de réaction ne soit pas oxydé par l'agent oxydant utilisé dans la réaction. Des exemples de solvants organiques miscibles avec l'eau comprennent les cétones, les éthers et les acides organiques tels qu'acétone, tétrahydrofuranne et acide acétique et des exemples de solvants organiques non miscibles avec l'eau comprennent le tétrachlorure de carbone et les hydrocarbures.

Dans un mode de mise en oeuvre particulièrement souhaitable du procédé de fabrication du polymère organique électroconducteur selon l'invention, le milieu de réaction contenant un acide protonique, dans lequel un dérivé d'aniline ou un de ses sels solubles dans l'eau est soumis à la polymérisation oxydante par un agent oxydant pour produire un polymère électroconducteur, est utilisé de telle manière que le rapport molaire acide protonique/bichromate de potassium dans le milieu de réaction soit ajusté à au moins 1,2/1. Bien qu'il n'y ait pas de limite supérieure définie pour ce rapport molaire, elle est généralement d'environ 50/1.

La température de réaction n'est pas particulièrement limitée, pour autant qu'elle ne dépasse le point d'ébullition du solvant à utiliser. La conductivité électrique du polymère d'oxydation obtenu tend à diminuer lorsque la température de réaction augmente. Du point de vue de la production d'un polymère ayant une conductivité électrique élevée, on souhaite une température de réaction inférieure à la température ambiante.

Un procédé particulièrement préféré comprend l'addition goutte à goutte d'une solution aqueuse d'acide protonique de l'agent oxydant en agitant dans une solution organique d'un dérivé d'aniline ou d'un de ses sels solubles dans l'eau ou l'addition de la solution dans l'acide protonique aqueux décrite ci-dessus en une fois à la solution ci-dessus du dérivé d'aniline de manière à effectuer la réaction de polymérisation oxydante. Généralement, le polymère est précipité après une période d'induction d'environ 0,5 à environ 5 min. Donc, la réaction est rapidement complète, mais généralement le mélange de réaction est encore agité pour le mûrissage pendant une durée d'environ 10 min à environ 5 h après la fin de la réaction. Ensuite, le mélange de réaction est versé dans un grand volume d'eau ou d'un solvant organique, par

exemple acétone ou méthanol, et filtré pour séparer le polymère formé. Le polymère est lavé à l'eau jusqu'à neutralité du filtrat, lavé par un solvant organique tel que l'acétone jusqu'à ce que le solvant ne soit pas coloré et séché sous vide pour obtenir un polymère organique électroconducteur selon l'invention.

Dans le procédé décrit ci-dessus, la conductivité électrique du polymère organique électroconducteur obtenu est ainsi en relation étroite avec la composition du milieu de réaction contenant l'acide protonique et l'agent oxydant, dans lequel est effectuée la polymérisation oxydante d'un dérivé d'aniline. En vue d'obtenir un polymère ayant une conductivité électrique élevée, le choix de la composition du milieu de réaction décrit ci-dessus est très important. Pour obtenir un polymère ayant une conductivité électrique dépassant 10^{-6} S/cm, il est nécessaire que le rapport molaire acide protonique/bichromate de potassium dans le milieu de réaction dans lequel se déroule la réaction dépasse 1,2/1, de préférence qu'il soit de 2/1 à 50/1. En général, dans ces conditions de polymérisation oxydante, on peut obtenir un polymère ayant une conductivité électrique élevée de l'ordre de 10^{-3} à 10 S/cm. Lorsque la réaction est effectuée par addition d'une solution de l'agent oxydant dans un acide protonique aqueux à une solution organique du dérivé d'aniline ou une solution aqueuse de son sel soluble dans l'eau, la concentration de l'acide protonique dans la solution aqueuse d'agent oxydant n'est pas particulièrement limitée. En général, cependant, cette concentration est dans la gamme de 1 à 10 N.

Dans le procédé décrit ci-dessus, la conductivité électrique du polymère produit est sensiblement constante lorsque le rapport molaire acide protonique/bichromate de potassium est fixé dans le milieu réactionnel dans lequel est effectuée la polymérisation oxydante d'un dérivé d'aniline. Donc, par ce procédé, on peut obtenir avec une reproductibilité élevée un polymère ayant un degré prédéterminé de conductivité électrique. La quantité de bichromate de potassium par rapport au dérivé d'aniline détermine le rendement en polymère produit. La conductivité électrique du polymère produit, cependant, n'est pas sensiblement modifiée par

la quantité de bichromate de potassium utilisée dans la réaction. On peut donc obtenir pratiquement avec un rendement quantitatif un polymère organique ayant un degré prédéterminé de conductivité électrique lorsque la solution aqueuse de l'agent oxydant a un rapport molaire acide protonique/bichromate de potassium imposé et
5 que le bichromate de potassium est utilisé en quantité au moins équivalente par rapport au dérivé d'aniline.

Le second procédé comprenant la polymérisation par électro-oxydation est décrit ci-après en détail.

10 Le polymère organique électroconducteur selon l'invention peut aussi être produit en soumettant une solution de dérivé d'aniline contenant un dérivé d'aniline ou un de ses sels solubles dans l'eau et un acide protonique en quantité au moins équimolaire, par rapport au dérivé d'aniline, à la polymérisation électro-oxydante
15 dans un solvant à un potentiel d'électrode d'au moins +1 V par rapport à l'électrode standard au calomel avec une densité de courant de $0,01 \text{ mA/cm}^2$ à 1 A/cm^2 .

L'acide protonique utilisé dans la présente invention a de préférence un potentiel d'oxydation supérieur au potentiel
20 d'oxydation utilisé dans ce procédé. Des exemples préférés d'acides protoniques qui satisfont cette condition comprennent l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide perchlorique, l'acide tétrafluoborique (HBF_4) et l'acide hexafluorophosphorique (HPF_6). En vue de produire un
25 polymère organique électroconducteur ayant une conductivité électrique élevée dépassant 10^{-6} S/cm selon la présente invention, il est nécessaire que l'acide protonique soit utilisé en quantité au moins équimolaire, généralement de 1 à 5 équivalents molaires, par rapport au dérivé d'aniline et en même temps la solution de
30 dérivé d'aniline doit être soumise à la polymérisation électro-oxydante à un potentiel d'électrode d'au moins +1 V par rapport à l'électrode standard au calomel. Lorsque le potentiel d'électro-oxydation est inférieur à +1 V ou la densité de courant est extérieure à la gamme ci-dessus, le polymère résultant a un bas poids
35 moléculaire et une faible conductivité électrique.

On préfère que la concentration du dérivé d'aniline dans la solution de dérivé d'aniline soit de 1 % en poids ou plus. Lorsque la concentration est inférieure à 1 % en poids, le polymère résultant tend à avoir un poids moléculaire plus bas et une conductivité électrique plus faible. Bien qu'il n'y ait pas de limite supérieure à la concentration du dérivé d'aniline dans la solution de dérivé d'aniline, on préfère en général une concentration allant jusqu'à environ 50 % en poids.

Le solvant utilisé dans ce procédé est de préférence un solvant qui dissout à la fois l'acide protonique et le dérivé d'aniline et qui a un potentiel stable de décomposition au potentiel d'oxydation utilisé pendant la polymérisation électro-oxydante. Des exemples préférés de solvants comprennent les alcools aliphatiques intérieurs tels que méthanol et éthanol, les nitriles tels qu'acétonitrile et benzonitrile, les cétones telles que la méthyléthylcétone et les amides tels que le N,N-diméthylformamide. L'eau a un potentiel de décomposition de 1,23 V et par conséquent, dans certains cas, elle a un potentiel de décomposition supérieur au potentiel d'électro-oxydation utilisé dans la présente invention. Donc, dans la présente invention, même lorsque l'eau est utilisée comme solvant, on peut produire un polymère d'oxydation de dérivé d'aniline ayant un poids moléculaire élevé et une conductivité électrique élevée par réglage du potentiel d'électro-oxydation à +1 V ou plus.

Le potentiel d'oxydation du dérivé d'aniline peut être déterminé par l'intermédiaire du diagramme dit "voltamogramme cyclique" en balayant l'échelle des potentiels à une vitesse fixée et en notant la valeur du courant à divers potentiels. Comme on le voit d'après la figure 15, le potentiel d'oxydation par rapport à l'électrode standard au calomel, ou ESC, semble voisin d'environ 1 V, environ 2 V et environ 3 V. Ces potentiels d'oxydation correspondent à la force oxydante de l'agent oxydant chimique. A chacun des potentiels d'oxydation, un polymère à ce potentiel d'oxydation particulier est formé de manière prédominante et aux valeurs intermédiaires entre deux potentiels d'oxydation voisins, des polymères à des potentiels d'oxydation inférieurs sont formés de manière compétitive.

Comme décrit précédemment, Mohilner et autres ont effectué l'électro-oxydation de l'aniline à un potentiel d'oxydation de + 0,8 V par rapport à l'ESC de manière à éviter la décomposition électrolytique de l'eau. Selon la présente invention, on peut
5 produire un polymère d'aniline ayant un poids moléculaire beaucoup plus élevé et une conductivité électrique plus élevée que ceux de l'émeraldine en mettant en oeuvre l'électro-oxydation à un potentiel d'électrode de +1 V ou plus, de préférence à un potentiel d'électrode dans la gamme de 2 à 10 V.

10 Dans la présente invention, la densité de courant utilisée dans l'électro-oxydation est également un facteur important. Si la densité de courant est inférieure à $0,01 \text{ mA/cm}^2$, le polymère produit possède un bas poids moléculaire, probablement du fait que le polymère est soluble dans le diméthylformamide, et une conductivité électrique inférieure.
15

Dans la présente invention, la solution de dérivé d'aniline peut contenir en outre un électrolyte de support autre que l'acide protonique décrit ci-dessus. Des exemples d'électrolytes de support sont les sels métalliques d'acide perchlorique tels que
20 perchlorate de lithium et perchlorate de sodium et les sels organiques tels que le perchlorate de tétrabutylammonium. De plus, on peut utiliser comme électrolytes de support des sels tels que les nitrates, sulfates, chlorhydrates, tétrafluoborates et hexafluorophosphates.

25 Comme on l'a décrit précédemment, le polymère organique électroconducteur de l'invention peut également être produit en réduisant d'abord le polymère organique électroconducteur avec un agent réducteur, et ensuite en oxydant et dopant simultanément le polymère réduit par un agent oxydant qui est efficace comme accepteur
30 d'électrons. Le polymère organique électroconducteur ainsi obtenu a également la même structure polymère que le polymère avant la réduction, sauf que le dopant est remplacé par un dopant différent, et ces polymères font également partie de l'invention. Les dopants qui peuvent être utilisés dans le procédé de réduction et de ré-
35 oxydation décrit ci-dessus comprennent, parmi ceux précédemment décrits, les halogènes tels que chlore, brome et iode et les acides

de Lewis tels que chlorure ferrique, chlorure stannique et chlorure cuivrique.

Le polymère organique électroconducteur obtenu par la polymérisation oxydante d'un dérivé d'aniline selon la présente invention a déjà été dopé par l'acide protonique pendant la polymérisation et il possède donc une conductivité électrique élevée sans nécessiter un traitement de dopage supplémentaire. De plus, cette conductivité électrique n'est pas affectée même après qu'on a abandonné le polymère à l'air pendant une longue durée. En comparaison avec les polymères organiques électroconducteurs dopés connus classiques, le polymère de la présente invention a une stabilité spécifiquement élevée.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

15 Exemple 1

(1) Production du polymère

On charge 45 g d'eau et 4 ml d'acide chlorhydrique concentrée dans un ballon ayant une capacité de 300 ml et on y dissout 5 g (0,0537 mol) d'aniline pour préparer une solution aqueuse de chlorhydrate d'aniline. Le ballon est ensuite refroidi à l'eau glacée.

Séparément, on prépare une solution aqueuse d'agent oxydant (rapport molaire acide protonique/bichromate de potassium 7,5/1) en ajoutant 4,61 g (0,047 mol) d'acide sulfurique concentré dans 28,8 g d'eau et en y dissolvant 1,84 g (0,00625 mol) de bichromate de potassium. On ajoute ensuite goutte à goutte cette solution par une ampoule à brome en 30 min en agitant à la solution aqueuse ci-dessus de chlorhydrate d'aniline refroidie par l'eau glacée. Pendant les 2 à 3 premières minutes de l'addition goutte à goutte, la solution dans le ballon se colore seulement en jaune. Ensuite, un solide vert précipite rapidement et la solution réactionnelle vire au vert noirâtre.

Lorsque l'addition goutte à goutte est terminée, on agite la solution réactionnelle pendant encore 30 min. Ensuite, on verse le mélange de réaction dans 400 ml d'acétone et on continue à agiter pendant encore 2 h. Ensuite, le polymère formé dans le mélange réactionnel est séparé par filtration, lavé par agitation

dans l'eau distillée et séparé par filtration. On répète ce procédé de lavage jusqu'à neutralité du filtrat. Enfin, le polymère séparé par filtration est lavé plusieurs fois par l'acétone jusqu'à ce que le filtrat ne soit plus coloré. Le polymère séparé par filtration est séché sous vide sur anhydride phosphorique à la température ambiante pendant 10 h pour produire un polymère organique électro-conducteur sous forme d'une poudre verte.

(2) Propriétés du polymère

On ajoute le polymère obtenu ci-dessus à de l'acide sulfurique concentré ayant une concentration de 97 % à la température ambiante et on agite pour déterminer la solubilité. La quantité de polymère dissous est de 1,2 % en poids. On trouve qu'une solution du polymère à une concentration de 5 g/dl dans l'acide sulfurique concentré à 97 % a un indice de viscosité logarithmique de 0,46 à 30°C. A titre comparatif, on détermine la viscosité de l'émeraldine et celle du "Diamond Black" dans les mêmes conditions et on trouve des indices de viscosité logarithmique de 0,02 et 0,005, respectivement.

Le polymère de l'invention ci-dessus et l'émeraldine sont soumis à l'analyse thermogravimétrique dans l'air. Les résultats sont indiqués dans la figure 5, dans laquelle la courbe en trait continu concerne le polymère selon l'invention et la courbe en trait interrompu concerne l'émeraldine. La vitesse d'élévation de la température dans cet essai est de 10°C/min.

Ensuite, on pulvérise dans un mortier d'agate une portion d'environ 120 mg de la poudre de polymère obtenue ci-dessus. La poudre de polymère est moulée par compression sous une pression de 600 MPa en utilisant une machine à mouler par compression destinée à la préparation de tablettes pour la mesure au spectrophotomètre IR pour produire un disque de 13 mm de diamètre. Avec quatre feuilles de cuivre d'environ 1 mm de large appliquées rapidement aux quatre coins du disque avec de la pâte d'argent ou de la pâte de graphite, on détermine la conductivité électrique du disque dans l'air par la méthode de van der Pauw (L.J. van der Pauw, Philips Research Reports, volume 13 n° 1, R334, février 1958). On trouve ainsi une conductivité électrique de 2,0 S/cm. Ce polymère moulé présente sensiblement la

même conductivité électrique, mesurée sous un vide de 1,346 Pa (10^{-2} mmHg). Lorsqu'on abandonne à l'air ce disque pendant 4 mois, la conductivité électrique n'est pas sensiblement modifiée.

(3) Spectre d'absorption dans l'infrarouge du polymère

5 Le spectre d'absorption IR du polymère produit ci-dessus est représenté à la figure 1. A titre comparatif, les spectres d'absorption IR de l'émeraldine et du "Diamond Black" sont représentés dans les figures 2 et 3, respectivement. L'émeraldine a été préparée par le procédé décrit par A.G. Green et autres, J. Chem. Soc.,
10 volume 97, page 2 388 (1910). Le spectre d'absorption IR du polymère selon l'invention est semblable à celui de l'émeraldine et en même temps il en diffère largement sur certains points. Par exemple, dans le spectre d'absorption de l'émeraldine, une nette absorption par la vibration de déformation hors du plan C-H due au benzène mono-
15 substitué est observée à 690 et 740 cm^{-1} . Dans le spectre d'absorption du polymère selon l'invention, cependant, cette absorption n'est pas sensiblement observée et à sa place on observe une forte absorption à 800 cm^{-1} indiquant la présence de benzène para-substitué. Ceci est dû à ce que l'absorption du benzène mono-substitué à l'extrémité de
20 la molécule apparaît relativement intense dans l'émeraldine qui est un composé de bas poids moléculaire, tandis que l'absorption du benzène para-substitué formant une chaîne à haut poids moléculaire apparaît relativement intense dans le polymère selon l'invention, qui est un composé de poids moléculaire élevé. Au contraire, le
25 spectre d'absorption IR du noir d'aniline est nettement différent à la fois de ceux du polymère selon l'invention et de l'émeraldine. La différence est particulièrement évidente dans le pic d'absorption au voisinage de 3 200 à 3 400 cm^{-1} , dans l'absorption due apparemment au groupe carbonyle quinoléique à 1 680 cm^{-1} , dans la région de la
30 vibration d'allongement de C-N à 1 200-1 300 cm^{-1} et dans la région au-dessous de 600 cm^{-1} .

L'attribution des pics du spectre d'absorption IR du polymère selon l'invention est comme suit : 1 610 cm^{-1} (vibration d'allongement C=N à l'épaule), 1 570 et 1 480 cm^{-1} (vibration d'allongement C-C dans le noyau benzénique), 1 300 et 1 240 cm^{-1}
35 (vibration d'allongement C-N), 1 120 cm^{-1} (absorption attribuable

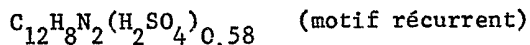
aux dopants ; absorption produite pratiquement à la même position sans référence au type de dopant), 800 cm^{-1} (vibration de déformation hors du plan C-H du benzène para-substitué) et 740 et 690 cm^{-1} (vibration de déformation hors du plan C-H du benzène mono-substitué).

5 Le spectre d'absorption IR du polymère obtenu par compensation chimique du polymère ci-dessus par l'ammoniac est représenté dans la figure 4, courbe B et celui du polymère obtenu en dopant à nouveau le polymère de la courbe B par l'acide sulfurique 5 N est représenté par la courbe C. Le spectre du polymère obtenu
10 en répétant le dopage est virtuellement identique à celui du polymère initial représenté par la courbe A dans la figure 4. La conductivité électrique du polymère obtenu par dopage répété est la même que celle du polymère initial. La variation de conductivité électrique est de $0,45\text{ S/cm}$ avant la compensation (courbe A), de
15 $1,6 \cdot 10^{-8}\text{ S/cm}$ après la compensation (courbe B) et de $0,31\text{ S/cm}$ après le dopage répété (courbe C). Les données indiquent nettement que le polymère selon l'invention est dopé par l'acide protonique utilisé au cours de la polymérisation oxydante.

(4) Structure chimique du polymère

20 Le polymère électroconducteur produit comme décrit ci-dessus selon l'invention a été soumis à l'analyse élémentaire. Même après raffinage ou purification de ce polymère par lavage à l'eau et lavage à l'acétone, on reconnaît qu'il reste comme résidu après
25 l'analyse élémentaire une poudre verte d'oxyde de chrome anhydre (Cr_2O_3). Donc, les valeurs mesurées de l'analyse élémentaire sont indiquées ici conjointement avec les valeurs déterminées par le calcul à partir du total pris égal à 100. On note que les valeurs calculées sont en bon accord avec les valeurs théoriques. On donne également les résultats obtenus de manière semblable avec le poly-
30 mère chimiquement compensé par l'ammoniac.

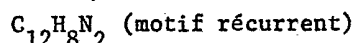
(a) Polymère contenant de l'acide sulfurique comme dopant



	Valeurs théoriques	Valeurs mesurées	Valeurs calculées
C	60,79	58,11	60,99
35 H	3,89	4,05	4,25
N	11,81	10,80	11,34
S	7,84	7,45	7,82
O	15,66	(14,87)	(15,61)

La quantité d'acide sulfurique indiquée dans la formule théorique est calculée à partir de la quantité de soufre effectivement mesurée dans le polymère et la quantité d'oxygène a été calculée stoechiométriquement à partir de la quantité d'acide sulfurique ainsi déterminée. Dans les valeurs mesurées, la quantité d'oxygène a été calculée à partir de la quantité d'acide sulfurique calculée à partir de la valeur mesurée de la teneur en soufre.

(b) Polymère compensé



	<u>Valeurs théoriques</u>	<u>Valeurs mesurées</u>	<u>Valeurs calculées</u>
C	79,98	73,24	79,77
H	4,48	4,34	4,73
N	15,54	14,23	15,50

Exemple 2

- (1) Effet sur la conductivité électrique du polymère produit du rapport molaire acide sulfurique/bichromate de potassium dans une solution sulfurique aqueuse d'agent oxydant ayant une concentration constante en acide sulfurique

On charge 45 g d'eau et 4 ml d'acide chlorhydrique concentré dans un ballon de 300 ml et on y dissout 5 g (0,0537 mol) d'aniline pour préparer une solution aqueuse de chlorhydrate d'aniline.

On prépare séparément une solution aqueuse d'agent oxydant ayant un rapport molaire variable acide sulfurique/bichromate de potassium en dissolvant 1,84 g (0,00625 mol) de bichromate de potassium dans une quantité variable d'acide sulfurique 3 N. On ajoute goutte à goutte cette solution aqueuse d'agent oxydant au moyen d'une ampoule à brome en agitant à la solution aqueuse ci-dessus de chlorhydrate d'aniline à la température ambiante. Après la fin de l'addition goutte à goutte, on agite le mélange réactionnel pendant encore 30 min. On le verse ensuite dans 400 ml d'acétone et on agite pendant 2 h. Le polymère formé est séparé par filtration et séché.

On détermine la conductivité électrique (σ) du polymère électroconducteur non purifié ainsi produit. Les résultats sont indiqués dans la figure 6 sur la courbe marquée par des cercles ○.

Le polymère est lavé à l'eau distillée et à l'acétone et séparé par filtration. On répète ce procédé de lavage jusqu'à ce que le filtrat devienne neutre et incolore. On détermine la conductivité électrique du polymère purifié obtenu. Les résultats sont indiqués dans la figure 6 sur la courbe marquée par des cercles ●. De manière semblable, dans toutes les figures suivantes, les données obtenues pour les polymères non purifiés sont présentées par des cercles creux ○ et celles pour les polymères purifiés par des cercles pleins ●.

On notera d'après les résultats de la figure 6 qu'un polymère électroconducteur ayant une conductivité électrique dépassant 10^{-6} S/cm peut être obtenu lorsque le rapport molaire acide protonique/bichromate de potassium dans la solution aqueuse d'agent oxydant est ajusté à 1,2/1 ou plus.

(2) Effet sur la conductivité électrique et le rendement du polymère du rapport molaire acide sulfurique/bichromate de potassium dans une solution aqueuse d'acide sulfurique ayant une concentration constante en bichromate de potassium

On prépare une solution aqueuse contenant 5,2 % en poids de bichromate de potassium en dissolvant 1,84 g (0,00625 mol) de bichromate de potassium dans un poids fixe d'acide sulfurique de concentration variable. On ajoute goutte à goutte cette solution aqueuse d'agent oxydant à la température ambiante en agitant dans une solution aqueuse contenant 0,0537 mol de chlorhydrate d'aniline, de la même manière qu'à l'exemple 1, pour produire un polymère selon l'invention.

La relation entre le rapport molaire acide sulfurique/bichromate de potassium dans la solution aqueuse d'agent oxydant et le rendement et la conductivité électrique du polymère est représentée à la figure 7. On notera d'après les résultats qu'un polymère ayant une conductivité électrique dépassant 10^{-6} S/cm peut être obtenu lorsque le rapport molaire ci-dessus est d'au moins 1,2/1 et que le rendement en polymère est pratiquement constant lorsque la quantité de bichromate de potassium est fixe par rapport à l'aniline.

(3) Effet de la concentration en bichromate de potassium sur la conductivité électrique

On prépare des solutions aqueuses de bichromate de potassium de concentrations variables en dissolvant du bichromate de potassium dans une solution aqueuse d'acide sulfurique ayant des concentrations variables en quantité suffisante pour donner des solutions ayant un rapport molaire acide sulfurique/bichromate de potassium de 7,5/1. On ajoute chacune des solutions aqueuses goutte à goutte à la température ambiante à une solution aqueuse contenant du chlorhydrate d'aniline en quantité d'environ 9 x la quantité molaire de bichromate de potassium présent pour produire un polymère selon l'invention.

Les résultats sont indiqués à la figure 8. On notera d'après cette figure que même lorsque la concentration en bichromate de potassium dans la solution aqueuse d'agent oxydant varie, le rendement en polymère est pratiquement constant et la conductivité électrique du polymère est également constante pour autant que le rapport molaire acide sulfurique/bichromate de potassium soit fixe et que la quantité de bichromate de potassium par rapport à l'aniline soit fixe.

(4) Effet sur la conductivité électrique et le rendement du polymère de la quantité de bichromate de potassium par rapport à l'aniline

On prépare une solution aqueuse d'agent oxydant ayant un rapport molaire acide sulfurique/bichromate de potassium de 7,5/1 en dissolvant du bichromate de potassium dans l'acide sulfurique 3 N.

On ajoute une quantité variable de cette solution aqueuse d'agent oxydant à la même solution aqueuse de chlorhydrate d'aniline que celle préparée à l'exemple 1 pour produire un polymère selon l'invention.

On soumet le polymère à des essais pour déterminer l'effet de la quantité de bichromate de potassium par rapport à l'aniline sur la conductivité électrique et le rendement du polymère produit. Les résultats sont indiqués dans la figure 9. Dans ce cas, 1 mol de bichromate de potassium dans la solution d'acide sulfurique

correspond à 3 x la quantité équimolaire par rapport à l'aniline. Dans la figure 9, l'expression "équivalents du bichromate de potassium" signifie le nombre d'équivalents du bichromate de potassium comme agent oxydant par rapport à l'aniline. On notera d'après la figure 9 que la conductivité électrique du polymère produit est pratiquement constante parce que le rapport molaire acide sulfurique/bichromate de potassium est fixe et que le rendement en polymère produit est pratiquement proportionnel à la quantité de bichromate de potassium dans la solution aqueuse d'agent oxydant par rapport à l'aniline. Dans la figure 9 et dans les figures suivantes, les résultats représentés par des triangles creux Δ concernent le rendement en polymère obtenu.

(5) Effet de la concentration en aniline sur la conductivité électrique et le rendement en polymère

On prépare une solution aqueuse d'agent oxydant ayant un rapport molaire acide sulfurique/bichromate de potassium de 7,5/1 et une concentration en bichromate de potassium de 5,2 % en poids en dissolvant du bichromate de potassium dans l'acide sulfurique 3 N. On ajoute cette solution aqueuse d'agent oxydant à de l'aniline en proportion telle que le rapport d'équivalents du bichromate de potassium à l'aniline soit de 1/3 pour produire un polymère selon l'invention. Les résultats sont indiqués à la figure 10.

On notera d'après la figure 10 qu'un polymère produit de conductivité électrique pratiquement constante est obtenu avec un rendement pratiquement constant lorsque le rapport molaire acide sulfurique/bichromate de potassium dans la solution aqueuse d'agent oxydant est fixe et que la quantité de bichromate de potassium par rapport à l'aniline est fixe.

30 Exemple 3

On prépare une solution aqueuse d'aniline en dissolvant 6,48 g (0,050 mol) de chlorhydrate d'aniline dans 84 ml (0,126 mol) d'acide sulfurique 3 N. On ajoute goutte à goutte cette solution aqueuse d'aniline à la température ambiante à une solution aqueuse contenant 4,90 g (0,0167 mol) de bichromate de potassium dissous. Lorsque l'addition est terminée, on fait mûrir le mélange réactionnel

pendant 30 min. Dans la réaction ci-dessus, le rapport molaire acide protonique/bichromate de potassium est de 7,5/1.

Le polymère précipité dans le mélange de réaction est séparé par filtration, lavé à l'eau de manière semblable au mode opératoire de l'exemple 1, lavé à l'acétone et ensuite séché sous vide pour produire un polymère selon l'invention. De la même manière qu'à l'exemple 1, on trouve que la conductivité électrique de ce polymère est de $2,8 \cdot 10^{-2}$ S/cm.

Exemple 4

On dissout 5 g (0,0537 mol) d'aniline dans 45 g de tétrahydrofurane dans un ballon de 300 ml.

Séparément, on ajoute 13,17 g (0,134 mol) d'acide sulfurique concentré à 82,2 g d'eau et on y dissout 5,27 g (0,0179 mol) de bichromate de potassium pour préparer une solution d'agent oxydant (rapport molaire acide protonique/bichromate de potassium 7,5/1). On ajoute goutte à goutte cette solution aqueuse par une ampoule à brome à la température ambiante en agitant à la solution ci-dessus d'aniline dans le tétrahydrofurane en 30 min. Immédiatement après le début de cette addition, la solution vire au jaune. Ensuite, la solution précipite une poudre brun vert jaunâtre. Peu de temps après, cette poudre passe au vert.

Après la fin de l'addition, on agite le mélange réactionnel pendant encore 30 min. Ensuite, on verse le mélange réactionnel dans 600 ml d'acétone et on agite pendant 2 h. Le polymère formé est séparé par filtration, lavé et séché selon le même mode opératoire qu'à l'exemple 1. On trouve que le polymère résultant a une conductivité électrique de 0,25 S/cm. La solution du polymère dans l'acide sulfurique à 97 % a un indice de viscosité logarithmique de 0,38.

Exemple 5

On répète le mode opératoire de l'exemple 4, sauf qu'on utilise 45 g de tétrachlorure de carbone au lieu de 45 g de tétrahydrofurane pour produire une poudre de polymère vert noirâtre. On trouve que ce polymère a une conductivité électrique de 0,21 S/cm. Une solution de ce polymère dans l'acide sulfurique à 97 % a un indice de viscosité logarithmique de 0,41.

Exemple 6

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, sauf qu'on utilise 5,75 g (0,0537 mol) de o-toluidine au lieu d'aniline pour produire une poudre de polymère bleu vert noirâtre. Le spectre d'absorption IR de ce polymère est représenté à la figure 11. On trouve que le polymère a une conductivité électrique de $2,1 \cdot 10^{-1}$ S/cm. La solution de ce polymère dans l'acide sulfurique à 97 % a un indice de viscosité logarithmique de 0,25.

Exemple 7 (Essai n° 1)10 (1) Production du polymère

Dans une solution aqueuse contenant 10 % en poids d'aniline et une quantité équimolaire d'acide chlorhydrique par rapport à l'aniline, on place une anode en platine et une cathode en platine et on fait passer un courant électrique entre les électrodes pendant 15 8 h à un potentiel initial d'électrode de +1,8 V par rapport à l'ESC et à une densité de courant fixe de 5 mA/cm^2 pour effectuer la polymérisation électro-oxydante. (Comme il est bien connu, le potentiel d'électrode augmente progressivement lorsque la polymérisation électrolytique est effectuée à une densité de courant 20 fixe et le potentiel d'électrode est donc ordinairement indiqué par le potentiel initial comme décrit ci-dessus).

On sépare le polymère d'aniline formé sur l'anode dans la réaction ci-dessus, on le pulvérise, on le lave à l'eau distillée en agitant et on le sépare par filtration. Le polymère séparé est 25 ensuite lavé à l'acétone. Le polymère est séché sous vide sur anhydride phosphorique à température ambiante pendant 10 h pour obtenir un polymère organique électroconducteur selon l'invention sous forme d'une poudre verte.

(2) Propriétés du polymère

30 On détermine la solubilité du polymère obtenu ci-dessus dans l'acide sulfurique à 97 % à la température ambiante et on trouve qu'elle est légèrement faible en comparaison avec celle du polymère obtenu par polymérisation en utilisant l'oxydation chimique. Cependant, la solubilité est augmentée de 1 % en poids par traitement par les ultra-sons. Comme il reste un peu de matière solide 35 insoluble dans la solution de polymère, on filtre la solution sur

un verre fritté pour séparer la matière insoluble et on verse le filtrat dans un grand volume d'acétone pour reprécipiter le polymère qui est ensuite séparé par filtration, lavé à l'eau et séché, pour obtenir une portion soluble du polymère. Le polymère résultant est à
5 nouveau dissous dans l'acide sulfurique à 97 % à une concentration de 0,5 g/dl et on détermine à 30°C un indice de viscosité logarithmique de la solution de 0,40. A titre comparatif, les indices de viscosité logarithmique pour l'émeraldine et le "Diamond Black" déterminés dans les mêmes conditions que ci-dessus sont de 0,02
10 et 0,005, respectivement.

Par pesée de la portion insoluble du polymère restant sur le verre fritté dans le mode opératoire décrit ci-dessus, on trouve que la quantité de ce polymère insoluble est très faible, par rapport à la portion soluble du polymère, et qu'elle ne modifie
15 pas sensiblement la valeur de la concentration en polymère dans la solution. Donc, dans les exemples suivants, la viscosité logarithmique a été déterminée par une méthode simplifiée, c'est-à-dire sur une solution de polymère obtenue par dissolution du polymère dans l'acide sulfurique concentré à une concentration de 0,5 g/dl
20 et élimination d'une très faible quantité d'insoluble de la solution par filtration. Rigoureusement parlant, l'indice de viscosité logarithmique a été déterminé dans les exemples suivants sur une solution du polymère ayant une concentration en polymère légèrement inférieure à 0,5 g/dl, puisqu'une faible quantité de polymère insoluble a été éliminée de la solution de polymère, mais la différence
25 dans les valeurs de viscosité déterminées est pratiquement négligeable. De plus, la viscosité déterminée par ce procédé simplifié assure la valeur minimale de viscosité parce que cette valeur de viscosité est toujours inférieure à celle déterminée sur une solution de polymère ayant une concentration de 0,5 g/dl exactement du polymère soluble reprécipité. Donc, lorsque la viscosité logarithmique du polymère déterminée par ce procédé simplifié est de 0,1 ou plus
30 à une concentration de 0,5 g/dl à 30°C, la solution du polymère reprécipité doit aussi avoir un indice de viscosité logarithmique de 0,1 ou plus, déterminé à la même concentration et à la même
35 température, et satisfait donc les conditions de la présente invention.

Le voltamogramme cyclique de l'électro-oxydation de l'aniline (diagramme i/E) est représenté à la figure 15.

En outre, le polymère selon l'invention décrit ci-dessus et l'émeraldine sont soumis à l'analyse thermogravimétrique à l'air.

5 Les résultats obtenus sont indiqués à la figure 16. La vitesse d'élévation de la température dans cet essai est de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Ensuite, on pulvérise dans un mortier d'agate une portion d'environ 120 mg du polymère obtenu ci-dessus. On moule par compression la poudre de polymère résultante sous une pression de 600 MPa (6000 kg/cm^2) dans une machine à mouler par compression destinée à la préparation d'une tablette pour la mesure dans un spectrophotomètre infrarouge pour produire un disque de 13 mm de diamètre. Avec quatre feuilles de cuivre d'environ 1 mm de large appliquées au quatre coins du disque avec de la pâte d'argent ou de la pâte de graphite, on détermine la conductivité électrique du disque dans l'air par la méthode de van der Pauw, et on trouve qu'elle est de 4,1 S/cm. Ce polymère moulé présente sensiblement la même conductivité électrique mesurée sous un vide de 1,346 Pa (10^{-2} mmHg). Lorsqu'on abandonne ce disque à l'air pendant 4 mois, la conductivité électrique n'est pas sensiblement modifiée.

10
15
20

(3) Spectre d'absorption dans l'infrarouge du polymère

Le spectre d'absorption IR du polymère produit ci-dessus est représenté à la figure 12. A titre comparatif, les spectres d'absorption IR de l'émeraldine et du "Diamond Black" sont représentés dans les figures 13 et 14, respectivement. L'émeraldine a été préparée par la méthode décrite par D.M. Mohilner et autres dans J. Am. Chem. Soc., volume 84, page 3 618 (1962).

25

Le spectre d'absorption IR du polymère selon l'invention est semblable à celui de l'émeraldine et en même temps elle en diffère largement sur certains points. Par exemple, dans le spectre d'absorption de l'émeraldine, l'absorption nette par la vibration de déformation hors du plan C-H due au benzène mono-substitué est observée à 690 et 740 cm^{-1} . Dans le spectre d'absorption du polymère selon l'invention, cependant, cette absorption n'est pratiquement pas observée et à sa place, on observe une forte absorption à 800 cm^{-1} indiquant la présence de benzène para-substitué. Ceci est

30
35

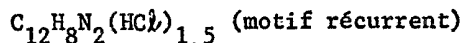
dû à ce que l'absorption du benzène mono-substitué à l'extrémité de la molécule apparaît relativement fortement dans l'émeraldine qui est un composé de bas poids moléculaire, tandis que l'absorption due au benzène para-substitué formant une chaîne de haut poids moléculaire apparaît relativement fortement dans le polymère selon l'invention qui est un composé de poids moléculaire élevé. Au contraire, le spectre d'absorption IR du noir d'aniline est nettement différent à la fois de ceux du polymère selon l'invention et de l'émeraldine. La différence est évidente dans la large absorption au voisinage de $3\,200$ à $3\,400\text{ cm}^{-1}$, dans l'absorption apparemment due à un groupe carbonyle quinoléique à $1\,680\text{ cm}^{-1}$, dans la région de la vibration d'allongement de C-N à $1\,200$ - $1\,300\text{ cm}^{-1}$ et dans la région au-dessous de 600 cm^{-1} .

L'attribution du spectre d'absorption infrarouge du polymère selon l'invention est comme ci-dessous : $1\,610\text{ cm}^{-1}$ (vibration d'allongement de C=N à l'épaulement), $1\,570$ et $1\,480\text{ cm}^{-1}$ (vibration d'allongement de C-C dans le noyau benzénique), $1\,300$ et $1\,240\text{ cm}^{-1}$ (vibration d'allongement de C-N), $1\,120\text{ cm}^{-1}$ (absorption attribuable au dopant ; produite pratiquement dans la même position sans référence au type de dopant), 800 cm^{-1} (vibration de déformation hors du plan C-H du benzène para-substitué) et 740 et 690 cm^{-1} (vibration de déformation hors du plan C-H du benzène mono-substitué).

Le spectre d'absorption infrarouge du polymère obtenu par compensation chimique du polymère ci-dessus par l'ammoniac est représenté à la figure 17 et celui du polymère obtenu en dopant à nouveau le polymère de la figure 17 par l'acide chlorhydrique 5 N est représenté à la figure 18. Le spectre du polymère obtenu par dopage répété est virtuellement identique au spectre du polymère initial représenté à la figure 12. La conductivité électrique du polymère obtenu par dopage répété est la même avant et après compensation par l'ammoniac. La variation de conductivité électrique est de $4,1\text{ S/cm}$ avant la compensation, de $2,3 \cdot 10^{-8}\text{ S/cm}$ après la compensation et de $1,21\text{ S/cm}$ après le dopage répété. Ces données indiquent nettement que le polymère selon l'invention est dopé par l'acide protonique utilisé pendant la polymérisation oxydante.

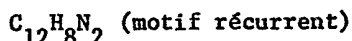
(4) Structure chimique du polymère

L'analyse élémentaire du polymère électroconducteur selon l'invention produit comme décrit ci-dessus est indiquée ci-dessous. On donne également ci-après les résultats obtenus de manière semblable avec le polymère chimiquement compensé par l'ammoniac.

(a) Polymère contenant de l'acide chlorhydrique comme dopant

	<u>Valeurs théoriques</u>	<u>Valeurs mesurées</u>
C	61,36	60,86
H	4,08	4,18
N	11,92	11,61
Cl	22,64	22,15

La quantité d'acide chlorhydrique indiquée dans la formule théorique est calculée à partir de la quantité de chlore effectivement trouvée dans le polymère.

(b) Polymère compensé

	<u>Valeurs théoriques</u>	<u>Valeurs mesurées</u>
C	79,98	79,54
H	4,48	4,88
N	15,54	15,02

Exemple 8 (Essais n° 2 à 7)

On effectue l'électro-oxydation de l'aniline selon le mode opératoire décrit à l'exemple 7, sauf que chacun des acides indiqués dans le tableau ci-après est utilisé comme acide protonique, en quantité équimolaire par rapport à l'aniline, au lieu d'acide chlorhydrique. L'indice de viscosité logarithmique du polymère obtenu en utilisant l'acide sulfurique comme acide protonique est de 0,36.

Exemple 9 (Essais n° 8 et 9)

On obtient un polymère organique électroconducteur selon l'invention selon le mode opératoire décrit à l'exemple 7, sauf que l'on fait varier la concentration en aniline dans la solution d'aniline et que l'on fait varier la quantité d'acide chlorhydrique proportionnellement de manière à avoir une quantité équimolaire par rapport à l'aniline. La conductivité électrique du polymère

résultant est indiquée dans le tableau ci-après.

Exemple comparatif 1 (Essais n° 12 et 13)

5 On effectue l'électro-oxydation selon le mode opératoire décrit à l'exemple 7, sauf que la concentration d'aniline dans la solution d'aniline est de 0,1 % en poids et que l'on utilise comme
acide l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, respectivement, sous forme d'une solution aqueuse 1 M. La conductivité électrique du polymère résultant est indiquée dans le tableau ci-après. Ces polymères sont solubles dans l'acide sulfurique concentré et
10 partiellement solubles dans la N-méthyl-2-pyrrolidone.

Exemple 10 (Essais n° 14 à 16)

On effectue l'électro-oxydation en utilisant une solution d'aniline ayant la composition décrite dans l'essai n° 1 de l'exemple 7 au potentiel initial d'électrode indiqué dans le tableau
15 ci-dessous.

Exemple comparatif 2 (Essai n° 17)

En suivant le mode opératoire décrit à l'exemple 9, on effectue l'électro-oxydation en utilisant une solution d'aniline ayant la composition décrite à l'exemple 7 au potentiel initial
20 d'électrode de +1 V par rapport à l'ESC. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-après. Le polymère résultant est soluble dans l'acide sulfurique concentré et dans la N-méthyl-2-pyrrolidone.

Exemple 11 (Essais n° 18 à 22)

On effectue l'électro-oxydation selon le mode opératoire décrit à l'exemple 7, sauf que l'on utilise diverses concentrations en aniline et en même temps on utilise le solvant organique indiqué dans le tableau. La conductivité électrique du polymère résultant est indiquée dans le tableau ci-après. On trouve que l'indice de viscosité logarithmique du polymère obtenu en utilisant le méthanol
25 comme solvant est de 0,33.

Exemple 12 (Essai n° 22)

On effectue la polymérisation électro-oxydante en utilisant une solution d'aniline ayant une concentration en aniline de 10 % en poids et contenant de l'acide chlorhydrique en quantité équimolaire par rapport à l'aniline et contenant de plus 0,5 % en poids
35 de perchlorate de tétrabutylammonium comme électrolyte de support,

pendant 30 h en faisant passer un courant électrique à une densité de courant fixe de $11,1 \text{ mA/cm}^2$ et à un potentiel initial d'électrode de +1,7 V par rapport à l'ESC. On sépare le polymère d'aniline formé sur l'anode et on le traite de la même manière que décrit à l'exemple 7 pour obtenir un polymère électroconducteur. Le polymère résultant a une conductivité électrique de $4,4 \text{ S/cm}$.

Exemple 13 (Essais n° 23 à 26)

On effectue l'électro-oxydation en utilisant une solution d'aniline ayant une concentration en aniline de 25 % en poids et contenant de l'acide chlorhydrique en quantité équimolaire par rapport à l'aniline en faisant passer un courant électrique à une densité de courant fixe indiquée dans le tableau ci-après. La conductivité électrique du polymère résultant est indiquée dans le tableau.

Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art peut y apporter diverses modifications et divers changements sans toutefois s'écarter du cadre et de l'esprit de l'invention.

TABLEAU

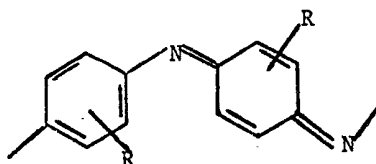
Essai n°	Concen- tration en aniline Solvant (% en poids)	Acide protonique		Densité de courant (mA/cm ²) (3)	Potentiel d'électrode par rapport à l'ESC (V) (4)	Durée de passage du courant (h)	Conductivité électrique (S/cm)
		Composé	Concen- tration				
1	10	Eau	HCl	5	1,8	8	4,1
2	10	Eau	H ₂ SO ₄	5	1,6	8	2,1
3	10	Eau	HNO ₃	5	1,5	8	4,5
4	10	Eau	HClO ₄	5	1,2	8	16,0 34
5	10	Eau	HBr	5	1,2	8	2,9
6	10	Eau	HF ₄	5	1,2	8	1,9
7	10	Eau	HPF ₆	5	1,2	8	3,6
8	5	Eau	HCl	5	2,4	17	1,6
9	25	Eau	HCl	5	1,8	2	2,4
10	10	Eau	HCl	5	1,1	6	36
11	6	Eau	H ₂ SO ₄	5	1,2	6	2,1
12(6)	0,1	Eau	HCl	25	2,1	48	(5)
13(6)	0,1	Eau	H ₂ SO ₄	25	2,3	48	(5)

Remarques

- (1) Quantité équimolaire par rapport à l'aniline.
- (2) Contenant du perchlorate de tétrabutylammonium comme électrolyte de support.
- (3) Dans les essais n° 1 à 13 et 18 à 26, les valeurs de potentiels d'électrode indiquées sont celles mesurées à une densité de courant fixe et par conséquent les valeurs correspondantes du potentiels d'électrode représentent celles du potentiel initial d'électrode.
- (4) Dans les essais n° 14 à 17, les valeurs de densité de courant indiquées sont celles mesurées à une densité de courant fixe et les valeurs correspondantes de densité de courant représentent donc celles du courant initial.
- (5) Le rendement est trop faible pour être déterminé.
- (6) Exemple comparatif.

REVENDEICATIONS

1. Polymère organique électroconducteur contenant un accepteur d'électrons comme dopant et ayant une conductivité électrique de pas moins de 10^{-6} S/cm, caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement un polymère linéaire ayant comme motif récurrent
- 5 une structure de quinonediimine représentée par la formule générale (III)



(III)

- 10 dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle.
2. Polymère organique électroconducteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère a un indice de viscosité logarithmique d'au moins 0,10, déterminé à 30°C sur une solution dudit polymère à 0,5 g/dl dans l'acide sulfurique à 97 %.
- 15 3. Polymère organique électroconducteur selon la revendication 2, caractérisé en ce que la solution du polymère à 0,5 g/dl dans l'acide sulfurique à 97 % a un indice de viscosité logarithmique de 0,1 à 1,0.
4. Polymère organique électroconducteur selon la revendication 3, caractérisé en ce que la solution du polymère à 0,5 g/dl dans l'acide sulfurique à 97 % a un indice de viscosité logarithmique de 0,2 à 0,6.
- 20 5. Procédé pour la fabrication d'un polymère organique électroconducteur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend la polymérisation oxydante d'un dérivé d'aniline ou d'un de ses sels solubles dans l'eau avec un agent oxydant dans un milieu de réaction contenant un acide protonique.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit acide protonique est l'acide sulfurique.
- 30 7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit agent oxydant est le bichromate de potassium.

8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le rapport molaire acide protonique/bichromate de potassium dans ledit milieu réactionnel contenant ledit agent oxydant est de pas moins de 1,2/1.
- 5 9. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit dérivé d'aniline est l'aniline ou une alkylaniline.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite alkylaniline est choisie parmi la o-méthylaniline, la m-méthylaniline, la o-éthylaniline et la m-éthylaniline.
- 10 11. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le rapport molaire acide protonique/bichromate de potassium est de pas plus de 50/1.
- 15 12. Procédé pour la fabrication d'un polymère organique électroconducteur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend la polymérisation électro-oxydante d'une solution d'aniline contenant (1) une aniline ou un de ses sels solubles dans l'eau et (2) un acide protonique en quantité au moins équimolaire, par rapport à ladite aniline dans un solvant, à un potentiel d'électrode d'au moins +1 V par rapport à l'électrode standard au calomel, à une
- 20 densité de courant dans la gamme de 0,01 mA/cm² à 1 A/cm².
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que ladite aniline est l'aniline ou une alkylaniline.
14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit potentiel d'électrode est dans la gamme de 2 à 10 V.
- 25 15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que ladite solution d'aniline contient ladite aniline à une concentration de 1 à 50 % en poids.
16. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que ladite solution d'aniline contient en outre un électrolyte
- 30 de support.

Fig. 1

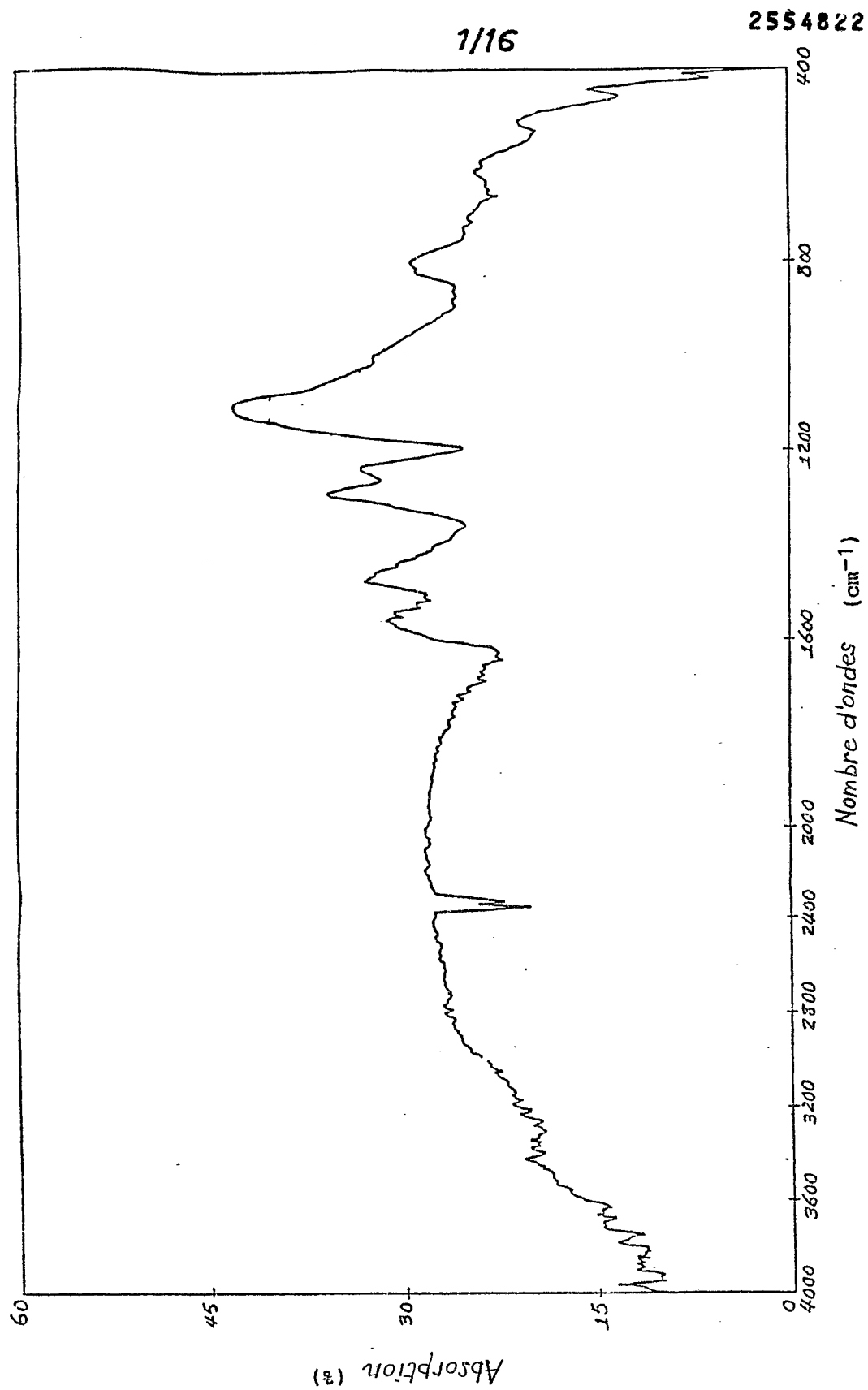


Fig. 2

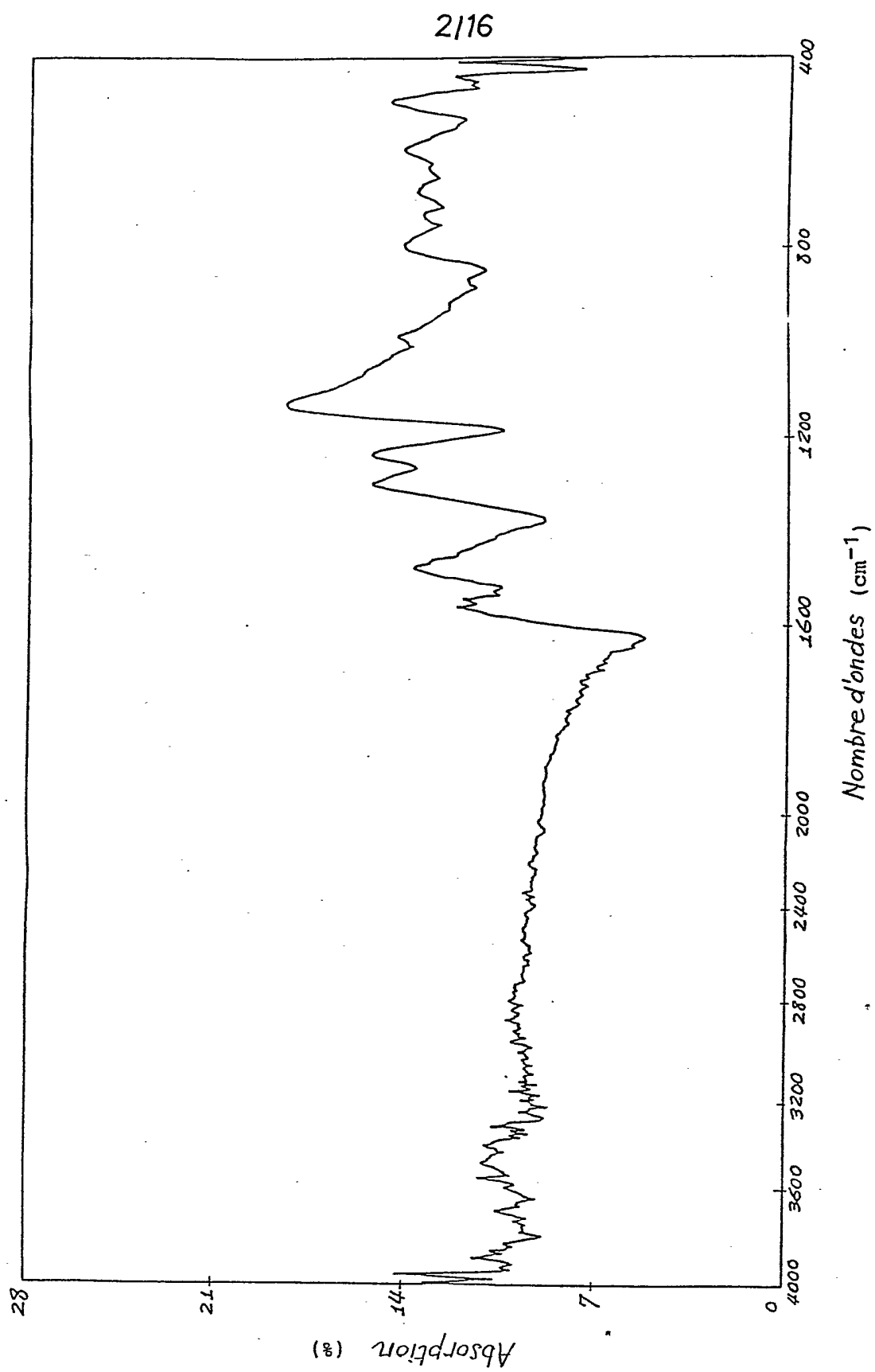


Fig. 3

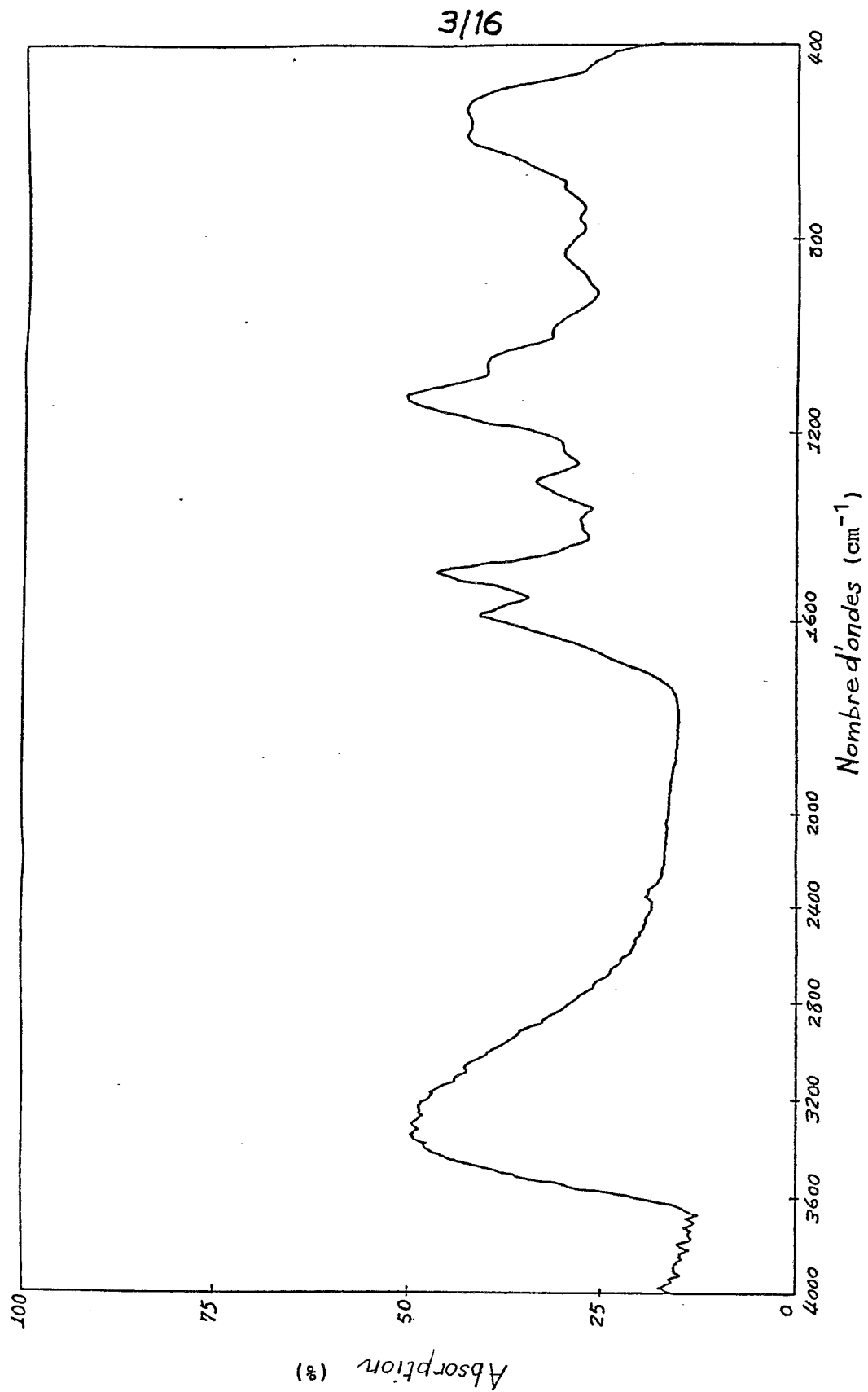
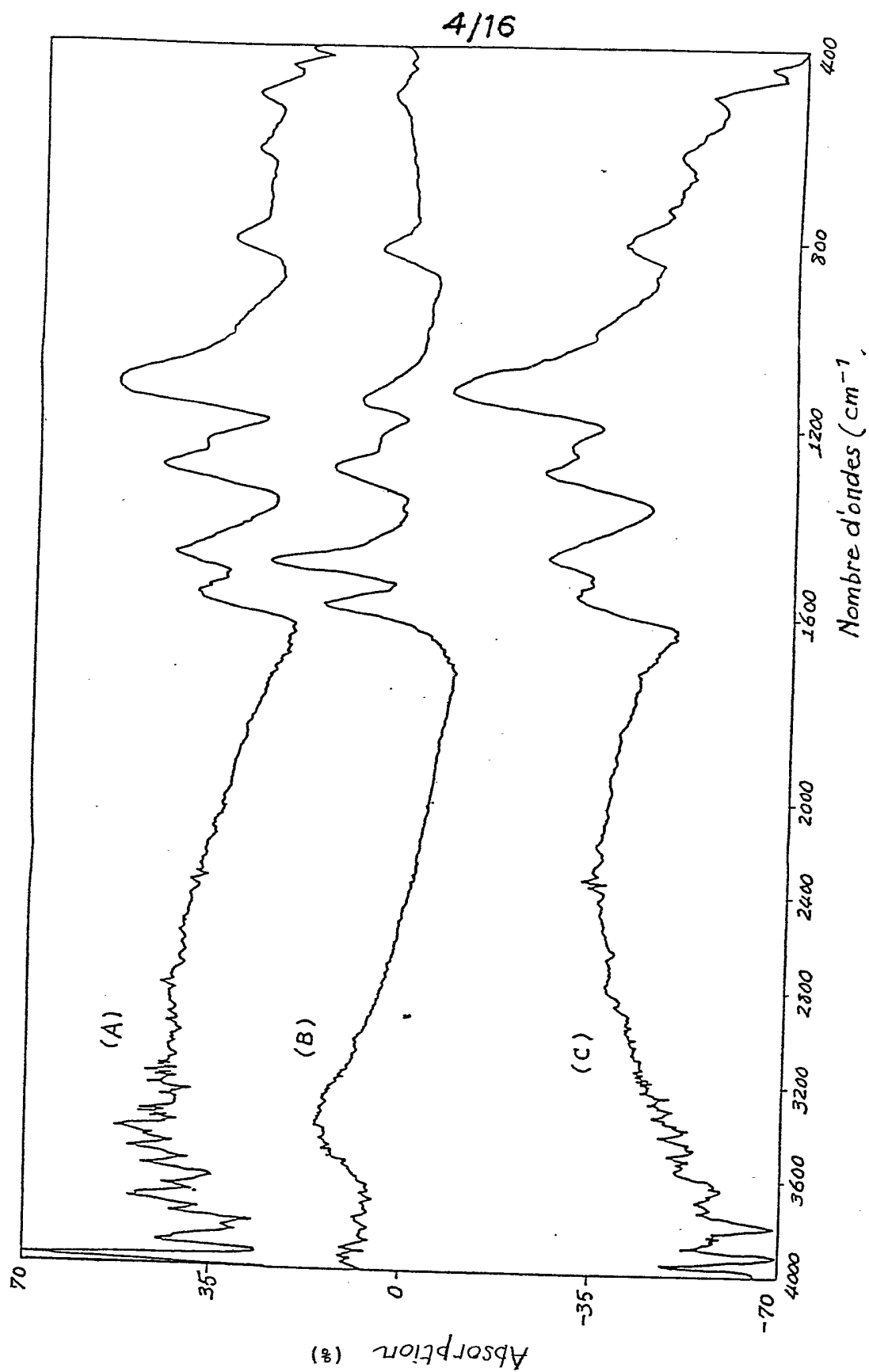
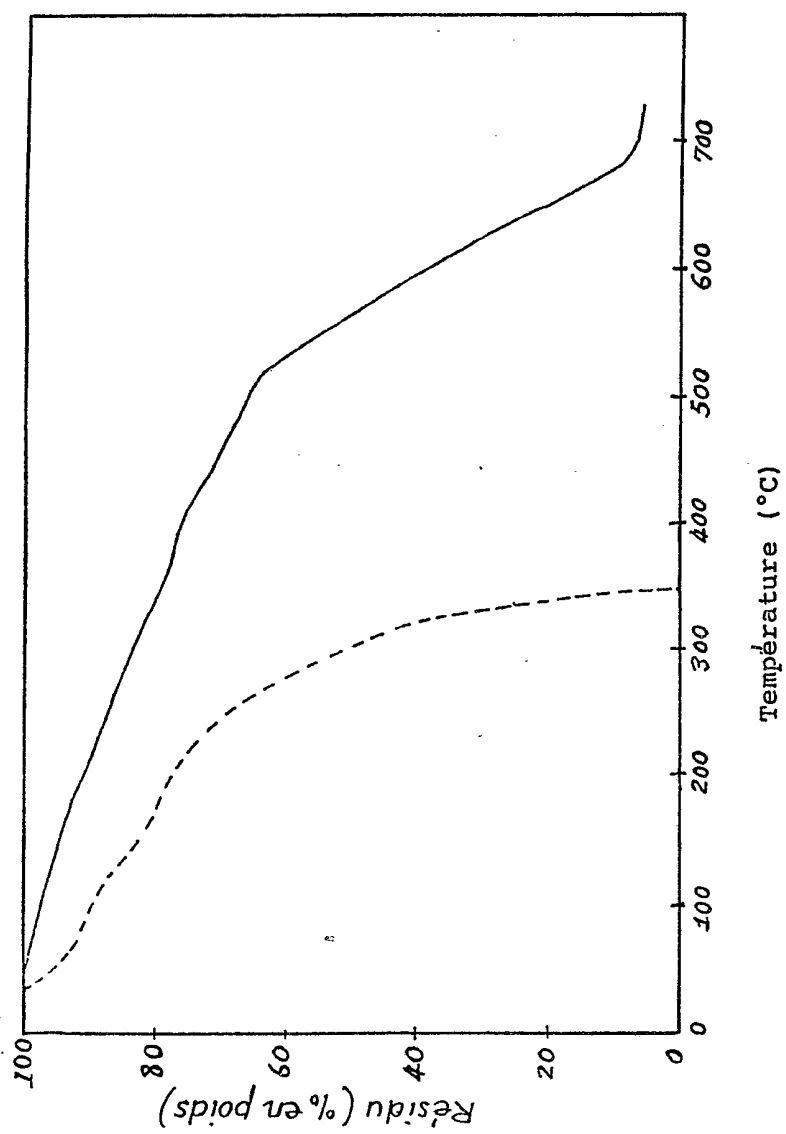


Fig. 4



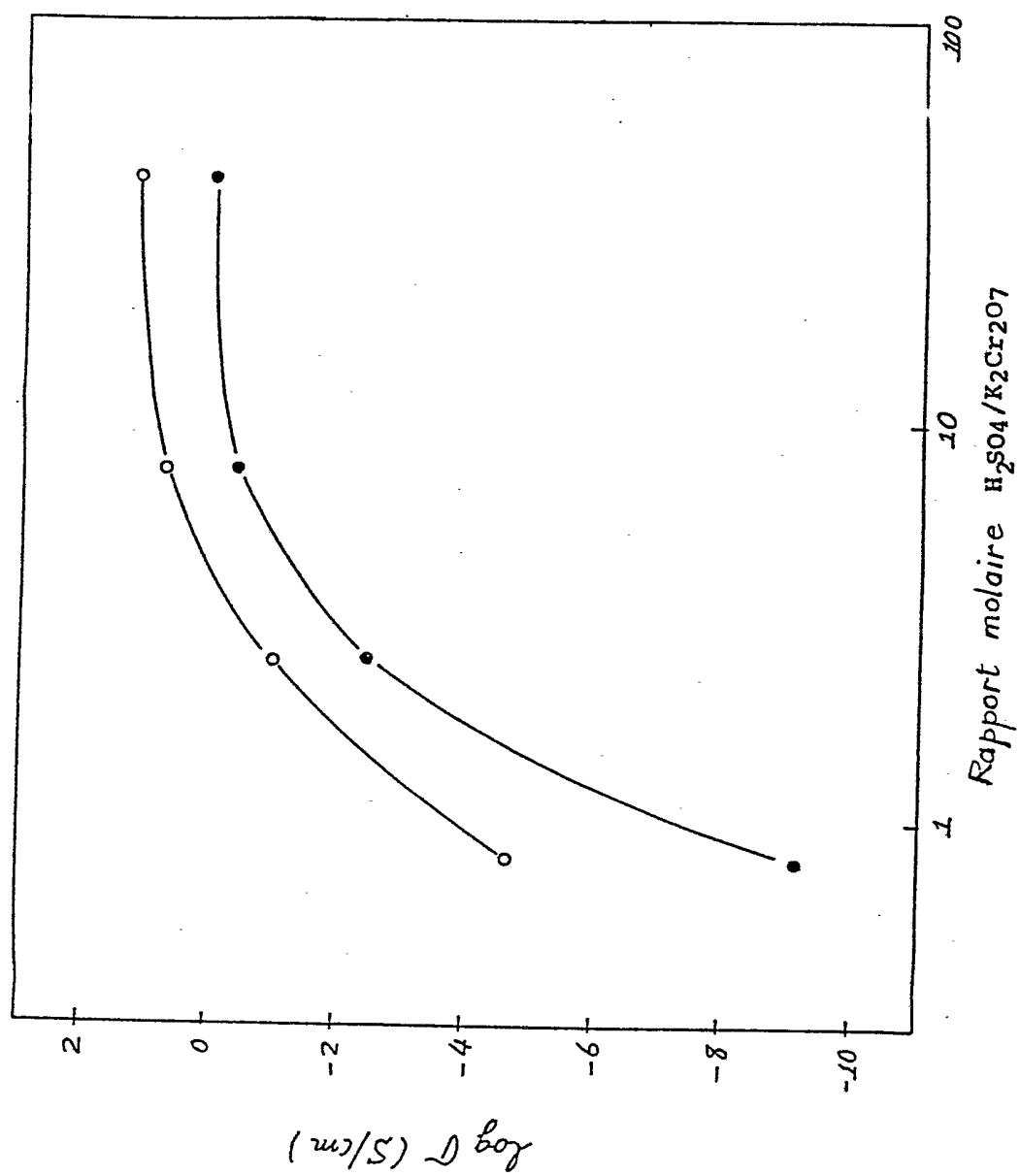
5/16

Fig. 5



6/16

Fig. 6



7/16

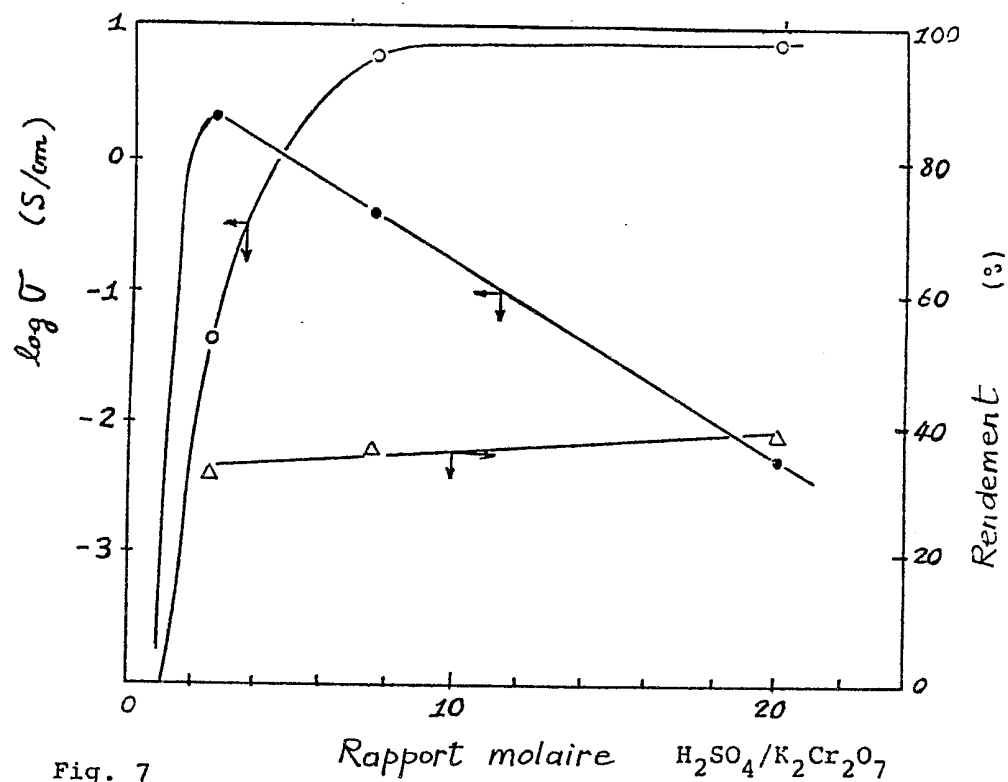


Fig. 7

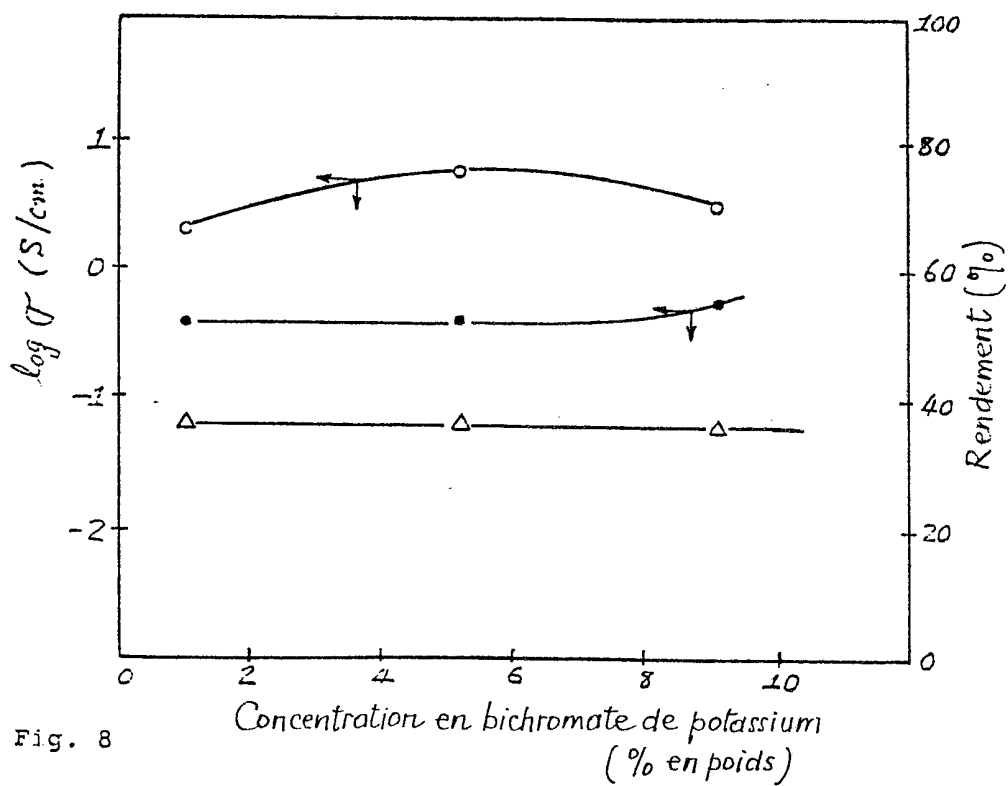


Fig. 8

8/16

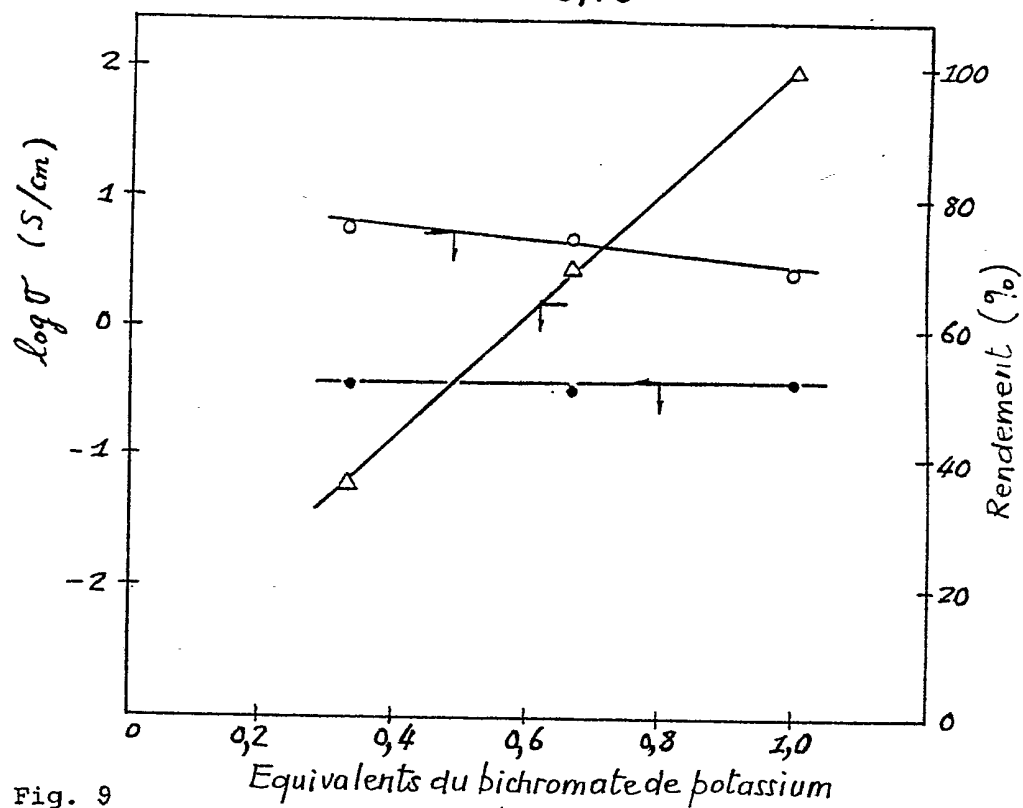


Fig. 9

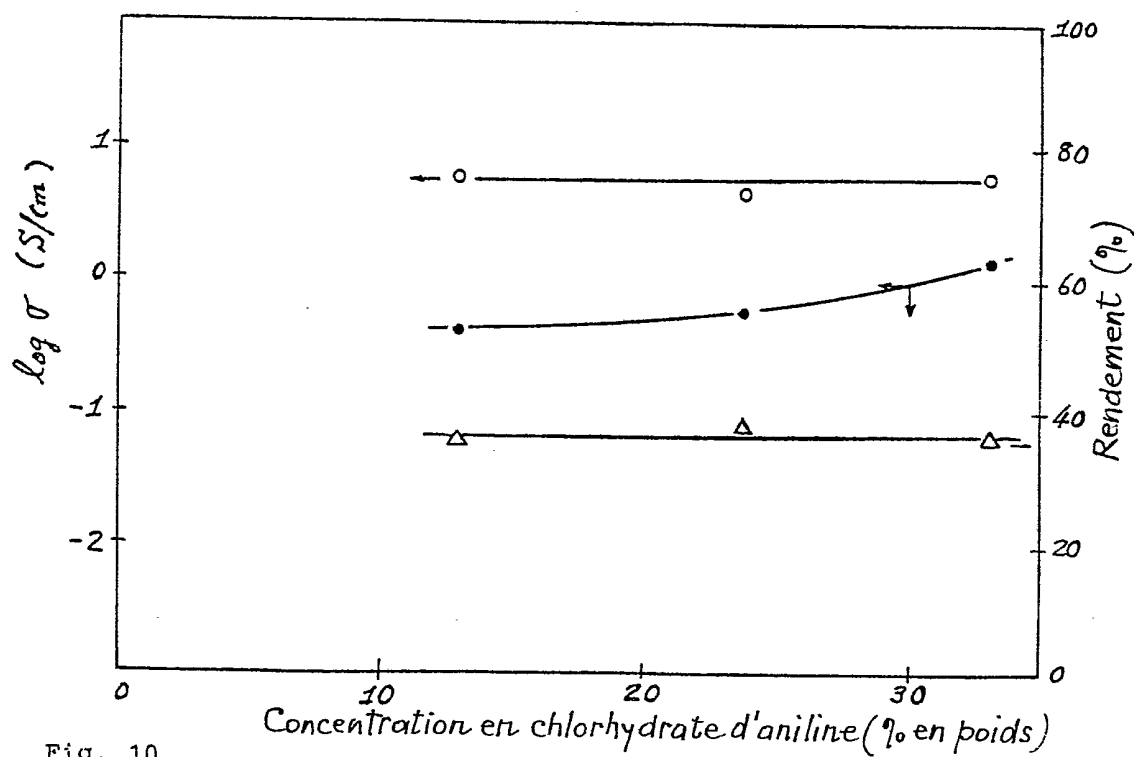


Fig. 10

Fig. 11

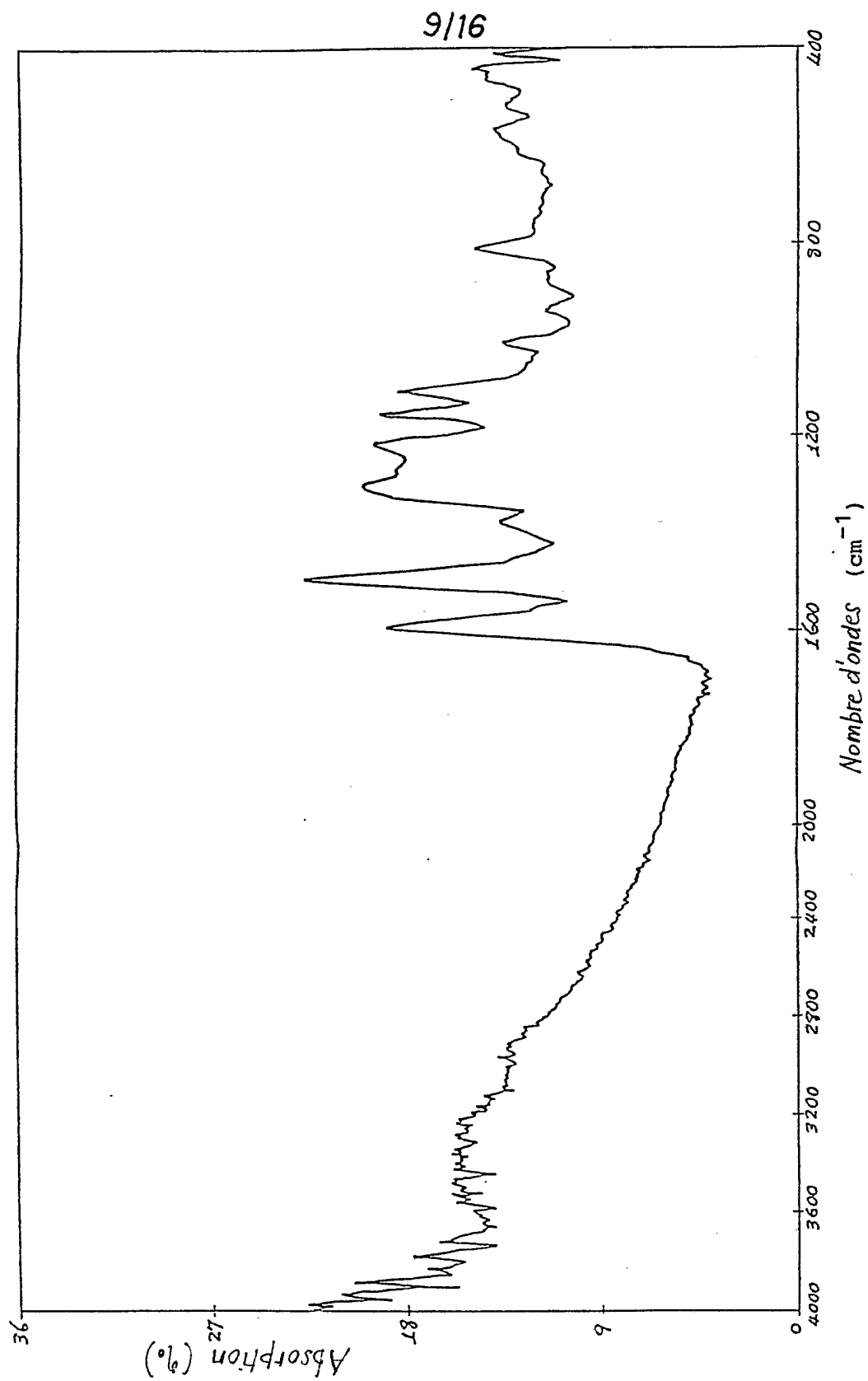


Fig. 12

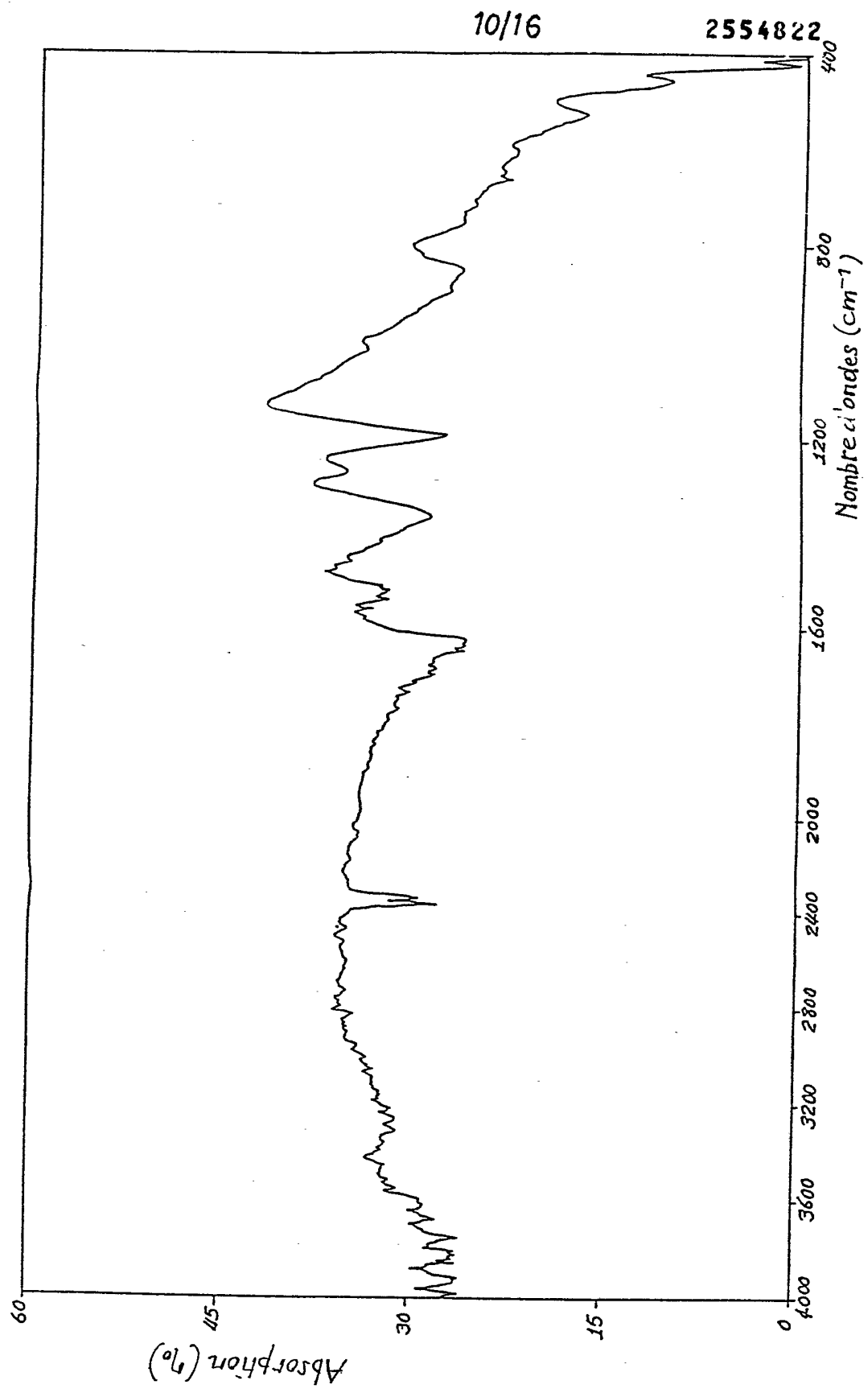


Fig. 13

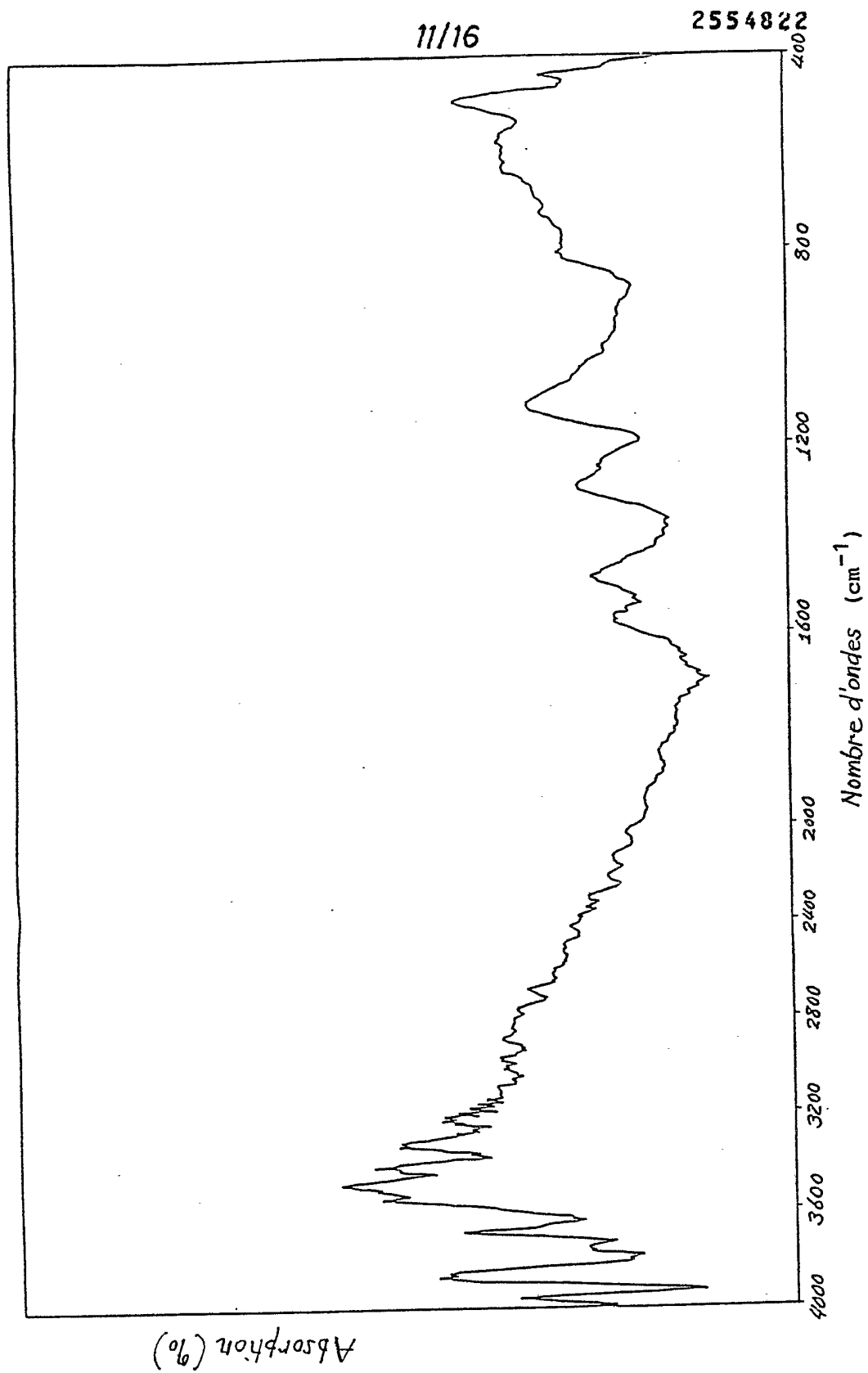
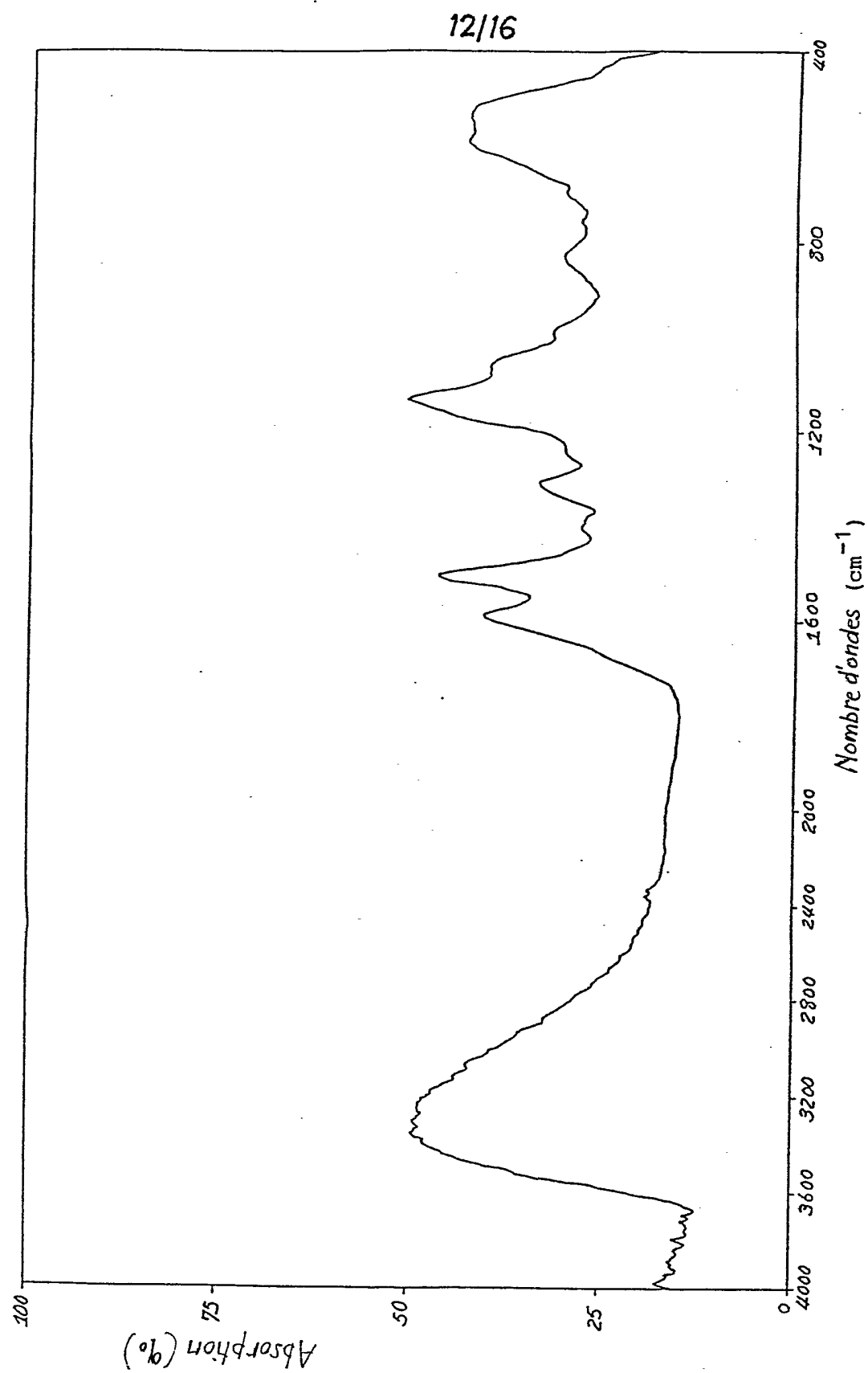
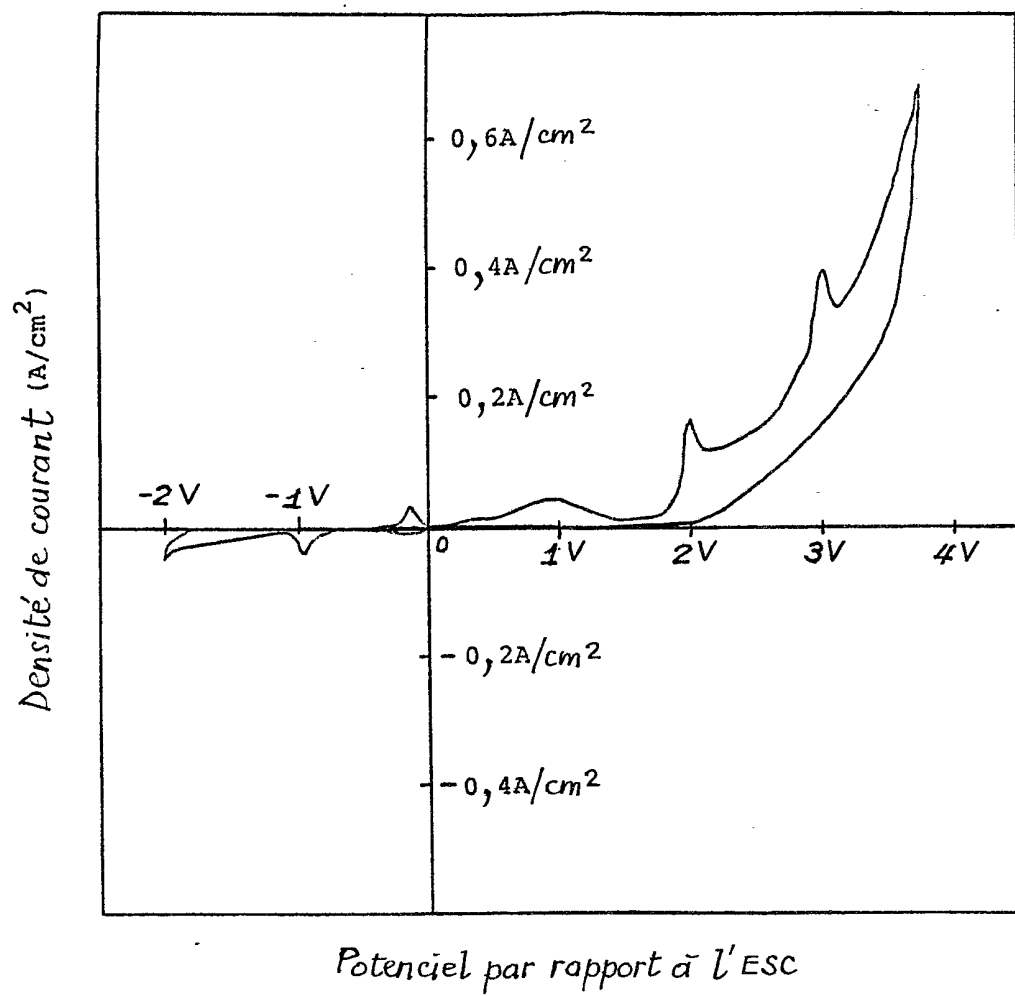


Fig. 14



13/16

Fig. 15



14/16

Fig. 16

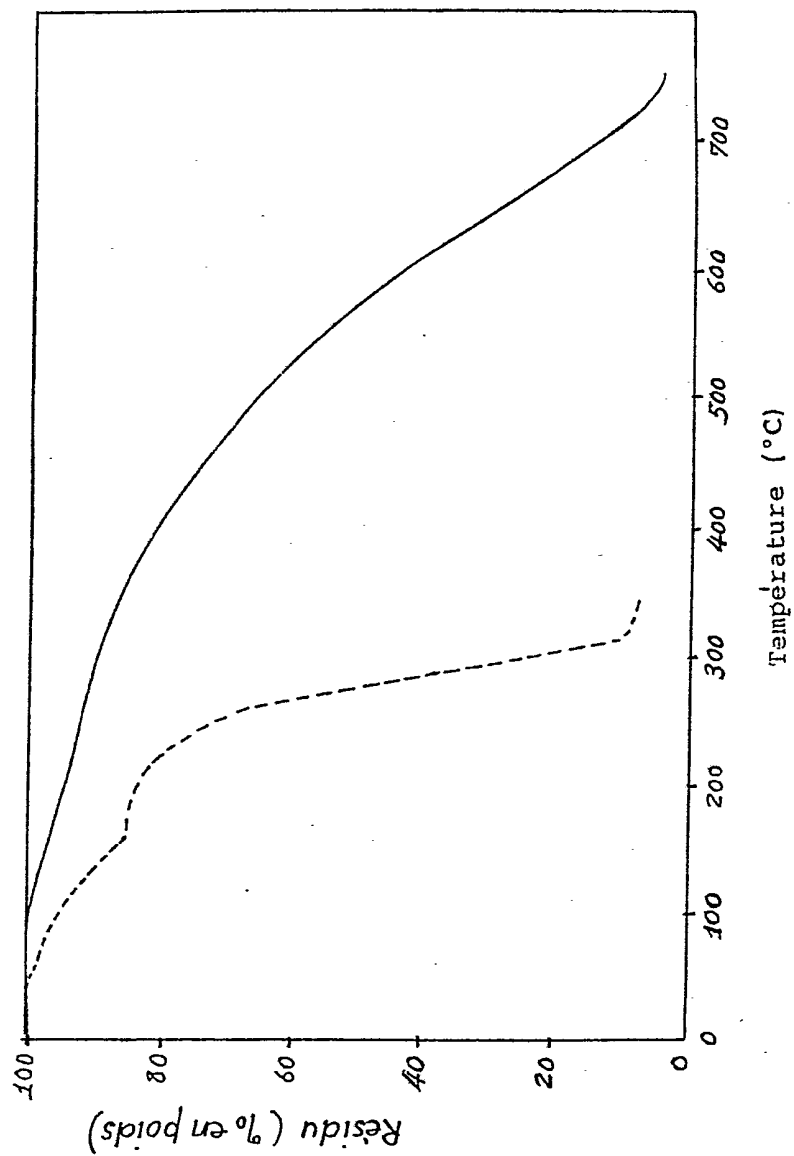


Fig. 17

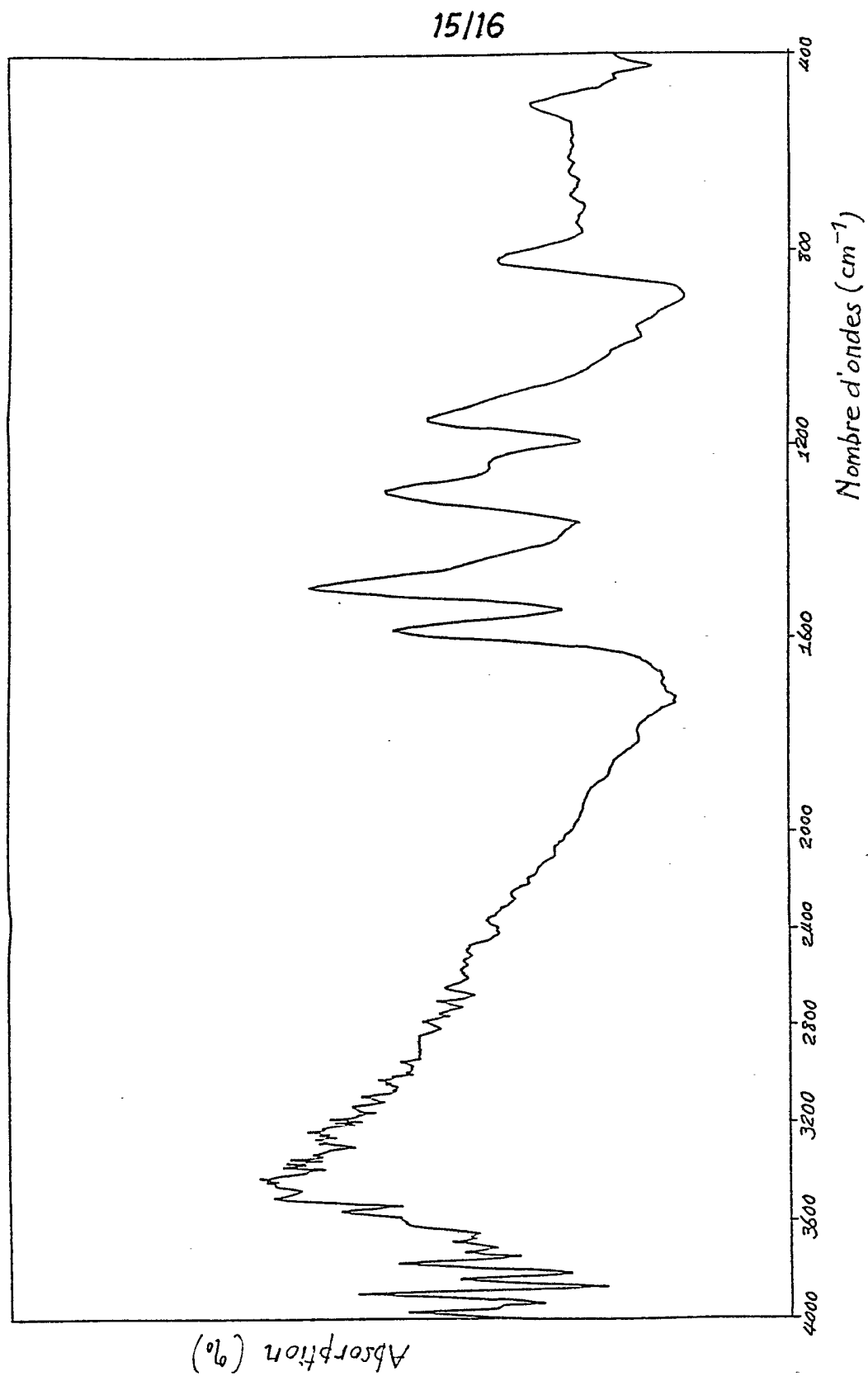


Fig. 18

