

WO 2012/042492 A2

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale

WO 2012/042492 A2

PCT

(43) Date de la publication internationale
5 avril 2012 (05.04.2012)

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 65/00 (2006.01) *C08L 25/04* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08L 9/02* (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01) *C08K 3/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2011/054283

(22) Date de dépôt international :
29 septembre 2011 (29.09.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
10 03858 29 septembre 2010 (29.09.2010) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
HUTCHINSON [FR/FR]; 2, Rue Balzac, F-PARIS 75008 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ROGER, Stéphane [FR/FR]; 315 rue des Chalons, F-45700 Pannes (FR). DIEUDONNE, Marie [FR/FR]; Ucafol, F-12210 Laguiole (FR). MARCHAT, Alexandre [FR/FR]; 10 rue des Sapins, F-77210 Avon (FR). SONNTAG, Philippe [FR/FR]; 25, avenue de Fontainebleau, F-77850 Hericy (FR).

(74) Mandataires : MENA, Sandra et al.; Cabinet Ores, 36, rue de St Pétersbourg, F-75008 Paris (FR).

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

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

Publiée :

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

(54) Title : NOVEL COMPOSITION FOR CONDUCTIVE TRANSPARENT FILM

(54) Titre : NOUVELLE COMPOSITION POUR FILM TRANSPARENT CONDUCTEUR

(57) Abstract : The present invention relates to a novel polymer composition having conductive properties comprising: (a) at least one dispersion or suspension of elastomer having a $T_g < 20^\circ\text{C}$ and/or of thermoplastic polymer having a $T_g < 20^\circ\text{C}$, and/or a polymer solution, (b) at least one optionally substituted polythiophene conductive polymer, (c) particles of crosslinked or uncrosslinked polymer chosen from functionalized or unfunctionalized particles of polystyrene, of polycarbonate, of polymethylene melamine, said uncrosslinked polymer particles having a $T_g > 80^\circ\text{C}$, glass particles, silica particles, and/or particles of metal oxides chosen from the following metal oxides: ZnO , MgO , MgAl_2O_4 , and borosilicate particles. A process for preparing such a composition, a conductive transparent film resulting from the film formation of such a composition, a process for preparing such a film, and also articles, and more particularly electronic devices, coated with such a composition or with such a film are, also part of the invention.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une nouvelle composition de polymère ayant des propriétés conductrices comprenant : (a) au moins une dispersion ou suspension d'élastomère ayant une $T_g < 20^\circ\text{C}$ et/ou de polymère thermoplastique ayant une $T_g < 20^\circ\text{C}$, et/ou une dissolution de polymère, (b) au moins un polymère conducteur polythiophène éventuellement substitué, (c) des particules de polymère réticulé ou non réticulé choisies parmi les particules fonctionnalisées ou non fonctionnalisées de polystyrène, de polycarbonate, de polyméthylénemélamine, lesdites particules de polymère non réticulé présentant une $T_g > 80^\circ\text{C}$, des particules de verre, des particules de silice, et/ou des particules d'oxydes métalliques choisies parmi les oxydes métalliques suivants : ZnO , MgO , MgAl_2O_4 , les particules de borosilicate, Font également partie de l'invention un procédé de préparation d'une telle composition, un film transparent conducteur résultant de la filmification d'une telle composition, un procédé de préparation d'un tel film, ainsi que des articles, et plus particulièrement des dispositifs électroniques, revêtus d'une telle composition ou d'un tel film.

NOUVELLE COMPOSITION POUR FILM TRANSPARENT CONDUCTEUR

La présente invention se rapporte à une nouvelle composition de polymère ayant des propriétés conductrices, un procédé de préparation d'une telle composition, un film transparent conducteur résultant de la filmification d'une telle composition, ainsi qu'un procédé de préparation d'un tel film. Font également partie de l'invention des articles, et plus particulièrement des dispositifs électroniques revêtus de telles compositions ou de tels films.

Des électrodes transparentes conductrices présentant à la fois une transmittance et des propriétés de conductivité électrique élevées font actuellement l'objet de développements considérables dans le domaine des équipements électroniques, ce type d'électrodes étant de plus en plus utilisé dans les cellules photovoltaïques, les écrans à cristaux liquides, les écrans tactiles, les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ou les diodes électroluminescentes polymériques (PLED).

La plupart des films transparents conducteurs actuellement utilisés sont à base de nanotubes de carbone, ces derniers étant préparés à partir de dispersions polymériques chargées en nanotubes de carbone. La préparation de ces dispersions nécessite l'utilisation de dispersants (les nanotubes de carbone étant difficiles à disperser seuls), ces derniers étant des matériaux organiques isolants qui, une fois incorporés à la composition, diminuent fortement la conductivité du film obtenu. Pour remédier à ce problème, il a été proposé de laver les films résultants, de manière à éliminer une partie du dispersant utilisé (l'élimination totale du dispersant étant très difficile). Cette étape de lavage rend toutefois le procédé utilisé moins aisé à mettre en œuvre.

Certaines solutions de l'état de l'art proposent également des mélanges de nanotubes de carbone dispersés dans des polymères conducteurs. Toutefois, il apparaît que les polymères conducteurs utilisés détériorent considérablement la transparence du film, ces derniers présentant généralement l'inconvénient d'être très colorés et peu transparents. Ainsi, seules des couches très minces, dont il est difficile de contrôler l'épaisseur, peuvent être déposées sur les substrats (l'épaisseur de ces couches ne pouvant pas dépasser 200 à 300 nm), ces dépôts d'épaisseur très fine nécessitant des substrats de très faible rugosité (rugosité

arithmétique Ra < 50 nm). C'est le cas des compositions divulguées dans les documents WO 2006/137846 et US 6,984,341, ce dernier divulguant notamment des compositions obtenues à partir de dispersions aqueuses de polythiophène et de composés polyanioniques, comme les polystyrènes sulfonates, en présence d'additifs supplémentaires choisis parmi les cétals, lactones, carbonates, oxydes cycliques, dicétones, anhydrides, acides aminocarboniques, phénols et acides inorganiques.

La Demande US 2009/0252967 concerne de nouvelles électrodes transparentes comprenant une première couche essentiellement constituée de nanotubes de carbone, recouverte d'une seconde couche polymérique chargée en particules conductrices, les électrodes obtenues présentant une conductivité électrique et une rugosité améliorées. Le procédé de fabrication de ces électrodes reste néanmoins complexe dans la mesure où il nécessite une étape de lavage de la couche de nanotubes de carbone, ainsi que l'application d'une deuxième couche polymérique.

D'autres compositions comprenant à la fois un élastomère et/ou un polymère thermoplastique, un polymère conducteur et des charges conductrices ou semi-conductrices ont également été décrites dans l'art antérieur (Demandes WO 2009/117460, US 2010/0116527, EP 2036941 et WO 2010/112680). Toutefois, la transparence et la transmittance des films obtenus après séchage de ces compositions restent encore à optimiser.

Les inventeurs ont maintenant trouvé de manière surprenante qu'il était possible d'améliorer de façon encore plus significative la transparence et la transmittance des films résultant de telles compositions par l'ajout de particules structurantes, ces dernières pouvant être des particules de nature spécifique et/ou des particules d'oxydes métalliques. L'ajout de telles particules structurantes permet en effet de resserrer le réseau conducteur, et ainsi d'obtenir des compositions de polymère présentant une transparence et une conductivité électrique améliorées.

En outre, les compositions de l'invention sont préparées selon un procédé simple à mettre en œuvre, en comparaison aux procédés décrits dans l'art antérieur, ledit procédé n'impliquant pas d'étapes supplémentaires de lavage ou d'application de couches polymériques supplémentaires. Il s'agit en fait d'un compromis de performances difficile à atteindre, tous ces avantages étant obtenus sans affecter négativement les propriétés électriques du film ou du revêtement conducteur

obtenu, voire même en apportant des améliorations significatives en termes de transparence et de conductivité.

Plus particulièrement, les compositions de l'invention répondent aux exigences et propriétés suivantes :

- 5 - une résistance électrique $R < 1000 \Omega/\square$,
- une transparence $T > 78\%$,
- une excellente souplesse,

les compositions de l'invention pouvant être appliquées en couches épaisses (pouvant atteindre des épaisseurs de 15 µm), et présentant une grande facilité de mise en œuvre.

10 Ainsi, le premier objet de la présente invention est une composition comprenant :

 (a) au moins une dispersion ou suspension d'élastomère ayant une $T_g < 20^\circ\text{C}$ et/ou de polymère thermoplastique ayant une $T_g < 20^\circ\text{C}$, et/ou une dissolution de polymère,

15 (b) au moins un polymère conducteur polythiophène éventuellement substitué,

 (c) des particules de polymère réticulé ou non réticulé choisies parmi les particules fonctionnalisées ou non fonctionnalisées de polystyrène, de polycarbonate, de polyméthylénemélamine, lesdites particules de polymère non réticulé présentant une $T_g > 80^\circ\text{C}$, des particules de verre, des particules de silice, et/ou des particules d'oxydes métalliques choisies parmi les oxydes métalliques suivants : ZnO, MgO, MgAl₂O₄, les particules de borosilicate, lesdites particules (c) pouvant se présenter soit sous forme de poudre, soit sous forme de dispersion dans l'eau et/ou dans un solvant,

25 (d) des charges conductrices ou semi-conductrices nanométriques dans une ou deux dimensions en dispersion ou en suspension dans de l'eau et/ou dans un solvant, lesdites charges présentant de préférence un facteur de forme (rapport longueur/diamètre) > 10 .

La composition de l'invention peut comprendre chacun des constituants (a), (b), (c) et (d) dans les proportions en poids (pour un total de 100% en poids) suivantes :

(a) de 5 à 99% en poids, et de préférence de 50 à 99%, d'au moins une dispersion ou suspension d'élastomère ayant une $T_g < 20^\circ\text{C}$ et/ou de polymère thermoplastique ayant une $T_g < 20^\circ\text{C}$, et/ou une dissolution de polymère,

5 (b) de 0,01 à 90% en poids, et de préférence de 0,1 à 20%, d'au moins un polymère conducteur polythiophène éventuellement substitué,

10 (c) de 0,1 à 90% en poids, et de préférence de 1 à 50%, de particules de polymère réticulé ou non réticulé choisies parmi les particules fonctionnalisées ou non fonctionnalisées de polystyrène, de polycarbonate, de polyméthylènemélamine, lesdites particules de polymère non réticulé présentant une $T_g > 80^\circ\text{C}$, de particules de verre, de particules de silice, et/ou de particules d'oxydes métalliques choisies parmi les oxydes métalliques suivants : ZnO , MgO , MgAl_2O_4 , de particules de borosilicate,

(d) de 0,01 à 90% en poids, et de préférence de 0,1 à 10%, de charges conductrices ou semi-conductrices nanométriques dans une ou deux dimensions, en dispersion ou en suspension dans de l'eau et/ou dans un solvant.

15 Selon un mode de réalisation avantageux, la composition de l'invention comprend au moins une dispersion ou suspension (a) d'élastomère, ledit élastomère étant de préférence choisi parmi le polybutadiène, le polyisoprène, les polymères acryliques, le polychloroprène, ce dernier pouvant éventuellement être un polychloroprène sulfoné, le polyuréthane, les terpolymères 20 hexafluoropropène/difluoropropène/tétrafluoroéthylène, les copolymères à base de chlorobutadiène et d'acide méthacrylique ou à base d'éthylène et d'acétate de vinyle, les copolymères SBR (*Styrene Butadiene Rubber*), SBS (Styrène Butadiène Styrène), SIS (Styrène Isoprène Styrène) et SEBS (Styrène Ethylène Butylène Styrène), les copolymères isobutylène/isoprène, les copolymères butadiène/acrylonitrile, les 25 terpolymères butadiène/acrylonitrile/acide méthacrylique. De manière encore plus préférée, l'élastomère est choisi parmi les polymères acryliques, le polychloroprène, les copolymères SBR et les copolymères butadiène/acrylonitrile.

30 Selon un autre mode de réalisation avantageux, la composition de l'invention peut comprendre au moins une dispersion ou suspension (a) de polymère thermoplastique, ledit polymère thermoplastique étant choisi parmi les polyesters, les polyamides, le polypropylène, le polyéthylène, les polymères chlorés tels que les polychlorures de vinyle et de vinylidène, les polymères fluorés tel que le polyfluorure

de vinylidène (PVDF), les polyacétates, les polycarbonates, les poly(éthers éthers cétones) (PEEK), les polysulfures, les copolymères éthylène/acétate de vinyle.

Selon un autre mode de réalisation préféré, la composition de l'invention peut comprendre au moins une dissolution (a) de polymère, ledit polymère étant choisi parmi les alcools polyvinyliques (PVOH), les polyacétates de vinyles (PVA), les pyrrolidones polyvinyliques (PVP), les polyéthylènes glycols.

Ledit élastomère et/ou ledit polymère thermoplastique sont utilisés sous la forme d'une dispersion ou d'une suspension dans l'eau et/ou dans un solvant, ledit solvant étant de préférence un solvant organique choisi parmi le diméthylsulfoxyde (DMSO), le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), l'éthylène glycol, le tétrahydrofurane (THF), le diméthylacétate (DMAc) ou le diméthylformamide (DMF). De préférence, l'élastomère et/ou le polymère thermoplastique sont en dispersion ou en suspension dans l'eau.

Le polymère conducteur (b) est un polythiophène, ce dernier étant un des polymères les plus stables thermiquement et électroniquement. Un polymère conducteur préféré est le poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrènesulfonate) (PEDOT : PSS), ce dernier étant stable à la lumière et à la chaleur, facile à disperser dans l'eau, et ne présentant pas d'inconvénients environnementaux.

Le polymère conducteur (b) peut se présenter sous la forme de granulés, d'une dispersion ou d'une suspension dans l'eau et/ou dans un solvant, ledit solvant étant de préférence un solvant organique polaire choisi parmi le diméthylsulfoxyde (DMSO), le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), l'éthylène glycol, le tétrahydrofurane (THF), le diméthylacétate (DMAc), le diméthylformamide (DMF), le polymère conducteur (b) étant de préférence en dispersion ou en suspension dans de l'eau, du diméthylsulfoxyde (DMSO) ou de l'éthylène glycol.

Des composés organiques également appelés « conductivity enhancers », ces derniers permettant d'améliorer la conductivité électrique du polymère conducteur, peuvent également être ajoutés à la composition de l'invention. Ces composés peuvent notamment être porteurs de fonctions dihydroxy, polyhydroxy, carboxylique, amide et/ou lactame, tels que les composés mentionnés dans les brevets US 5,766,515 et US 6,984,341, qui sont ici intégrés par référence. Les composés

organiques ou « conductivity enhancers » les plus préférés sont le sorbitol et la glycérine.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, les particules de polymère réticulé ou non réticulé (c) ont un diamètre moyen compris entre 30 et 1000 nm, et de manière encore plus préférée sont choisies parmi les particules de polystyrène ayant un diamètre moyen compris entre 30 et 1000 nm. La répartition des tailles de ces particules de polymère peut être multimodale, et de préférence bimodale.

Lesdites particules de polymère (c) peuvent être utilisées sous la forme de poudre, ou d'une dispersion ou d'une suspension dans l'eau et/ou dans un solvant choisi parmi les solvants organiques polaires suivants : le diméthylsulfoxyde (DMSO), le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), l'éthylène glycol, le diméthylacétate (DMAc), le diméthylformamide (DMF), l'acétone et les alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le butanol et l'isopropanol, ou un mélange de ces solvants.

Les charges (d) peuvent être des charges conductrices choisies parmi les nanoparticules et/ou les nanofilaments d'argent, d'or, de platine et/ou d'ITO (Indium Tin Oxide), et/ou des charges semi-conductrices choisies parmi les nanotubes de carbone et les nanoparticules à base de graphène. Selon un mode de réalisation préféré, les charges (d) sont des nanotubes de carbone en dispersion dans de l'eau et/ou dans un solvant choisi parmi les solvants organiques polaires suivants : le diméthylsulfoxyde (DMSO), le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), l'éthylène glycol, le diméthylacétate (DMAc), le diméthylformamide (DMF), l'acétone et les alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le butanol et l'isopropanol, ou un mélange de ces solvants.

Le ratio en poids entre l'élastomère et/ou le polymère thermoplastique et/ou le polymère (a) et les particules (c) peut être compris entre 0,1 et 10000, et de préférence entre 1 et 1000. Le ratio en poids entre le polymère conducteur (b) et les particules (c) peut, quant à lui, être compris entre 0,01 et 10000, et de préférence entre 0,1 et 500. En ce qui concerne le ratio en poids entre l'élastomère et/ou le polymère thermoplastique et/ou le polymère (a) et les charges conductrices ou semi-conductrices nanométriques (d), ce ratio peut être compris entre 1 et 1000, et de préférence entre 50 et 500. Tous les ratios massiques indiqués sont donnés en poids de matière sèche.

Des additifs, tels que des tensioactifs ioniques ou non ioniques, des agents mouillants, des agents rhéologiques, tels que des agents épaississant ou des agents fluidifiants, des promoteurs d'adhésion, des colorants, des agents réticulants, peuvent également être ajoutés à la composition de l'invention, pour en améliorer ou 5 en modifier les performances en fonction de l'application finale visée.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'une composition selon l'invention comprenant les étapes suivantes :

(i) la dispersion ou la mise en suspension des charges conductrices ou semi-conductrices nanométriques (d) dans de l'eau et/ou dans un 10 solvant, ledit solvant pouvant être un solvant organique polaire choisi parmi le diméthylsulfoxyde (DMSO), le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), l'éthylène glycol, le diméthylacétate (DMAc), le diméthylformamide (DMF), l'acétone et les alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le butanol et l'isopropanol, ou un mélange de ces solvants,

(ii) le mélange de la dispersion ou de la suspension obtenue à 15 l'étape (i) avec un polymère conducteur polythiophène (b) pouvant se présenter sous la forme de granulés, d'une dispersion ou d'une suspension dans de l'eau et/ou dans un solvant, ledit solvant pouvant être un solvant organique polaire miscible au solvant utilisé lors de l'étape (i) et pouvant être choisi parmi le diméthylsulfoxyde (DMSO), le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), l'éthylène glycol, le diméthylacétate (DMAc), le tétrahydrofurane (THF), le diméthylformamide (DMF), 20

(iii) l'ajout de particules de polymère réticulé ou non réticulé (c) à la dispersion obtenue à l'étape (ii), lesdites particules pouvant se présenter sous la forme de poudre, d'une dispersion ou d'une suspension dans de l'eau et/ou dans un solvant organique polaire miscible au solvant utilisé lors des étapes (i) et (ii) et 25 pouvant être choisi parmi le diméthylsulfoxyde (DMSO), le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), l'éthylène glycol, le diméthylacétate (DMAc), le diméthylformamide (DMF), l'acétone et les alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le butanol et l'isopropanol, ou un mélange de ces solvants, lesdites particules étant choisies parmi les particules fonctionnalisées ou non fonctionnalisées de polystyrène, de polycarbonate, de 30 polyméthylénemélamine, lesdites particules de polymère non réticulé présentant une $T_g > 80^\circ\text{C}$, les particules de verre, les particules de silice, et/ou les particules d'oxydes

métalliques choisies parmi les oxydes métalliques suivants : ZnO, MgO, MgAl₂O₄, les particules de borosilicate

5 (iv) le mélange de la dispersion obtenue à l'étape (iii) avec au moins une dispersion ou suspension d'élastomère ayant une Tg < 20°C et/ou de polymère thermoplastique ayant une Tg < 20°C, et/ou une dissolution de polymère (a).

10 Un objet supplémentaire de la présente invention est un film transparent conducteur résultant de la filmification d'au moins une composition de polymère telle que définie selon l'invention. La composition de l'invention peut donc être déposée sur un support, selon n'importe quelle méthode connue de l'homme de l'art, les techniques les plus utilisées étant le spray coating, le dépôt au jet d'encre, le dépôt au trempé, le dépôt au tire-film, le dépôt au spin-coater, le dépôt par imprégnation, le dépôt au slot-die, le dépôt à la racle, ou la flexogravure, et ce de manière à obtenir un film dont l'épaisseur peut être comprises entre 300 nm et 15 µm.

15 La résistance de surface dudit film peut être comprise entre 0,1 et 1000 Ω/□, et de préférence entre 0,1 et 500 Ω/□, et sa transmittance moyenne sur un spectre UV-visible [300 nm - 900 nm] peut être supérieure ou égale à 78%, et de préférence supérieure ou égale à 80%.

20 Le film transparent conducteur de l'invention peut être préparé selon un procédé comprenant les étapes suivantes :

(i') l'application sur un support d'une composition telle que définie selon l'invention, et

25 (ii') l'évaporation des solvants par séchage à une température comprise entre 25 et 80°C, pendant une durée pouvant être comprise entre 10 et 60 minutes, ladite température de séchage devant nécessairement, lorsque les particules de polymère (c) sont des particules de polymère non réticulé, être inférieure à la température de transition vitreuse Tg desdites particules de polymère non réticulé contenus dans la composition appliquée lors de l'étape (i'), cette condition relative à la température de séchage permettant d'éviter la coalescence et la diffusion des 30 particules (c) au sein de la composition, et ainsi d'apporter une bonne tenue mécanique au film final.

Enfin, un dernier objet de l'invention concerne un article comprenant au moins un substrat flexible ou rigide revêtu d'une composition telle que définie selon l'invention, ou d'un film tel que défini selon l'invention, ledit substrat pouvant être choisi parmi le verre, le métal et les polymères flexibles, tels que le 5 polyéthylène téraphthalate (PET), le polyéthylène naphtalate (PEN), le polyéthersulfone (PES), le polycarbonate (PC), le polysulfone (PSU), les résines phénoliques, époxys, polyesters, polyimides, polyétheresters, polyétheramides, le polyvinyl(acétate), le nitrate de cellulose, l'acétate de cellulose, le polystyrène, les polyoléfines, le polyamide, les polyuréthanes aliphatiques, le polyacrylonitrile, le 10 polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyméthylméthacrylate (PMMA), le polyarylate, les polyétherimides, les polyéthers cétones (PEK), les polyéthers éthers cétones (PEEK) et le polyfluorure de vinylidène (PVDF), les polymères flexibles les plus préférés étant le polyéthylène téraphthalate (PET), le polyéthylène naphtalate (PEN) et le polyéthersulfone (PES). L'article de l'invention peut être revêtu d'une ou plusieurs 15 couches de la composition telle que définie selon l'invention.

Afin d'améliorer la conductivité du produit final, le substrat flexible ou rigide contenu dans l'article tel que défini selon l'invention peut être revêtu d'une grille métallique conductrice, cette dernière pouvant être en or, en argent ou en platine, ou d'une grille de particules et/ou de filaments métalliques conducteurs auto-assemblées, ces derniers pouvant être en or, en argent ou en platine. Ladite grille peut avoir une épaisseur comprise entre 0,01 et 1 µm. La grille métallique conductrice peut être déposée selon une technique d'évaporation (PVD-CVD) ou une technique d'impression telle que le dépôt au slot-die, le dépôt à la racle, ou le dépôt aux rouleaux gravés.

25 Selon une autre alternative, la composition de l'invention peut être déposée sur un substrat flexible ou rigide de transfert, avant d'être transférée sur l'un des substrats flexibles ou rigides précédemment énumérés. Le substrat de transfert peut être choisi parmi les films siliconés ou fluorés de polyéthylène téraphthalate (PET), de polyéthylène naphtalate (PEN) et de polyéthersulfone (PES), et le transfert 30 dudit film sur l'un des substrats flexibles ou rigides peut être réalisé par laminage.

L'article de l'invention peut être un dispositif électronique choisi parmi les cellules photovoltaïques, les écrans à cristaux liquides, les écrans tactiles, les

écrans souples, les écrans lumineux, les écrans électrophorétiques, les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les diodes électroluminescentes polymériques (PLED) et les dispositifs de blindages électromagnétiques.

Outre les dispositions qui précédent, l'invention comprend encore
5 d'autres dispositions qui ressortiront du complément de description qui suit, qui se rapporte à des exemples mettant en évidence les propriétés des compositions de l'invention.

10

I/ Matières premières

Tableau I :

Composé	Nature chimique	Fournisseur
MWNTs Graphistrength U100®	Nanotubes de carbone	Arkema
DMSO	diméthylsulfoxyde	Merck
Clevios PH500®	Dispersion poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrènesulfonate) (PEDOT : PSS)	HC Starck
PS00400-NS	Dispersion de nanoparticules de polystyrène (Ø = 400 nm ; Tg = 108°C)	Nanosyslab
Synthomer 5130®	Elastomère butadiène/acrylonitrile	Synthomer

II/ Méthodes de caractérisation

15

1- Mesure de l'épaisseur du film

L'épaisseur des films transparents conducteurs est mesurée sur des éprouvettes 50 × 50 mm à l'aide d'un profilomètre Veeco Dektak 150, par balayage de la surface à l'aide de la pointe du profilomètre sur une longueur comprise entre 5 et 10 mm.

20

Les mesures sont réalisées trois fois sur chaque éprouvette.

2- Mesure de la transmittance totale

La transmittance totale, c'est-à-dire l'intensité lumineuse traversant le film sur le spectre du visible, est mesurée sur des éprouvettes 50 × 50 mm à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 35 sur un spectre UV-visible [300 nm - 900 nm].

5 Deux valeurs de transmittance sont relevées :

- la valeur de transmittance à 550 nm, et
- la valeur moyenne de transmittance sur tout le spectre du visible, cette valeur correspondant à la valeur moyenne des transmittances sur le spectre du visible. Cette valeur est mesurée tous les 10 nm.

10

3- Mesure du rapport Haze

Le rapport Haze est le rapport entre la transmittance diffuse et la transmittance totale. Elle est mesurée sur des éprouvettes 50 × 50 mm, à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 35 sur un spectre UV-visible [300 nm - 900 nm].

15

Le rapport Haze peut être défini par la formule suivante :

$$H = \frac{Td}{Ti} \times 100$$

H : Haze (%)

Td : transmittance diffuse (%)

20

Ti : transmittance totale (%)

4- Mesure de la résistance de surface

La résistance de surface (en Ω/\square) peut être définie par la formule suivante :

25

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

e : épaisseur de la couche conductrice (en cm),

σ : conductivité de la couche (en S/cm) ($\sigma = 1/\rho$),

ρ : résistivité de la couche (en $\Omega \cdot \text{cm}$).

La résistance de surface est mesurée sur des éprouvettes 20 × 20 mm à l'aide d'un conductimètre surfacique 4 pointes, modèle Lucas Lab système Pro4, qui

injecte un courant entre les pointes externes. Des contacts en or sont préalablement déposés sur les pointes par CVD, afin de faciliter les mesures.

Les mesures sont réalisées neuf fois sur chaque éprouvette.

5

Exemple :

Une composition A est préparée de la façon suivante :

8,5 mg de nanotubes de carbone MWNTs Graphistrenght U100[®] sont dispersés dans 12,04 g d'une dispersion de PEDOT : PSS Clevios PH500[®] ayant un extrait sec de 1,2% et dans 13,25 g de DMSO, à l'aide d'un mélangeur à haut cisaillement (Siverson L5M) à une vitesse de 8000 tours/minute pendant 2 heures.
10

0,369 g de nanoparticules de polystyrène PS00400-NS ($\varnothing = 400$ nm ; $T_g = 108^\circ\text{C}$) sont ajoutés à la dispersion précédemment préparée, puis dispersés à l'aide d'un mélangeur à haut cisaillement (Siverson L5M) à une vitesse de 8000 tours/minute pendant 20 minutes.

15

Dans 3,76 g d'un élastomère NBR (*Nitrile Butadiene Rubber*) Synthomer 5130[®] ($T_g = -40^\circ\text{C}$) en suspension dans de l'eau (extrait sec de 45%), 25,67 g de la dispersion de nanotubes de carbone précédemment préparée sont ajoutés. Le mélange est ensuite agité à l'aide d'un barreau aimanté pendant 30 minutes.

20

Le mélange obtenu est ensuite filtré à l'aide d'une grille en inox ($\varnothing = 50 \mu\text{m}$), ceci afin d'éliminer les poussières et les gros agrégats de nanotubes de carbone qui n'auraient pas été dispersés.

La composition A préparée présente un ratio en poids nanotubes de carbone/PEDOT : PSS de 1/17, un pourcentage en poids de nanotubes de carbone de 0,5% par rapport à la masse d'élastomère sec, et un extrait sec de 6%.

25

La composition A est ensuite appliquée sur un substrat en verre à l'aide d'un tire-film pour former un film ayant une épaisseur sèche (épaisseur finale) de $2,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$, ce dernier ayant été séché à l'étuve en suivant une rampe de température allant de 25 à 60°C en 30 minutes, puis vulcanisé à 150°C pendant une durée de 5 minutes.

30

Les propriétés du film transparent obtenu sont les suivantes :

- résistance de surface : $R = 198 \pm 24 \Omega/\square$,

- transmittance : $T = 85\%$ à 550 nm et $T_{moyenne} = 80\%$ entre 300 et 900 nm.

Contre-exemple 1 :

5

Une composition B est préparée de la façon suivante :

8,5 mg de nanotubes de carbone MWNTs Graphistrenght U100[®] sont dispersés dans 12,04 g d'une dispersion de PEDOT : PSS Clevios PH500[®] ayant un extrait sec de 1,2% et dans 13,25 g de DMSO, à l'aide d'un mélangeur à haut cisaillement (Siverson L5M) à une vitesse de 8000 tours/minute pendant 2 heures.

10

Dans 3,76 g d'un élastomère NBR Synthomer 5130[®] ($T_g = -40^\circ\text{C}$) en suspension dans de l'eau (extrait sec de 45%), 20,74 g de la dispersion de nanotubes de carbone précédemment préparée sont ajoutés. Le mélange est ensuite agité à l'aide d'un barreau aimanté pendant 30 minutes.

15

Le mélange obtenu est ensuite filtré à l'aide d'une grille en inox ($\varnothing = 50 \mu\text{m}$), ceci afin d'éliminer les poussières et les gros agrégats de nanotubes de carbone qui n'auraient pas été dispersés.

La composition B préparée présente un ratio en poids nanotubes de carbone/PEDOT : PSS de 1/17, un pourcentage en poids de nanotubes de carbone de 0,5% par rapport à la masse d'élastomère sec, et un extrait sec de 5%.

20

La composition B est ensuite appliquée sur un substrat en verre à l'aide d'un tire-film pour former un film ayant une épaisseur sèche (épaisseur finale) de $2,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$, ce dernier ayant été séché à l'étuve en suivant une rampe de température allant de 25 à 60°C en 30 minutes, puis vulcanisé à 150°C pendant une durée de 5 minutes.

25

Les propriétés du film transparent obtenu sont les suivantes :

-

résistance de surface : $R = 283 \pm 25 \Omega/\square$ (mesurée à la même valeur de transmittance que l'exemple 1 $T = 85\%$ à 550 nm et $T_{moyenne} = 80\%$ entre 300 et 900 nm),

-

transmittance : $T = 82\%$ à 550 nm et $T_{moyenne} = 77\%$ entre 300 et 900 nm (mesurée à la même valeur de résistance de surface que l'exemple 1 $R = 198 \pm 24 \Omega/\square$).

Contre-exemple 2 :

Une composition C est préparée de la façon suivante :

0,225 g de nanoparticules de polystyrène PS00400-NS ($\varnothing = 400$ nm ; $T_g = 108^\circ\text{C}$) sont dispersés dans 2 g d'un élastomère NBR Synthomer 5130[®] ($T_g = -40^\circ\text{C}$) en suspension dans de l'eau (extrait sec de 45%), auquel sont ajoutés 5,275 g d'eau déionisée à l'aide d'un mélangeur à haut cisaillement (Siverson L5M) à une vitesse de 1000 tours/minute pendant 10 minutes.

La composition C ainsi préparée présente un pourcentage en poids de nanoparticules de polystyrène de 20% par rapport à la masse d'élastomère sec, et un extrait sec de 15%.

La composition C est ensuite appliquée sur un substrat en verre à l'aide d'un tire-film pour former un film ayant une épaisseur sèche (épaisseur finale) de $2,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$, ce dernier ayant été séché à l'étuve en suivant une rampe de température allant de 25 à 60°C en 30 minutes, puis vulcanisé à 150°C pendant une durée de 5 minutes.

Les propriétés du film transparent obtenu sont les suivantes :

- résistance de surface : $R > 10^8 \Omega/\square$,
- transmittance : $T = 93\%$ à 550 nm et $T_{moyenne} = 92\%$ entre 300 et 900 nm.

REVENDICATIONS

1. Composition caractérisée en ce qu'elle comprend :

(a) au moins une dispersion ou suspension d'élastomère ayant une $T_g < 20^\circ\text{C}$ et/ou de polymère thermoplastique ayant une $T_g < 20^\circ\text{C}$, et/ou une dissolution de polymère,

(b) au moins un polymère conducteur polythiophène éventuellement substitué,

(c) des particules de polymère réticulé ou non réticulé choisies parmi les particules fonctionnalisées ou non fonctionnalisées de polystyrène, de polycarbonate, de polyméthylénemélamine, lesdites particules de polymère non réticulé présentant une $T_g > 80^\circ\text{C}$, des particules de verre, des particules de silice, et/ou des particules d'oxydes métalliques choisies parmi les oxydes métalliques suivants : ZnO , MgO , MgAl_2O_4 , les particules de borosilicate,

(d) des charges conductrices ou semi-conductrices nanométriques en dispersion ou en suspension dans de l'eau et/ou dans un solvant.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle les particules (c) sont des particules de polymère ayant une répartition multimodale et un diamètre moyen compris entre 30 et 1000 nm.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle les particules (c) sont des particules de polystyrène.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle les particules (c) se présentent sous la forme de poudre, d'une dispersion ou d'une suspension dans l'eau et/ou dans un solvant organique polaire choisi parmi le diméthylsulfoxyde (DMSO), le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), l'éthylène glycol, le diméthylacétate (DMAc), le diméthylformamide (DMF), l'acétone et les alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le butanol et l'isopropanol, ou un mélange de ces solvants.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle le ratio en poids entre l'élastomère et/ou le polymère thermoplastique et/ou le polymère (a) et les particules (c) peut être compris entre 0,1 et 10000, et de préférence entre 1 et 1000.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5 comprenant au

moins une dispersion ou suspension (a) d'élastomère, ledit élastomère étant choisi parmi le polybutadiène, le polyisoprène, les polymères acryliques, le polychloroprène, le polyuréthane, les terpolymères héxafluoropropène/difluoropropène/tétrafluoroéthylène, les copolymères à base de chlorobutadiène et d'acide méthacrylique ou à base d'éthylène et d'acétate de vinyle, les copolymères SBR, SBS, SIS et SEBS, les copolymères isobutylène/isoprène, les copolymères butadiène/acrylonitrile, les terpolymères butadiène/acrylonitrile/acide méthacrylique.

7. Composition selon la revendication 6, dans laquelle ledit élastomère est sélectionné parmi les polymères acryliques, le polychloroprène, les copolymères SBR et les copolymères butadiène/acrylonitrile.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7 comprenant au moins une dispersion ou suspension (a) de polymère thermoplastique, ledit polymère thermoplastique étant choisi parmi les polyesters, les polyamides, les polyuréthanes, le polypropylène, le polyéthylène, les polymères chlorés tels que les polychlorures de vinyle et de vinylidène, les polymères fluorés tel que le polyfluorure de vinylidène, les polyacétates, les polycarbonates, les poly(éthers éthers cétones), les polysulfures, les copolymères éthylène/acétate de vinyle.

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8 comprenant au moins une dissolution (a) de polymère, ledit polymère étant choisi parmi les alcools polyvinyliques, les polyacétates de vinyles, les pyrrolidones polyvinyliques, les polyéthylènes glycols.

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, dans laquelle le polymère conducteur (b) est le poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrènesulfonate).

11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, dans laquelle le polymère conducteur (b) se présente sous la forme de granulés, d'une dispersion ou d'une suspension dans l'eau et/ou dans un solvant organique polaire choisi parmi le diméthylsulfoxyde, le N-méthyl-2-pyrrolidone, l'éthylène glycol, le diméthylacétate, le tétrahydrofurane, le diméthylformamide.

12. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, dans laquelle les charges (d) sont des charges conductrices choisies parmi les

nanoparticules et/ou les nanofilaments d'argent, d'or, de platine et/ou d'ITO, et/ou des charges semi-conductrices choisies parmi les nanotubes de carbone et les nanoparticules à base de graphène.

13. Composition selon l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle les charges (d) sont des nanotubes de carbone en dispersion dans de l'eau et/ou dans un solvant choisi parmi les solvants organiques polaires suivants : le diméthylsulfoxyde, le N-méthyl-2-pyrrolidone, l'éthylène glycol, le diméthylacétate, le diméthylformamide, l'acétone et les alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le butanol et l'isopropanol, ou un mélange de ces solvants.

14. Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

(i) dispersion ou mise en suspension des charges conductrices ou semi-conductrices nanométriques (d) dans de l'eau et/ou dans un solvant,

15 (ii) mélange de la dispersion ou de la suspension obtenue à l'étape (i) avec un polymère conducteur polythiophène (b),

20 (iii) ajout de particules de polymère réticulé ou non réticulé (c) à la dispersion obtenue à l'étape (ii), lesdites particules étant choisies parmi les particules fonctionnalisées ou non fonctionnalisées de polystyrène, de polycarbonate, de polyméthyléneméamine, lesdites particules de polymère non réticulé présentant une $T_g > 80^\circ\text{C}$, les particules de verre, les particules de silice, et/ou les particules d'oxydes métalliques choisies parmi les oxydes métalliques suivants : ZnO, MgO, MgAl₂O₄, les particules de borosilicate,

25 (iv) mélange de la dispersion obtenue lors à l'étape (iii) avec au moins une dispersion ou suspension d'élastomère ayant une $T_g < 20^\circ\text{C}$ et/ou de polymère thermoplastique ayant une $T_g < 20^\circ\text{C}$, et/ou une dissolution (a) de polymère.

15. Film transparent conducteur caractérisé en ce qu'il résulte de la filmification d'au moins une composition telle que définie selon l'une des revendications 1 à 13.

30 16. Film selon la revendication 15 caractérisé en ce que l'épaisseur dudit film est comprise entre 300 nm et 15 µm.

17. Film selon la revendication 15 ou 16 caractérisé en ce qu'il

présente une transmittance moyenne sur un spectre UV-visible [300 nm - 900 nm] supérieure ou égale à 78%.

18. Film selon l'une des revendications 15 à 17 caractérisé en ce qu'il présente une résistance de surface comprise entre 0,1 et 1000 Ω/□.

5 **19.** Procédé de préparation d'un film tel que défini selon l'une des revendications 15 à 18 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

(i') application sur un support d'une composition telle que définie selon l'une des revendications 1 à 13, et

10 (ii') évaporation des solvants par séchage à une température comprise entre 25 et 80°C, ladite température de séchage devant nécessairement, lorsque les particules de polymère (c) sont des particules de polymère non réticulé, être inférieure à la température de transition vitreuse Tg desdites particules de polymère non réticulé contenus dans la composition appliquée lors de l'étape (i').

15 **20.** Article caractérisé en ce qu'il comprend au moins un substrat flexible ou rigide revêtu d'au moins une composition telle que définie selon l'une des revendications 1 à 13, ou d'un film tel que défini selon l'une des revendications 15 à 18.

20 **21.** Article selon la revendication 20, dans lequel le substrat est choisi parmi le verre, le métal et les polymères flexibles.

22. Article selon la revendication 21, dans lequel les polymères flexibles sont choisis parmi le polyéthylène téréphthalate, le polyéthylène naphtalate et le polyéthersulfone.

25 **23.** Article selon l'une des revendications 20 à 22 caractérisé en ce qu'il est choisi parmi les dispositifs électroniques suivants : les cellules photovoltaïques, les écrans à cristaux liquides, les écrans tactiles, les écrans souples, les écrans lumineux, les écrans électrophorétiques, les diodes électroluminescentes organiques, les diodes électroluminescentes polymériques et les dispositifs de blindages électromagnétiques.