

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 305 806 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

29.09.2004 Bulletin 2004/40

(21) Numéro de dépôt: **01984121.2**

(22) Date de dépôt: **03.07.2001**

(51) Int Cl.7: **H01B 1/12, H01M 4/60**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2001/002127

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2002/003396 (10.01.2002 Gazette 2002/02)

(54) **PREPARATION DE MATERIAUX COMPOSITES CONDUCTEURS PAR DEPOT D'UN POLYMERE
CONDUCTEUR DANS UN SUBSTRAT POREUX ISOLANT ET SOLUTION UTILE POUR CETTE
PREPARATION**

HERSTELLUNG VON ELEKTRISCH LEITFÄHIGEN VERBUNDKÖRPERN DURCH
ABSCHIEDUNG EINES LEITFÄHIGEN POLYMERS AUF EINEM PORÖSEN ISOLIERENDEN
SUBSTRAT UND LÖSUNG, DIE FÜR DIESE ZUBEREITUNG VERWENDET WIRD

METHOD FOR PREPARING CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIALS BY DEPOSITION OF A
CONDUCTIVE POLYMER IN AN INSULATING POROUS SUBSTRATE AND SOLUTION FOR USE
IN SAID PREPARATION

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorité: **05.07.2000 FR 0008737**

(43) Date de publication de la demande:
02.05.2003 Bulletin 2003/18

(73) Titulaires:
• **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**
75752 Paris Cédex 15 (FR)
• **CENTRE NATIONAL DE**
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)
75794 Paris Cedex 16 (FR)

(72) Inventeurs:
• **PRON, Adam**
F-38120 Saint Egrève (FR)
• **NIZIOL, Jacek**
31-272 Krakow (PL)

(74) Mandataire: **Brykman, Georges et al**
c/o BREVATOME
3, rue du Docteur Lancereaux
75008 Paris (FR)

(56) Documents cités:
US-A- 5 248 554 US-A- 5 294 504
US-A- 5 948 234 US-A- 6 042 740

- **CAO YONG ET AL: "Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline: I. solubility and conductivity studies" SYNTHETIC METALS, CH, LAUSANNE, vol. 69, no. 1/03, 1995, pages 187-190, XP002091335 ISSN: 0379-6779**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 199317 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 1993-137489 XP002163542 & JP 05 072791 A (NITTO DENKO CORP), 26 mars 1993 (1993-03-26)**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 403 (E-1584), 27 juillet 1994 (1994-07-27) & JP 06 120086 A (FUJITSU LTD), 28 avril 1994 (1994-04-28)**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 305 806 B1

Description**Domaine technique**

5 **[0001]** La présente invention concerne la fabrication de matériaux composites conducteurs de l'électricité comportant un polymère conducteur tel que la polyaniline, dans un substrat isolant.

[0002] Elle s'applique en particulier à la fabrication de membranes poreuses à base de polymères et d'autres matériaux isolants, rendues conductrices par le polymère conducteur.

10 **[0003]** De tels matériaux peuvent être utilisés comme électrodes, comme capteurs de gaz, comme micro-capteurs biologiques ou comme matériau de filtration pour liquides inflammables.

État de la technique antérieure

15 **[0004]** On connaît divers procédés permettant de réaliser des matériaux composites comportant un polymère conducteur.

[0005] Ainsi, le document : Synthetics Metals, 60, 1993, pages 27-30 [1] décrit la préparation d'une membrane composite polyaniline-poly(bisphénol-A-carbonate) utilisée pour la détection d'ammoniac. Cette membrane composite est obtenue par électropolymérisation de l'aniline sur une électrode revêtue de polycarbonate. Elle contient environ 50 % en poids de polyaniline et présente une conductivité de 10^{-2} S.cm⁻¹.

20 **[0006]** Le document : Anal. Chem., 1999, 71, pages 2231-2236 [2] décrit des capteurs constitués par une membrane isoporeuse en polycarbonate revêtue d'or, dans les pores de laquelle on fait croître par électropolymérisation une polyaniline. Une enzyme est ensuite immobilisée sur la polyaniline par voie électrochimique.

[0007] Le document Anal. Chem., 1998, 70, pages 3946-3951 [3] décrit également des biocapteurs comprenant une électrode composite à base de polyaniline et d'ionomère perfluorosulfonaté Nafion®, qui est obtenue par dépôt de la polyaniline, par électropolymérisation sur une électrode en carbone vitreux revêtue de Nafion®.

25 **[0008]** Le document Synthetics Metals, 84, 1997, pages 107-108 [4] décrit la réalisation d'un matériau composite à base de verre poreux et de polyaniline obtenu par polymérisation par oxydation chimique « in situ » de l'aniline dans le pore du verre poreux.

[0009] Le document Chem. Mater., 1994, 6, pages 1109-1112 [5] décrit également un matériau poreux dans les pores duquel on forme de la polyaniline par polymérisation chimique in situ.

30 **[0010]** Les procédés décrits ci-dessus pour obtenir des composites comportant une polyaniline conductrice font aussi appel à un dépôt de polyaniline par électropolymérisation ou par polymérisation chimique de l'aniline, ce qui présente certains inconvénients.

[0011] En effet, les procédés basés sur l'électropolymérisation nécessitent de revêtir tout d'abord la membrane isolante d'un matériau conducteur de l'électricité pour permettre la croissance de polyaniline par électropolymérisation. De tels procédés sont par ailleurs mal adaptés à la réalisation de membranes de surfaces importantes car le champ électrique peut être très inhomogène dans une cellule électrolytique de grandes dimensions, ce qui conduit à un dépôt de polymère conducteur inhomogène. Par ailleurs, les réactions d'électropolymérisation sont très lentes. De plus, il est nécessaire de soumettre la membrane obtenue par électropolymérisation à un lavage ultérieur pour éliminer les résidus de sel et de solvant d'électrolyse, qui pourraient avoir un effet négatif sur le comportement de la membrane. En dernier lieu, on doit noter que le procédé est long à mettre en oeuvre.

40 **[0012]** Dans les procédés utilisant le dépôt par polymérisation par voie chimique « in situ » dans les pores de la membrane, le processus est difficile à contrôler et le dépôt de polymère conducteur peut être inhomogène en raison de plusieurs facteurs qui influencent localement le potentiel chimique. De même, le produit obtenu doit être soigneusement lavé pour éliminer les produits secondaires de la réaction qui auraient une influence néfaste sur les propriétés de la membrane, et ce procédé est également long à mettre en oeuvre.

45 **[0013]** Une autre voie pour obtenir un film de matériau composite à base de polymère isolant et de polymère conducteur décrite dans WO-A-98/05040 [6] consiste à partir d'une solution du polymère conducteur et du polymère isolant dans un solvant approprié et à former un film en coulant la solution et en évaporant le solvant. Cependant, un tel procédé ne convient pas pour obtenir des membranes poreuses conductrices.

Exposé de l'invention

55 **[0014]** La présente invention a précisément pour objet un procédé de préparation d'un matériau composite conducteur de l'électricité comportant un substrat poreux isolant rendu conducteur par dépôt d'un polymère conducteur à l'intérieur des pores du substrat.

[0015] Selon l'invention, le procédé de préparation d'un matériau composite conducteur de l'électricité, comportant un substrat poreux isolant et un polymère conducteur disposé dans les pores du substrat isolant, se caractérise en ce

qu'il consiste à effectuer au moins un cycle de dépôt du polymère conducteur comprenant les étapes suivantes :

a) mettre en contact le substrat poreux avec une solution du polymère conducteur dans un solvant organique volatil, chimiquement inerte vis-à-vis du substrat poreux et choisi parmi l'acide acétique, les dérivés halogénés de l'acide acétique et les alcools fluorés, et

b) éliminer le solvant organique volatil par évaporation pour former un dépôt de polymère conducteur dans les pores du substrat poreux.

[0016] Généralement, on effectue plusieurs cycles de dépôt successifs, par exemple trois cycles de dépôt, pour obtenir une quantité suffisante de polymère conducteur, non seulement dans les pores mais également sur la surface externe du substrat.

[0017] Le procédé de l'invention est très avantageux car il permet de réaliser le dépôt de polymère conducteur en une seule étape, beaucoup plus simple et rapide à mettre en oeuvre que les étapes nécessaires pour effectuer un dépôt par électropolymérisation ou par polymérisation chimique « in situ », et de supprimer par ailleurs les étapes de lavage.

[0018] Selon l'invention, la caractéristique importante est le choix du solvant organique volatil utilisé pour former la solution de dépôt du polymère conducteur à l'intérieur des pores du substrat poreux.

[0019] Le solvant utilisé doit être chimiquement inerte vis-à-vis du substrat poreux, c'est-à-dire qu'il ne doit ni dissoudre, ni détériorer ce substrat, et assurer une bonne dissolution du polymère conducteur.

[0020] Dans le cas de la polyaniline, on savait par exemple que celle-ci pouvait être solubilisée dans des solvants tels que le méta-crésol, comme il est décrit dans le document WO-A-99/07766 [7] ainsi que dans le document [6] cité précédemment. Mais de telles solutions ne peuvent être utilisées pour introduire la polyaniline dans un substrat poreux en polymère puisqu'elles dissolvent également de nombreux polymères isolants.

[0021] Dans le document : Synthetics Metals, 48, 1992, pages 91-97 [8] il est indiqué que les polyanilines peuvent être dissoutes dans certains solvants tels que la N-méthylpyrrolidinone (NMP), certaines amines, l'acide sulfurique concentré ou d'autres acides forts, mais dans le cas de NMP, il est nécessaire de doper ensuite la polyaniline qui est devenue isolante. Par ailleurs, il est dit dans ce document qu'une polyaniline de poids moléculaire élevé ne peut être dopée sous forme conductrice, puis dissoute sous forme conductrice dans les solvants organiques usuels, polaires ou faiblement polaires. Selon ce document, on utilise des agents dopants particuliers pour obtenir la mise en solution de la polyaniline dans des solvants tels que le méta-crésol, le chloroforme et le xylène.

[0022] Selon l'invention, on choisit d'autres solvants permettant

- a) de conserver le polymère conducteur sous forme conductrice,
- b) de faciliter sa pénétration dans les pores du substrat poreux, et
- c) de conduire à un dépôt uniforme du polymère conducteur.

[0023] Dans ce but, on choisit des solvants capables de dissoudre une quantité suffisante de polymère conducteur pour former une solution contenant par exemple de 1 à 10 g/l de polymère conducteur, et présentant une viscosité appropriée, pour mouiller la surface du substrat. De préférence, on choisit de plus un solvant organique amphiphile pour obtenir un dépôt uniforme du polymère conducteur sur les surfaces hydrophiles et hydrophobes du substrat.

[0024] Comme précédemment indiqué, ces solvants organiques sont l'acide acétique, les dérivés halogénés de l'acide acétique tels que l'acide trifluoroacétique, et les alcools fluorés tels que l'hexafluoro-isopropanol.

[0025] Selon l'invention, le polymère conducteur peut être choisi parmi les polyanilines, les polypyrroles, les polythiophènes et leurs dérivés.

[0026] Selon l'invention, on utilise avantageusement une polyaniline, de préférence de masse moléculaire élevée, et de préférence encore sous forme d'éméraldine base. Des polyanilines de ce type peuvent être obtenues par les procédés décrits dans le document [7] et le document Synthetics Metals, 95, 1998, pages 29-45 [9].

[0027] Dans le cas où le polymère conducteur est une polyaniline, la solution utilisée est avantageusement une solution de polyaniline et d'agent protonant dans un solvant organique volatil amphiphile.

[0028] Les agents protonants utilisés sont choisis pour faciliter la mise en solution de la polyaniline. On peut utiliser en particulier les monoesters et diesters aliphatiques et/ou aromatiques de l'acide phosphorique, les acides sulfoniques et les acides phosphoniques.

[0029] Dans le cas des esters d'acide phosphorique, on préfère les monoesters et diesters aliphatiques. De préférence, on utilise comme agent protonant l'acide camphosphosulfonique.

[0030] Les substrats poreux utilisés dans l'invention peuvent être réalisés en matériaux très divers. Il peut s'agir par exemple de polymères isolants, de papiers-filtres, de verres et de céramiques. Les pores des substrats poreux utilisés ont habituellement une dimension moyenne de 0,2 à 100 µm.

[0031] Pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention, on met en contact le substrat poreux avec la solution de polymère conducteur, soit par immersion du substrat dans la solution, soit par pulvérisation de la solution sur le substrat par exemple sous forme d'aérosol. Après cette étape, le dépôt de polymère est formé à l'intérieur des pores et éventuellement sur la surface externe du substrat, par le phénomène physique simple d'évaporation du solvant avec solidification simultanée de la phase conductrice du polymère conducteur sous la forme d'une couche uniforme. Ainsi, contrairement aux procédés utilisés jusqu'à présent pour introduire un polymère conducteur dans les pores d'un substrat isolant, on ne forme aucun produit secondaire ; il n'est donc pas nécessaire de procéder à l'élimination de tels produits par lavage. De plus, en changeant la concentration en polymère de la solution de dépôt, on peut aisément contrôler la quantité et la morphologie de la couche conductrice déposée.

[0032] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, d'exemples de réalisation donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins annexés.

Brève description des dessins

[0033] Les figures 1 à 4 illustrent la réalisation d'un matériau composite, conformément au procédé de l'invention, en réalisant trois cycles successifs de dépôt.

[0034] La figure 5 illustre les spectres UV-VIS-NIR de solutions et d'un film coulé à partir d'une solution conforme à l'invention.

Exposé détaillé des modes de réalisation

[0035] Sur les figures 1 à 4, on a illustré un mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention utilisant trois cycles de dépôt successifs.

[0036] Sur la figure 1, on voit le substrat poreux 1 muni des pores 3 avant la mise en oeuvre du procédé de l'invention.

[0037] Dans le premier cycle de dépôt, on met en contact ce substrat 1 avec une solution de polymère conducteur, par exemple en pulvérisant sur celui-ci une solution de polyaniline et d'un agent protonant dans un solvant organique volatil. Après élimination du solvant par évaporation, on obtient le dépôt 5 de polyaniline à l'intérieur des pores 3 du substrat poreux 1, comme représenté sur la figure 2.

[0038] Après ce premier cycle, on réalise un second cycle de dépôt dans les mêmes conditions, ce qui conduit à la structure représentée sur la figure 3 où les dépôts 5 sont plus conséquents et commencent à former un réseau à l'intérieur du substrat poreux.

[0039] Après ce second cycle de dépôt, on réalise un troisième cycle dans les mêmes conditions, ce qui conduit à la structure représentée sur la figure 4 où les dépôts 5 comblent certains pores 3 du substrat poreux 1 et forment un revêtement non seulement dans les pores mais sur la surface externe du substrat.

[0040] Ainsi, on obtient une phase conductrice 5 à l'intérieur des pores 3 et sur la surface externe du substrat 1, ce qui permet d'assurer une conductivité macroscopique sur les deux faces du substrat et entre les deux faces du substrat. La conductivité augmente fortement après le second cycle de dépôt. En revanche, l'augmentation est moindre après le troisième dépôt en raison de l'effet de saturation des pores.

[0041] On décrit ci-après des exemples de mise en oeuvre du procédé de l'invention.

Exemple 1

[0042] Dans cet exemple, on réalise le dépôt de polyaniline dans un substrat poreux constitué par un filtre Millipore HVLP en poly(fluorure de vinylidène) ayant une dimension moyenne de pore de 0,45 µm.

[0043] On part d'une polyaniline sous la forme d'éméraldine base, préparée à -15°C en utilisant le procédé décrit dans le document [9]. La polyaniline présente une viscosité inhérente de 1,70 dl/g (à 25°C en solution à 0,1 % en poids dans de l'acide sulfurique concentré).

[0044] On prépare la solution de polyaniline en ajoutant dans un récipient contenant 120 ml d'acide trifluoroacétique (TFAA), 0,8 g de polyaniline éméraldine base préséchée et 1,024 g d'acide camphosulfonique (CSA), ce qui correspond à 0,5 molécule d'acide camphosulfonique par unité répétée de polyaniline, et on soumet l'ensemble à une agitation vigoureuse pendant 24 heures. On élimine alors la partie insoluble par centrifugation. La masse de polyaniline dissoute est déterminée par gravimétrie comme étant la différence entre la masse initiale de polyaniline éméraldine base et la masse de fraction non dissoute après sa déprotonation.

[0045] On obtient une solution ayant une concentration en polyaniline de 5 g/l.

[0046] Cette solution de polyaniline protonée dans TFAA est très différente de la majorité des solutions essayées jusqu'à présent, par exemple des solutions de polyaniline dans le méta-crésol. La viscosité de la solution de TFAA est visiblement beaucoup plus faible que celle de la solution de méta-crésol, pour la même concentration de polyaniline. En outre, la couleur de la solution de TFAA est bleu foncé au lieu de vert dans le cas de la solution de méta-crésol.

[0047] Lorsque la solution de TFAA est évaporée sur une lame de microscope, on peut observer des changements dans la couleur de la couche de polymère déposé qui passe au début du bleu au verdâtre après 30 à 60 secondes, puis au vert après environ deux heures lorsque l'échantillon est complètement sec.

[0048] La figure 5 qui représente les spectre UV-VIS-NIR d'une solution de polyaniline dans TFAA, sans agent protonant (PANI/TFAA) (spectre 11) d'une solution de polyaniline et de CSA dans TFAA (PANI-CSA/TFAA) (spectre 13) et d'un film obtenu par coulée de la solution (PANI-CSA/TFAA) et évaporation du solvant (spectre 15) illustre ces modifications de couleur.

[0049] On utilise alors la solution de polyaniline et de CSA dans TFAA pour former un revêtement dans le substrat poreux en déposant cette solution sur le filtre au moyen d'une micropipette ou en immergeant le substrat dans cette solution.

[0050] On préfère utiliser une micropipette qui permet un meilleur contrôle de la quantité de polyaniline. La dose de solution est de 0,2 ml pour le premier dépôt, ce qui suffit à couvrir une surface d'environ 4 cm de diamètre.

[0051] Après évaporation du solvant, on obtient un dépôt de polymère qui adhère bien au substrat et qui ne peut être éliminé mécaniquement.

[0052] On réalise ensuite trois dépôts successifs de la même façon. Après chaque dépôt, on détermine la conductivité en volume du matériau composite par une méthode à quatre contacts en surface du matériau et en prenant en considération l'épaisseur totale du filtre.

[0053] Ces mesures permettent de comparer l'effet induit par plusieurs dépôts successifs de polyaniline sur la conductivité et la distribution de la polyaniline à l'intérieur des pores. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1 qui suit.

TABLEAU 1

Substrat	Nombre de dépôts	Conductivité [S/cm]
Filtre Millipore HVLP	1	$5,5 \cdot 10^{-3}$
	2	$2,3 \cdot 10^{-1}$
	3	$3,6 \cdot 10^{-1}$

[0054] La teneur en polyaniline introduite par chaque dépôt est d'environ 0,4 à 0,8 % en poids. L'adhérence du dépôt de polymère sur le filtre poreux est excellente, la couche déposée ne peut pas être séparée mécaniquement de la surface. Tous les échantillons sont soumis à un test de vieillissement consistant en 30 cycles consécutifs de déprotonation-protonation (dédopage-dopage) et séchage. On observe simplement une légère chute de la conductivité (20 % au maximum) à la fin de l'essai.

Exemple 2

[0055] Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais le substrat poreux est un filtre Santorius SM 118 en polytétrafluoroéthylène modifié, qui présente une taille de pore de 0,45 µm.

[0056] Les résultats de mesure de conductivité sont donnés dans le tableau 2. Dans ce cas, la quantité de polyaniline introduite après chaque dépôt est d'environ 1 à 1,5 % en poids.

TABLEAU 2

Substrat	Nombre de dépôts	Conductivité [S/cm]
Filtre Santorius SM118	1	$1,7 \cdot 10^{-1}$
	2	4,3
	3	7,5

Exemple 3

[0057] On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais on utilise comme substrat un papier filtre de taille de pore moyenne. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.

TABLEAU 3

Substrat	Nombre de dépôts	Conductivité [S/cm]
Papier filtre, moyenne densité	2	$6,3 \cdot 10^{-3}$
	3	$6,7 \cdot 10^{-2}$

Exemple 4

[0058] On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais on utilise comme substrat un filtre de verre microporeux Whatman ayant une taille de pore de $1,0 \mu\text{m}$. Dans ce cas, le substrat est flexible et la conductivité dépend de la pression utilisée pour l'application des contacts. La conductivité mesurée après trois dépôts est de $3 \cdot 10^{-2}$ S/cm pour des contacts sans pression appliquée.

[0059] On note que dans tous les exemples, l'accroissement de conductivité lors du second dépôt est significativement plus élevé que l'accroissement lors du troisième dépôt. Ceci peut être expliqué par le seuil de percolation faible pour la conductivité qui est influencé par la morphologie du substrat poreux.

Références citées**[0060]**

[1] : Synthetics Metals, 60, 1993, pages 27-30.

[2] : Anal. Chem., 1999, 71, pages 2231-2236.

[3] : Anal. Chem., 1998, 70, pages 3946-3951.

[4] : Synthetics Metals, 84, 1997, pages 107-108.

[5] : Chem. Mater., 1994, 6, pages 1109-1112.

[6] : WO-A-98/05040.

[7] : WO-A-99/07766.

[8] : Synthetics Metals, 48, 1992, pages 91-97.

[9] Synthetics Metals, 95, 1998, pages 29-45.

Revendications

1. Procédé de préparation d'un matériau composite conducteur de l'électricité, comportant un substrat poreux isolant et un polymère conducteur disposé dans les pores du substrat isolant, **caractérisé en ce qu'il** consiste à effectuer au moins un cycle de dépôt du polymère conducteur comprenant les étapes suivantes :

a) mettre en contact le substrat poreux avec une solution du polymère conducteur dans un solvant organique volatil, chimiquement inerte vis-à-vis du substrat poreux et choisi parmi l'acide acétique, les dérivés halogénés de l'acide acétique et les alcools fluorés, et

b) éliminer le solvant organique volatil par évaporation pour former un dépôt de polymère conducteur dans les pores du substrat poreux.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on effectue trois cycles de dépôt successif.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la solution du polymère conducteur contient de 1 à 10 g/l de

polymère conducteur.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le solvant organique est l'acide trifluoroacétique.
- 5 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le polymère conducteur est une polyaniline.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel la polyaniline est sous forme d'éméraldine base.
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, dans lequel la solution du polymère conducteur est une solution de polyaniline et d'agent protonant dans un solvant organique volatil amphiphile.
- 10 8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel l'agent protonant est choisi parmi les monoesters et diesters aliphatiques et/ou aromatiques de l'acide phosphorique, les acides sulfoniques et les acides phosphoniques.
- 15 9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel l'agent protonant est l'acide camphosulfonique.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le substrat poreux est en un matériau choisi parmi les polymères isolants, les papiers-filtres, les verres et les céramiques.
- 20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel la mise en contact du substrat poreux avec la solution du polymère conducteur est effectuée par immersion du substrat dans la solution ou par pulvérisation de la solution sur le substrat.

Claims

1. Method for preparing an electrically conductive composite material, comprising an insulating porous substrate and a conductive polymer arranged in the pores of the insulating substrate, **characterized in that** it consists of performing at least one depositing cycle of the conductive polymer comprising the following steps:
 - (a) putting the porous substrate in contact with a solution of the conductive polymer in a volatile organic solvent, chemically inert with respect to the porous substrate, and chosen from among acetic acid, halogenated derivatives of acetic acid and fluorinated alcohols and
 - (b) eliminating the volatile organic solvent by evaporation to form a deposit of conductive polymer in the pores of the porous substrate.
2. Method according to claim 1, wherein three successive depositing cycles are performed.
3. Method according to claim 1 or 2, wherein the solution of the conductive polymer contains 1 to 10 g/l of conductive polymer.
4. Method according to claim 3, wherein the organic solvent is trifluoroacetic acid.
5. Method according to any one of claims 1 to 4, wherein the conductive polymer is a polyaniline.
6. Method according to claim 5, wherein the polyaniline is in the form of emeraldine base.
7. Method according to claim 5 or 6, wherein the solution of the conductive polymer is a solution of polyaniline and of a protonating agent in an amphiphilic volatile organic solvent.
8. Method according to claim 7, wherein the protonating agent is chosen among the aliphatic and/or aromatic monoesters and diesters of phosphoric acid, sulphonic acids, and phosphonic acids.
9. Method according to claim 8, wherein the protonating agent is camphosulphonic acid.
10. Method according to any one of claims 1 to 9, wherein the porous substrate is a material chosen among insulating polymers, filter papers, glasses and ceramics.

11. Method according to any one of claims 1 to 10, wherein the contacting of the porous substrate with the solution of the conductive polymer is performed by immersion of the substrate in the solution or by spraying the solution onto the substrate.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitfähigen Verbundmaterials, ein isolierendes poröses Substrat und ein in den Poren des isolierenden Substrats abgeschiedenes leitfähiges Polymer umfassend,
dadurch gekennzeichnet, dass es darin besteht, wenigstens einen Abscheidungszyklus des leitfähigen Polymers mit den folgenden Schritten durchzuführen:
- a) Herstellen des Kontakts zwischen dem porösen Substrat und einer Lösung aus leitfähigem Polymer und einem flüchtigen organischen Lösungsmittel, das chemisch inert ist gegenüber dem porösen Substrat und ausgewählt wird unter der Essigsäure, den Halogenderivaten der Essigsäure und den fluorierten Alkoholen, und
b) Eliminieren des flüchtigen organischen Lösungsmittels durch Verdampfung, um in den Poren des porösen Substrats eine Abscheidung aus leitfähigem Polymer zu bilden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man drei aufeinanderfolgende Abscheidungszyklen durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die das leitfähige Polymer enthaltende Lösung 1 bis 10 g/l an leitfähigem Polymer enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das organische Lösungsmittel Trifluoressigsäure ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem das leitfähige Polymer ein Polyanilin ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem das Polyanilin eine Emeraldinbase ist.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, bei dem die Lösung aus leitfähigem Polymer eine Lösung von Polyanilin und Protonierungsmittel in einem amphiphilen flüchtigen organischen Lösungsmittel ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das Protonierungsmittel ausgewählt wird unter den aliphatischen und/oder aromatischen Monoestern und Diestern der Phosphorsäure, den Sulfosäuren und den Phosphonsäuren.
9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem das Protonierungsmittel Kampfersulfosäure ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem das poröse Substrat ein unter den isolierenden Polymeren, den Filterpapieren, den Gläsern und den Keramiken ausgewähltes Material ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem die Kontaktherstellung zwischen dem porösen Substrat und der Lösung des leitfähigen Polymers durch Eintauchen des Substrats in die Lösung oder durch Aufsprühen der Lösung auf das Substrat erfolgt.

45

50

55

FIG. 1

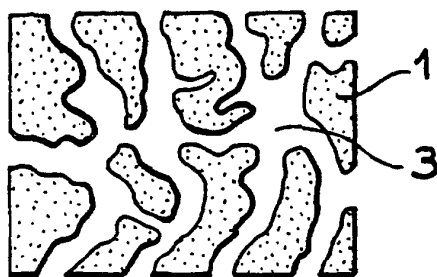


FIG. 2

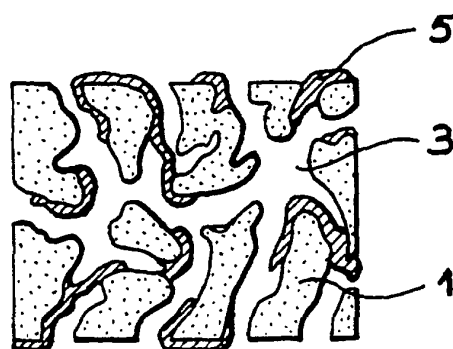


FIG. 3

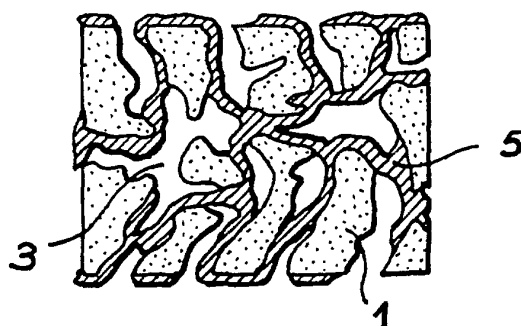
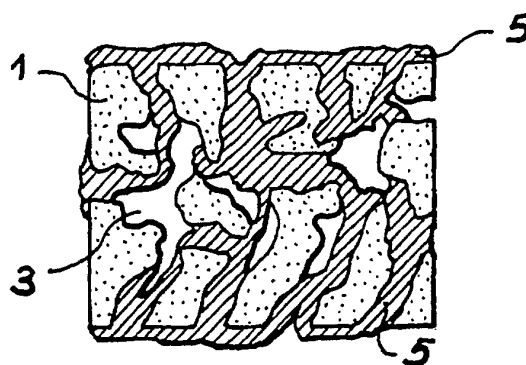


FIG. 4



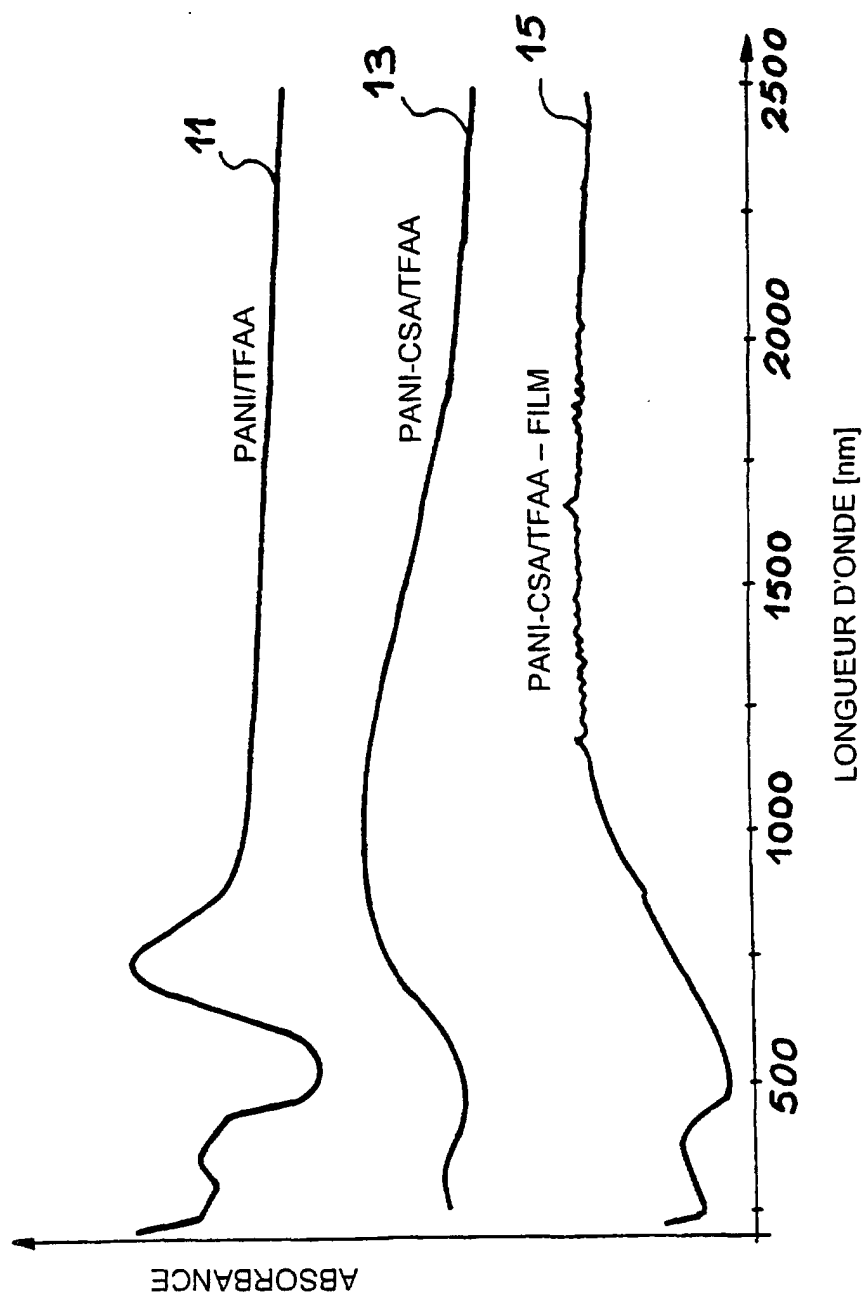


FIG. 5