(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 916 141 B1

(12) FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
10.11.2004 Bulletin 2004/46

(21) Numéro de dépôt: **97935642.5**

(22) Date de dépôt: **28.07.1997**

(51) Int Cl.[7]: **H01B 1/12**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR1997/001408

(87) Numéro de publication internationale:
WO 1998/005040 (05.02.1998 Gazette 1998/05)

(54) COMPOSITION POUR LA FABRICATION D'UN MATERIAU COMPOSITE CONDUCTEUR CONTENANT UNE POLYANILINE ET MATERIAU COMPOSITE OBTENU A PARTIR DE CETTE COMPOSITION

ZUSAMMENSETZUNG ZUR HERSTELLUNG EINES LEITFÄHIGEN VERBUNDMATERIAL MIT EINEM POLYANILIN UND MIT DIESER ZUSAMMENSETZUNG HERGESTELLTES MATERIAL

COMPOSITION FOR PRODUCING A CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIAL CONTAINING A POLYANILINE, AND RESULTING COMPOSITE MATERIAL

(84) Etats contractants désignés:
DE GB IT NL

(30) Priorité: **29.07.1996 FR 9609521**

(43) Date de publication de la demande:
19.05.1999 Bulletin 1999/20

(73) Titulaire: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**
75015 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
- **PRON, Adam**
  PL-31-033 Cracovie (PL)
- **NICOLAU, Yann-Florent**
  F-38330 Saint-Nazaire-les-Eymes (FR)
- **NECHTSCHEIN, Maxime**
  F-38410 Saint-Martin-d'Uriage (FR)
- **GENOUD, Françoise**
  F-38100 Grenoble (FR)

(74) Mandataire: **Audier, Philippe André et al**
Brevalex,
3, rue du Docteur Lancereaux
75008 Paris (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 294 231
EP-A- 0 690 457
WO-A-95/28716
US-A- 5 320 780
US-A- 5 436 796

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 384 (C-629), 24 août 1989 & JP 01 131288 A (BRIDGESTONE CORP), 24 mai 1989,**
- **GHOSH S ET AL: "Polyaniline in the conducting state in neutral medium" SYNTHETIC METALS, MARCH 1992, SWITZERLAND, vol. 46, no. 3, ISSN 0379-6779, pages 349-352, XP000646697**

Remarques:
Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

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 0 916 141 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

[0001] La présente invention a pour objet la fabrication de matériaux composites conducteurs de l'électricité contenant une polyaniline.

[0002] Elle concerne en particulier la fabrication de films conducteurs, hautement transparents, ayant de bonnes propriétés mécaniques, qui comprennent une matrice hôte de polymère isolant dans laquelle est répartie une polyaniline conductrice conférant à l'ensemble une conductivité électrique.

[0003] Des films de ce type peuvent être utilisés en particulier dans le blindage électrostatique ou les vitrages dégivrants.

Etat de la technique antérieure

[0004] Pour obtenir la conductivité électrique avec des matériaux composites de ce type, il est nécessaire que le polymère conducteur qui constitue la phase conductrice, forme un réseau continu dans le matériau. Ceci ne peut être obtenu qu'à partir d'un certain seuil appelé « seuil de percolation », qui peut être défini comme la fraction volumique minimale de phase conductrice qui rend le matériau conducteur à l'échelle macroscopique. Ce seuil de percolation peut être déterminé à partir de la formule suivante :

$$\sigma(f) = c(f-f_c)^t.$$

dans laquelle :

- σ représente la conductivité,
- c est une constante,
- t est l'exposant critique,
- f représente la fraction volumique de la phase conductrice,
- f_c est la fraction volumique de la phase conductrice au seuil de percolation.

[0005] La publication faite par M.A. Knackstedt et A. P. Roberts dans Macromolecules, 29, 1996, pp. 1369-1371, donne des explications sur le seuil de percolation.

[0006] Ce seuil dépend fortement de la morphologie de la phase conductrice. Ainsi, lorsque la phase conductrice est constituée de noir de carbone ou de métaux, le seuil de percolation est généralement très élevé et très souvent supérieur à 0,5. On a toutefois réalisé récemment des matériaux composites dont la phase conductrice est formée de noir de carbone, qui présentent un seuil de percolation très inférieur (0,4 % en poids), comme il est décrit par Gubbels et al dans Macromolécules, 28, 1995, pp. 1559-1566.

[0007] Dans le cas de matériaux composites où la phase conductrice est constituée d'un polymère conducteur, on peut atteindre des seuils de percolation inférieurs en utilisant des techniques de fabrication à partir d'une solution ou des techniques de fabrication par compression à chaud d'un mélange de polymères à l'état solide.

[0008] Le document US-A-5 232 631 décrit la fabrication de matériaux composites à partir d'une solution du polymère isolant formant la matrice hôte et d'une polyaniline conductrice dans un solvant. Dans ce cas, on fait réagir tout d'abord la polyaniline avec un agent protonant approprié qui permet de la rendre soluble dans un solvant organique approprié. On utilise ensuite la solution pour former un film par coulée et évaporation du solvant. On peut atteindre avec ces techniques des seuils de percolation très bas et des conductivités élevées.

[0009] Le document EP-A- 0 643 397 décrit la fabrication de matériaux composites conducteurs comprenant également une matrice hôte de polymère isolant dans laquelle est réparti un polymère conducteur constitué par une polyaniline, qui est obtenu par moulage par compression à chaud d'un mélange du polymère conducteur et du polymère isolant auquel on ajoute généralement un plastifiant. Comme précédemment la polyaniline peut être protonée par un agent protonant organique et le compatibilisant peut être constitué par un composé aromatique qui, lors de la fabrication du matériau, dissout la polyaniline conductrice et forme une association moléculaire forte avec celle-ci, et d'autre part assure la compatibilité entre la polyaniline et le polymère isolant.

[0010] Bien que les procédés en solution donnent de bons résultats en ce qui concerne le seuil de percolation, il est toujours d'un grand intérêt d'abaisser ce seuil afin d'obtenir des matériaux présentant une conductivité électronique élevée contenant moins de polymère conducteur (polyaniline) et possédant de ce fait de meilleures propriétés mécaniques et optiques.

[0011] En effet, dans le cas de matériaux composites conducteurs contenant une polyaniline, l'abaissement du seuil de percolation est très intéressant pour les raisons suivantes :

1) En raison des coefficients d'extinction élevés des polyanilines pour la lumière bleue et rouge, des films verts, hautement transparents ne peuvent être obtenus qu'à condition d'utiliser de très faibles teneurs en polyaniline.
2) les propriétés mécaniques de la matrice hôte de polymère isolant ne peuvent être conservées qu'avec une faible teneur en polyaniline dans le matériau composite.

Exposé de l'invention

[0012] La présente invention a précisément pour objet des compositions pour la fabrication d'un matériau composite conducteur à partir de solutions, qui permettent d'obtenir des conductivités élevées avec des quan-

tités moins importantes de polymère conducteur.

[0013] Selon l'invention, la composition est constituée par une solution dans un solvant des constituants suivants :

a) une polyaniline conductrice protonée par un agent protonant apte à favoriser la dissolution de la polyaniline dans le solvant,
b) un polymère isolant, et
c) un plastifiant du polymère isolant.

[0014] Dans cette composition, la présence d'un plastifiant du polymère isolant permet de façon inattendue d'abaisser le seuil de percolation du matériau composite et d'obtenir des conductivités élevées. Ainsi, dans ce matériau le plastifiant permet non seulement de donner une flexibilité au polymère isolant, mais de plus d'empêcher la formation d'agrégats de polyaniline en affaiblissant les forces d'adhésion entre les grains de polyaniline. Ceci conduit à une meilleure dispersion de la polyaniline dans la matrice hôte de polymère isolant et favorise la formation d'un réseau continu de polyaniline conductrice dans le composite. Ceci permet, comme on le verra plus loin, d'abaisser le seuil de percolation du matériau composite d'un facteur de 10, celui-ci étant par exemple supérieur à 0,04 en l'absence de plastifiant et devenant égal à environ 0,004 avec le plastifiant.

[0015] Dans la composition de l'invention, les polymères isolants utilisés sont des polymères fabriqués généralement à l'état plastifié comme les poly(chlorure de vinyle) et les polymères cellulosiques.

[0016] Avantageusement, on utilise comme polymère isolant un dérivé de cellulose tel que l'acétate de cellulose.

[0017] Les plastifiants utilisés sont choisis parmi les plastifiants habituels pour ces types de polymères. On peut utiliser en particulier, les phtalates d'alkyle et/ou d'aryle, les phosphates d'alkyle et/ou d'aryle ainsi que des mélanges de ces composés.

[0018] Avantageusement, on utilise comme plastifiant un mélange de phtalate de diméthyle, de phtalate de diéthyle et de phosphate de triphényle.

[0019] Les polyanilines conductrices utilisées dans l'invention sont de la forme éméraldine-sel. Elles peuvent être substituées ou non substituées.

[0020] On peut également utiliser des polyanilines substituées telles que celles décrites dans les documents EP-A-0643 397 et US-A-0 532 631.

[0021] Dans l'invention, on utilise une polyaniline protonée par un agent protonant apte à favoriser la dissolution de la polyaniline dans le solvant utilisé. Des agents protonants de ce type comprennent une fonction acide et des chaînes hydrocarbonées leur conférant un caractère tensioactif et les rendant compatibles avec les solvants organiques généralement utilisés, ce qui favorise de ce fait la dissolution de la polyaniline dans le solvant.

[0022] A titre d'exemple d'agents protonants appropriés, on peut citer : les monoesters et diesters aliphatiques et/ou aromatiques d'acide phosphorique, par exemple les esters alkyliques et/ou aryliques de l'acide phosphorique, les acides arylsulfoniques et les acides arylphosphoniques.

[0023] Dans le cas des esters d'acide phosphorique, on préfère les monoesters et diesters aliphatiques.

[0024] De préférence, l'agent protonant est choisi dans le groupe constitué par les acides camphosulfoniques, l'acide phénylphosphonique, le phosphate de dibutyle et le phosphate de dioctyle.

[0025] Dans la composition de l'invention, le solvant organique peut être également de différents types mais on préfère généralement les solvants du type phénol tels que les crésols, et en particulier le méta-crésol.

[0026] Dans la composition de l'invention, les concentrations des constituants a) polyaniline protonée, b)polymère isolant et c) plastifiant sont choisies de façon que l'on puisse obtenir par évaporation du solvant un matériau composite ayant une fraction volumique en polyaniline supérieure au seuil de percolation. Généralement les rapports des concentrations pondérales du solvant, du polymère isolant et du plastifiant sont situés dans les gammes suivantes :

- acétate de cellulose/m-crésol : de 5 à 12 % en poids, et
- plastifiant/acétate de cellulose : de 30 à 60 % en poids.

[0027] Les compositions de l'invention peuvent être utilisées pour la fabrication de matériaux composites, notamment sous la forme de films flexibles conducteurs, hautement transparents, par coulée de la solution, suivie d'une évaporation du solvant.

[0028] Ainsi, l'invention a encore pour objet un procédé de fabrication d'un matériau composite conducteur contenant une polyaniline, qui comprend les étapes suivantes :

1) préparer une composition constituée par une solution dans un solvant des constituants a), b) et c) présentant les caractéristiques précitées,
2) former à partir de ladite composition le matériau composite conducteur par évaporation du solvant.

[0029] Généralement, on prépare la composition en mélangeant une première solution de la polyaniline protonée dans le solvant à une deuxième solution dans le même solvant du polymère isolant et du plastifiant.

[0030] L'invention concerne encore un matériau composite conducteur de l'électricité obtenue par ce procédé, qui comprend une matrice d'acétate de cellulose dans laquelle sont répartis une polyaniline conductrice protonée et un plastifiant constitué par un mélange de phtalate de diméthyle, de phtalate de diéthyle et de phosphate de triphényle, le matériau ayant une conductivité électronique de 10^{-6} à 10 S/cm.

[0031] Avantageusement, la teneur en polyaniline de ce matériau est de 0,3 % à à 5 % en poids. Composition du mélange après évaporation du solvant :

- polyaniline (calculée d'après la polyaniline de base) de 0,3 à 5 % en poids ;
- agent de protonation de 0,3 à 7 % en poids ;
- acétate de cellulose de 60 à 70 % en poids ;
- plastifiant de 15 à 40 %.

[0032] De préférence, la polyaniline est protonée par l'acide phénylphosphonique.

[0033] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif en référence aux dessins annexés.

Brève description des dessins.

[0034] Les figures 1 à 4 sont des graphiques illustrant la conductivité de matériaux composites conducteurs, obtenus par le procédé dé l'invention en fonction de leur teneur en polyaniline ; les figures 1 à 4 correspondent à l'utilisation de divers agents protonants.

Exposé détaillé des modes de réalisation.

Exemple 1

[0035] Dans cet exemple, on prépare un matériau composite conforme à l'invention, en utilisant comme polymère isolant de l'acétate de cellulose, comme polyaniline de l'éméraldine protonée par le phosphate acide de dioctyle et comme plastifiant un mélange de phtalate de diméthyle, de phtalate de diéthyle et de phosphate de triphényle.

a) Préparation de la solution d'éméraldine protonée.

[0036] On utilise comme polyaniline, l'éméraldine préparée selon le procédé décrit par Mac Diarmid et al dans L. Alcacer ed. Conducting Polymers, Special Applications, Reidle, 1987, pp. 105-119. Cette polyaniline présente les caractéristiques suivantes : M_n = 21500 et M_w = 71000 g/mol telles que déterminées par chromatographie GPC (chromatographie à perméation de gel). On réalise la protonation de cette polyaniline en introduisant 500 mg de polyéméraldine et 891 mg de phosphate acide de di-iso-octyle dans 100 g de m-crésol. On réalise la réaction de protonation pendant une semaine à la température ambiante sous agitation vigoureuse. Après une semaine, on sépare les fractions solubles et insoluble de polyaniline protonée par centrifugation à 5000 tours/minute pendant 15 minutes. L'analyse gravimétrique montre que 68 % en poids de l'éméraldine de départ a été solubilisée dans le méta-crésol par protonation tandis que 32 % en poids reste insoluble.

b) Préparation de la solution d'acétate de cellulose et de plastifiant dans du m-crésol.

[0037] Pour une masse totale de 100 g de solution, on dissout dans 84,8 g de m-crésol, 10 g d'acétate de cellulose (Aldrich, masse moléculaire d'environ 50000 g/mol), 2,5 g de phtalate de diméthyle (99 % Aldrich), 2,5 g de phtalate de diéthyle (99 % Aldrich) et 0,2 g de phosphate de triphényle (99 % Aldrich), à la température ambiante.

c) Préparation du matériau composite conducteur.

[0038] On mélange 2 grammes de la solution d'acétate de cellulose et de plastifiant dans le m-crésol, qui contient 304 mg au total d'acétate de cellulose et de plastifiant avec 1,818 g de la solution de polyaniline protonée dans le m-crésol (fraction de polyaniline soluble séparée en a), qui contient 6,19 mg d'éméraldine (estimés en tant qu'éméraldine non protonée).

[0039] On coule des films à partir de ce mélange par évaporation lente du m-crésol à 50-60°C. Les films ont une teneur en éméraldine de 2 % en poids (estimée en tant qu'éméraldine non protonée).

[0040] La conductivité des films ainsi obtenus mesurés en utilisant la technique standard à quatre pointes est de 7.10^{-2} S/cm.

EXEMPLE COMPARATIF 1

[0041] On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer un matériau composite à partir des mêmes solutions, sauf que l'on n'introduit pas de plastifiant dans la solution d'acétate de cellulose.

[0042] La conductivité du film obtenu dans ces conditions est inférieure à 10^{-10} S/cm.

[0043] Ceci démontre clairement que l'utilisation de plastifiant abaisse de façon significative le seuil de percolation.

EXEMPLE 2

[0044] On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer la solution de polyaniline protonée dans le m-crésol et la solution d'acétate de cellulose et de plastifiant dans le m-crésol, mais on mélange 2 g de la solution d'acétate de cellulose et de plastifiant contenant 304 mg d'acétate de cellulose et de plastifiant avec 0,6158 g de la solution de polyaniline, soit avec 2,09 mg d'éméraldine (estimé sous forme non protonée). Les films obtenus à partir de cette composition ont une teneur en éméraldine de 0,7 % en poids (estimation sous forme non protonée). La conductivité du film mesurée comme précédemment est de 3.10^{-3} S/cm.

EXEMPLE COMPARATIF 2

[0045] On suit le même mode opératoire que dans

l'exemple 2, sauf que la solution d'acétate de cellulose ne contient pas de plastifiant. On obtient ainsi un film ayant une conductivité inférieure à 10^{-10} S/cm, ce qui confirme les résultats obtenus dans l'exemple 1 sur l'effet bénéfique du plastifiant.

EXEMPLE 3

[0046] Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais pour préparer un film de matériau composite à partir des mêmes solutions, mais en utilisant comme agent protonant l'acide camphosulfonique et des rapports de mélange correspondant à des teneurs en polyaniline du matériau allant de 1 à 8 % en poids.

[0047] La figure 1 illustre les résultats obtenus, c'est-à-dire la conductivité du matériau composite (log σ) en fonction de la teneur en polyaniline (en % en poids).

EXEMPLE 4

[0048] On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais on utilise comme agent protonant l'acide phénylphosphonique et on mélange les solutions de façon à avoir des teneurs en polyaniline dans le matériau de 0,5 % à 1,8 % en poids.

[0049] La figure 2 représente la conductivité du matériau obtenu (log σ) en fonction de sa teneur en polyaniline (en % en poids).

EXEMPLE 5

[0050] Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais on utilise comme agent protonant le phosphate de di-n-butyle et on mélange les deux solutions pour avoir des teneurs en polyaniline allant de 0,5 à 11 % en poids. La conductivité du matériau obtenu (log σ) en fonction de sa teneur en polyaniline (% en poids) est donnée sur la figure 3.

EXEMPLE 6

[0051] On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1, mais en utilisant d'autres proportions de mélange des deux solutions pour faire varier la teneur en polyaniline du matériau de 0,7 à 4 % en poids.

[0052] La figure 4 illustre la conductivité du matériau (log σ) en fonction de sa teneur en polyaniline.

[0053] Les seuils de percolation calculés à partir des résultats des figures 1 à 4 et de l'équation :

$$\sigma(f) = c(f-f_c)^t.$$

donnée précédemment, sont les suivants :

$f_c = 0{,}0084$ pour la figure 1 (polyaniline protonée par l'acide camphosulfonique).

$f_c = 0{,}0044$ pour la figure 3 (polyaniline protonée par le phosphate de di-n-butyle)

$f_c = 0{,}0041$ pour la figure 4 (polyaniline protonée par le phosphate de di-isooctyle), et

$f_c = 0{,}0005$ pour la figure 2 (polyaniline protonée par l'acide phénylphosphonique).

[0054] Dans les cas de matériaux composites réalisés dans les mêmes conditions que celles des exemples 3 à 6, mais sans l'adjonction du mélange plastifiant, les seuils de percolation sont dix fois supérieurs, par exemples $f_c > 0{,}04$ dans ce das.

[0055] De plus, l'observation microscopique des matériaux obtenus sans plastifiant montre la présence d'agrégats de grains de polyaniline alors que de tels agrégats n'apparaissent pas dans le cas des matériaux préparés avec le mélange plastifiant.

[0056] Ainsi, les mesures de conductivité électrique et les observations microscopiques confirment le rôle du plastifiant dans l'abaissement du seuil de percolation.

[0057] Une autre propriété très intéressante des films de matériau composite obtenus dans les exemples ci-dessus, est qu'ils conservent la flexibilité excellente de l'acétate de cellulose plastifié.

Revendications

1. Composition pour la fabrication d'un matériau composite conducteur, **caractérisée en ce qu'**elle est constituée par une solution dans un solvant des constituants suivants :

   a) une polyaniline conductrice protonée par un agent protonant apte à favoriser la dissolution de la polyaniline dans le solvant,
   b) un polymère isolant choisi parmi les polymères cellulosiques et les poly(chlorure de vinyle), et
   c) un plastifiant du polymère isolant.

2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le polymère isolant est l'acétate de cellulose.

3. Composition selon l'une quelconque des revenidications 1 et 2, **caractérisée en ce que** le plastifiant est constitué par au moins un composé choisi parmi les phtalates d'alkyle et/ou d'aryle et les phosphates d'alkyle et/ou d'aryle.

4. Composition selon la revendication 3, **caractérisée en ce que** le plastifiant est un mélange de phtalate de diméthyle, de phtalate de diéthyle et de phosphate de triphényle.

5. Composition selon l'une quelconque des revendi-

cations 1 à 4, **caractérisée en ce que** l'agent protonant est choisi parmi les monoesters et diesters aliphatiques et/ou aromatiques de l'acide phosphorique, les acides arylsulfoniques et les acides arylphosphoniques.

6. Composition selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** l'agent protonant est choisi dans le groupe constitué par les acides camphosulfoniques, l'acide phénylphosphonique, le phosphate de dibutyle et le phosphate de dioctyle.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** le solvant est le m-crésol.

8. Composition selon les revendications 2 et 7, **caractérisée en ce que** les rapports des concentrations pondérales du solvant, du polymère isolant et du plastifiant sont dans les gammes suivantes :

- acétate de cellulose/m-crésol : de 5 à 12 % en poids, et
- plastifiant/acétate de cellulose : de 30 à 60 % en poids.

9. Procédé de fabrication d'un matériau composite conducteur contenant une polyaniline, **caractérisé en ce qu'**il comprend les étapes suivantes :

1) préparer une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,
2) former à partir de ladite composition le matériau composite conducteur par évaporation du solvant.

10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** l'on prépare la composition en mélangeant une première solution de la polyaniline protonée dans le solvant à une deuxième solution dans le même solvant du polymère isolant et du plastifiant.

11. Matériau composite conducteur de l'électricité comprenant une matrice d'acétate de cellulose dans laquelle sont répartis une polyaniline conductrice protonée et un plastifiant constitué par un mélange de phtalate de diméthyle, de phtalate de diéthyle et de phosphate de triphényle, ayant une conductivité électronique de 10^{-6} à 10 S/cm.

12. Matériau composite selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** sa teneur en polyaniline est de 0,3 à 5 % en poids.

13. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, **caractérisé en ce que** la polyaniline est protonée par l'acide phénylphosphonique.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur Herstellung eines elektrisch leitenden Verbundmaterials, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie besteht aus den nachstehend angegebenen Komponenten, gelöst in einem Lösungsmittel:

(a) einem elektrisch leitenden Polyanilin, das durch ein Protonierungsmittel protoniert ist, welches die Auflösung des Polyanilins in dem Lösungsmittel fördern kann,
(b) einem elektrisch isolierenden Polymer, ausgewählt aus den Cellulosepolymeren und den Poly(vinylchloriden), und
(c) einem Weichmacher für das elektrisch isolierende Polymer.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem isolierenden Polymer um Celluloseacetat handelt.

3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Weichmacher besteht aus mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus den Alkyl- und/oder Arylphthalaten und den Alkyl- und/oder Arylphosphaten.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Weichmacher eine Mischung von Dimethylphthalat, Diethylphthalat und Triphenylphosphat ist.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Protonierungsmittel ausgewählt ist aus den aliphatischen und/oder aromatischen Monoestern und Diestem der Phosphorsäure, der Arylsulfonsäuren und der Arylphosphonsäuren.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Protonierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus den Campfersulfonsäuren, Phenylphosphorsäure, Dibutylphosphat und Dioctylphosphat.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Lösungsmittel um m-Kresol handelt.

8. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 2 und 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gewichtsverhältnisse der Konzentrationen zwischen dem Lösungsmittel, dem isolierenden Polymer und dem Weichmacher innerhalb der folgenden Bereiche liegen:

- Celluloseacetat/m-Kresol 5 bis 12 Gew.-% und

- Weichmacher/Celluloseacetat 30 bis 60 Gew.-%.

9. Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitenden Verbundmaterials, das ein Polyanilin enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** es die folgenden Stufen umfasst:

(1) Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
(2) Bildung des elektrisch leitenden Verbundmaterials aus der genannten Zusammensetzung durch Verdampfen des Lösungsmittels.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Zusammensetzung herstellt, indem man eine erste Lösung des protonierten Polyanilins in dem Lösungsmittel mit einer zweiten Lösung des elektrisch isolierenden Polymers und des Weichmachers in dem gleichen Lösungsmittel mischt.

11. Elektrisch leitendendes Verbundmaterial, das eine Matrix aus Celluloseacetat umfasst, in der ein elektrisch leitendes, protoniertes Polyanilin und ein Weichmacher, bestehend aus einer Mischung von Dimethylphthalat, Diethylphthalat und Triphenylphosphat, verteilt sind, das eine Elektronenleitfähigkeit von 10^{-6} bis 10 S/cm aufweist.

12. Verbundmaterial nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** sein Polyanilin-Gehalt 0,3 bis 5 Gew.-% beträgt.

13. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 11 und 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyanilin mit Phenylphosphonsäure protoniert ist.

Claims

1. A composition for manufacturing a conductive composite material, **characterised in that** it is formed by a solution in a solvent of the following constituents:

a) a conductive polyaniline protonated by means of a protonation agent able to promote the dissolution of the polyaniline in the solvent,
b) an insulating polymer chosen from amongst cellulosic polymers and polyvinylchlorides, and
c) a plasticiser for the insulating polymer.

2. A composition according to claim 1, **characterised in that** the insulating polymer is cellulose acetate.

3. A composition according to either one of claims 1 and 2, **characterised in that** the plasticiser consists of at least one compound chosen from amongst alkyl and/or aryl phthalates and alkyl and/or aryl phosphates.

4. A composition according to claim 3, **characterised in that** the plasticiser is a mixture of dimethyl phthalate, diethyl phthalate and triphenyl phosphate.

5. A composition according to any one of Claims 1 to 4, **characterised in that** the protonation agent is chosen from amongst the aliphatic and/or aromatic monoesters and diesters of phosphoric acid, arylsulphonic acids and arylphosphonic acids.

6. A composition according to claim 5, **characterised in that** the protonation agent is chosen from a group consisting of camphosulphonic acids, phenylphosphonic acid, dibutyl phosphate and dioctyl phosphate.

7. A composition according to any one of Claims 1 to 6, **characterised in that** the solvent is m-cresol.

8. A composition according to Claims 2 and 7, **characterised in that** the ratios of the concentrations by weight of the solvent, the insulating polymer and the plasticiser are in the following ranges:

- cellulose acetate/m-cresol: 5 to 12% by weight, and
- plasticiser/cellulose acetate: 30 to 60% by weight.

9. A method of manufacturing a conductive composite material containing a polyaniline, **characterised in that** it comprises the following steps:

1) preparing a composition according to any one of Claims 1 to 8,
2) forming the conductive composite material from the said composition by evaporating the solvent.

10. A method according to claim 9, **characterised in that** the composition is prepared by mixing a first solution of protonated polyaniline in the solvent with a second solution in the same solvent of the insulating polymer and the plasticiser.

11. An electrically conductive composite material comprising a matrix of cellulose acetate in which there are distributed a protonated conductive polyaniline and a plasticiser formed by a mixture of dimethyl phthalate, diethyl phthalate and triphenyl phosphate, having an electronic conductivity of 10^{-6} to 10 S/cm.

12. A composite material according to claim 11, **char-**

acterised in that its polyaniline content is 0.3 to 5% by weight.

13. A composite material according to either one of Claims 11 and 12, **characterised in that** the polyaniline is protonated by means of phenylphosphonic acid.

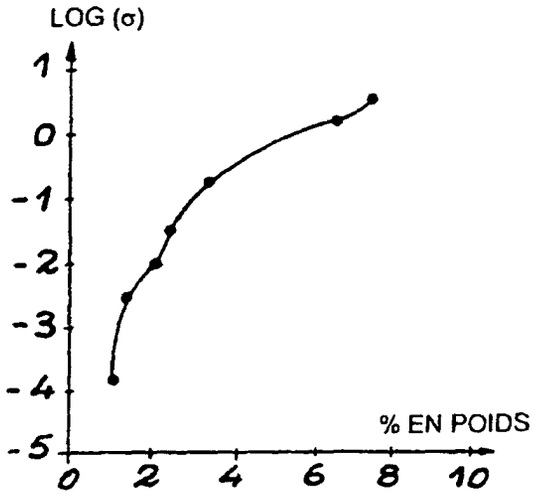


FIG. 1

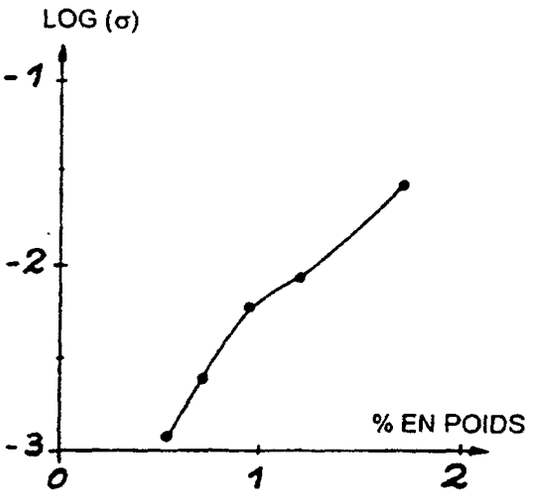


FIG. 2

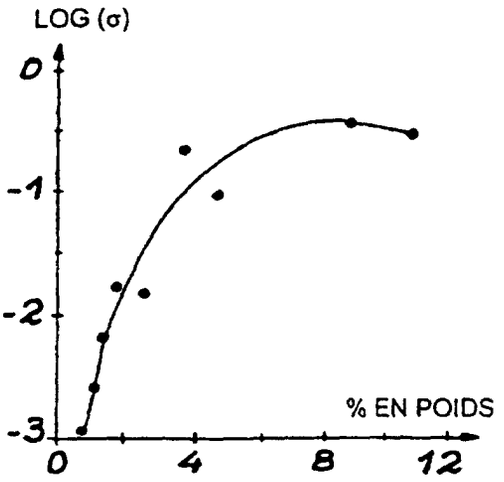


FIG. 3

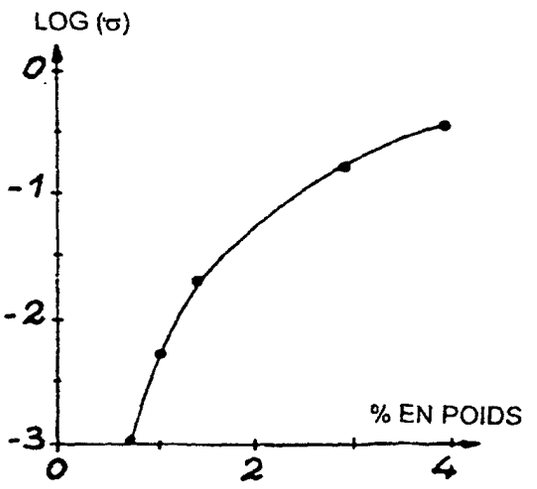


FIG. 4