

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1000654A3

NUMERO DE DEPOT : 8800532

Classif. Internat.: H01B

Date de délivrance : 28 Février 1989

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 13 Mai 1988 à 11h25
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ARMSTRONG WORLD INDUSTRIES, INC.
Liberty & Charlotte Streets, LANCASTER PA(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : DELLERE Robert, BUREAU VANDER HAEGHEN, Avenue de la
Tolson d'Or, 63 - 1060 BRUXELLES.

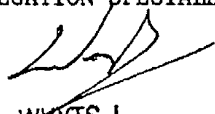
un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : FIBRES ENROBEES DE CARBONE, ELECTRIQUEMENT CONDUCTRICES.

INVENTEUR(S) : Koon-Ying Ko Kenneth, White Clay Lane 7, West Grove, PA (US); Halout Nowaf, Hemlock Road 2008, Lancaster, PA (US); Lenox Ronald Sheaffer, Grace Ridge Drive 384, Lancaster, PA (US)

Priorité(s) 15.05.87 US USA 049822

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 28 Février 1989
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L
Directeur.

Fibres enrobées de carbone, électriquement conductrices

La présente invention concerne une composition qui est préparée de façon à présenter une faible résistivité électrique, pour pouvoir être utilisée dans des opérations de décharge électrostatique.

5 Les problèmes de contrôle de l'électricité statique sont reconnus depuis de nombreuses années dans l'industrie électronique. Au fur et à mesure que progresse la miniaturisation des dispositifs semi-conducteurs, la sensibilité de ces dispositifs envers
10 les champs électriques augmente également. Les charges d'électricité statique sont occasionnées par le mouvement de matières différentes les unes contre les autres. Souvent, une décharge d'électricité statique de seulement quelques centaines de volts peut en-
15 dommager une puce électronique sensible, et néanmoins, une charge d'électricité statique dépassant 30 000 volts peut s'accumuler sur un corps humain simplement par le fait de marcher sur un tapis. Le besoin d'empêcher la production de charges d'électricité statique
20 nécessite que la totalité de l'environnement du dispositif soit réalisée à partir de matériaux dissipant les charges, et que tous les opérateurs et appareillages soient reliés à une terre électrique commune pour empêcher la formation de charges d'électricité statique.
25 Ainsi, il existe un besoin en produits qui dissi-

pent de façon efficace les charges électriques.

Il a été découvert qu'en réalisant un enrobage de fibres organiques, par des particules (poudres) de carbone, puis en les faisant pénétrer par calandrage dans un feutre pour machine à papier, ou en les incorporant dans une matrice en matière plastique, on peut obtenir des matières hautement conductrices, qui dissipent les charges de façon efficace. En outre, les matières conformes à la présente invention sont meilleures conductrices à une concentration en carbone inférieure que d'autres matières qui sont disponibles dans le commerce.

La présente invention propose des fibres enrobées de carbone, électriquement conductrices, et des matériaux réalisés à partir de ces fibres, qui présentent une concentration plus faible en carbone à des résistivités de 1×10^7 ohms/carré ou au-dessous, à l'aide d'une concentration en carbone de seulement quelques pourcent.

La diminution de la concentration en carbone mais l'augmentation de la conductivité conduit de façon avantageuse à une consommation inférieure en carbone, et procure également des produits tels que du papier chargé en carbone qui présente une valeur de perte inférieure (une diminution du nombre des particules qui se détachent et tombent du papier). La diminution du taux de chute de particules permet à ce papier d'être utilisé dans des applications plus sensibles à une contamination par des particules.

Alors que plusieurs facteurs sont discutés dans le présent mémoire, lesquels permettent la diminution de la concentration en carbone, mais, simultanément, l'amélioration de la conductivité, un facteur individuel important présentement décrit met en jeu le rapport acide de Lewis : base de Lewis du car-

bone et des fibres. Des poudres de carbone très courantes, utilisées pour préparer les matières conductrices de la présente invention, sont légèrement acides. Conformément à la présente invention, les fibres choisies doivent être une base de Lewis. Ainsi, une interaction acide-base entre le carbone et les fibres est établie, laquelle favorise et optimalise l'enrobage des fibres par le carbone.

Avec cette combinaison, on peut préparer une bouillie aqueuse en combinant la poudre de carbone acide, les fibres basiques et de l'eau ; et même sans utiliser de liant ou de flocculant, on peut obtenir un chargement de carbone sur les fibres de 99 % en poids.

Il a également été découvert que la conductivité peut être même améliorée encore par le contrôle de la nature acide-base de l'environnement des fibres et des particules de carbone. Alors que des fibres enrobées de carbone, électriquement conductrices, et des articles électriquement conducteurs contenant de telles fibres peuvent être préparés à l'aide de solutions et/ou de matières comprenant un liant, une résine, une charge, un pigment, qui sont de nature basique, il a été découvert qu'une meilleure conductivité peut être obtenue par le choix de matières à caractère d'acide de Lewis ou, au plus, à caractère neutre à acide (cationique). Si des matières basiques doivent être utilisées, elles doivent être moins basiques que les fibres.

De ce fait, les autres matières comprises dans les compositions de la présente invention et les solutions et matières utilisées durant la préparation des fibres et compositions de la présente invention doivent au moins être neutres et, de préférence, doivent être acides, de façon à obtenir même une conductivité supérieure.

Lorsqu'un liant est utilisé dans la préparation des fibres enrobées de carbone de la présente invention, une technique de floculation peut être utilisée, pour améliorer les propriétés mécaniques, pour stabiliser la liaison des particules aux fibres, et la rétention du liant. La floculation, telle qu'elle est utilisée ici, désigne un procédé dans lequel des particules en suspension ou en dispersion peuvent être déstabilisées et agglomérées par l'utilisation d'un produit chimique ou de produits chimiques connus comme étant des flocculants. Le liant est flocculé sur les fibres enrobées de carbone, stabilisant ainsi la liaison carbone-fibres.

Ces fibres enrobées de carbone conduisent à un papier carbone hautement conducteur par calandrage des fibres enrobées de carbone après le procédé de floculation.

Pour d'autres modes de réalisation, ces fibres peuvent être mélangées avec des résines pour rendre conductrices des matières plastiques. Dans de tels cas, les résines, charges, liants et autres ingrédients et toutes matières utilisées pour la fabrication, telles que solutions aqueuses et solvants, conformément à la présente invention, sont au moins neutres, et, de préférence, ils doivent être acides pour empêcher qu'ils ne gênent l'enrobage par le carbone. De cette manière, la conductivité est optimisée conformément à la présente invention.

Des facteurs supplémentaires, qui peuvent être contrôlés pour l'obtention d'un produit perfectionné, comprennent la taille des particules de carbone et le rapport d'allongement (rapport longueur : diamètre) des fibres. Pour de meilleurs résultats, la taille des particules de carbone est petite, alors que les fibres présentent un rapport d'allongement qui est élevé.

A la fois le papier carbone conducteur et la composition de matière plastique conductrice dissipent des charges électriques de façon efficace et constituent d'excellents matériaux utilisables pour des opérations de décharge électrostatique.

Description détaillée

Pour former les fibres enrobées de carbone de la présente invention, on forme une bouillie aqueuse homogène de poudre de carbone, à titre facultatif d'un liant, et des fibres organiques choisies. Si l'on n'utilise pas de liant, la bouillie peut être asséchée, et les fibres enrobées, utilisées. L'attraction acide-base du carbone pour les fibres diminuera la perte en carbone par chute et aidera à la rétention du carbone.

Si l'on doit utiliser un liant, celui-ci est incorporé après que la bouillie des fibres et du carbone ait été formée. Lorsqu'on utilise un liant, on préfère qu'un flocculant soit également utilisé. Si un liant acide est utilisé, en particulier un latex cationique, le liant tendra à se rassembler sur les fibres sans l'utilisation d'un flocculant ; ainsi, on peut, dans ce cas, ne pas utiliser de flocculant. Cependant, même avec un liant acide, on préfère utiliser un flocculant.

Il est autorisé que le flocculant soit ajouté à la bouillie carbone-fibres, soit avant, soit après le liant. La bouillie est bien mélangée et, ensuite, la consistance de la bouillie peut être ajustée, si on le désire, de façon à tomber dans la plage préférée d'environ 0,5-5 % en matières solides. La bouillie peut être asséchée, et le produit recueilli.

Alors que des fibres conductrices ont été préparées à l'aide d'une bouillie qui est légèrement basique (pH maximum de 9), il a été découvert qu'une

meilleure liaison carbone-fibres et une meilleure conductivité sont obtenues lorsque la bouillie est neutre ou acide - (autrement dit, se trouve dans une plage de pH allant d'environ 7,5 à environ 3,5). A l'aide
5 d'une telle bouillie comportant des fibres basiques et le carbone acide, on obtient des fibres présentant une rétention (chargement) de carbone d'environ 99 % et une bonne conductivité, même sans addition d'un liant ou d'une résine.

10 Des environnements basiques provoqués par des bouillies basiques et des résines basiques gênent l'attraction acide-base du carbone acide et des fibres basiques. Ces bouillies et résines basiques tendent à
15 entrer en compétition avec les fibres basiques dans l'attraction des particules de carbone. Des particules de carbone qui ne se fixent pas aux fibres sont lâches et ne permettent pas l'optimisation de la conductivité. Bien qu'un environnement neutre puisse être utilisé, il est davantage préféré d'ajuster le
20 pH de la bouillie aqueuse à une valeur acide. Une plage préférée des pH acides va d'environ 3,5 à environ 6,5. Conviennent le plus pour cet ajustement, soit des acides minéraux, soit des sels métalliques multivalents. Un acide préféré peut ainsi être choisi
25 parmi les acides chlorhydrique, bromhydrique, fluorhydrique, sulfonique, sulfureux, nitrique et nitreux. Celui que l'on préfère le plus est l'acide chlorhydrique. Les sels métalliques multivalents que l'on préfère sont les sels d'aluminium, les sels de calcium et les sels de zinc.

30 Bien qu'une rétention de carbone de 99 % soit obtenue sans l'addition d'un adjuvant de rétention (tel qu'un flocculant), après que le carbone ait été absorbé sur les fibres, la bouillie agitée peut être
35 traitée par un sel à cation métallique, tel que le

chlorure de calcium, le sulfate d'aluminium et le sulfate de zinc, ou un polyélectrolyte cationique, tel que le Kymène, marque de fabrique de la Société 'Hercules Company', pour un polyélectrolyte consistant en un chlorure d'ammonium quaternaire. La matière cationique aide à acidifier l'environnement et à améliorer la rétention du carbone.

Le sel à cation métallique est généralement utilisé en une quantité d'environ 5 à environ 30 pourcent en poids, sur la base du poids total de la formulation, non compris l'eau. Le polyélectrolyte cationique est généralement utilisé en une quantité allant de 0,01 à 4 % du poids total, non compris l'eau. Des matières chimiques basiques peuvent être ajoutées en une quantité suffisante à la bouillie aqueuse après que le flocculant ait été ajouté, de façon à amener la bouillie à la neutralité, si on le désire. De préférence, la base est un sel bicarbonate. Si on le désire, un liant peut également être ajouté à ce moment, au lieu d'être ajouté avant le flocculant. Lorsqu'un liant est ajouté, des adjuvants de rétention ou d'autres flocculants doivent être utilisés pour flocculer le liant sur les fibres enrobées de carbone. En variante, les fibres enrobées de carbone peuvent être préparées, puis combinées avec un liant et/ou une résine à un moment ultérieur, comme cela est nécessaire pour fabriquer un papier, du feutre ou d'autres articles.

Il doit être entendu que le caractère acide-base dont il est question ici signifie : L'acide de Lewis est un accepteur d'électrons. La base de Lewis (base) est un donneur d'électrons. En principe, tous les éléments et composés peuvent être caractérisés comme étant acides, basiques ou neutres avec ce concept. On peut obtenir davantage d'indications sur ce

sujet dans des articles tels que : "Acid-base Interaction to Polymer-filled Interactions", de Fredrick M. Fowkes, Rubber Chemistry and Technology, volume 57 ; n° 2, mai-juin 1984 ; et "The Concept of Lewis Acid and Bases Applied to Surfaces", de P.C. Stair dans le "Journal of the American Chemical Society, 1982". Comme l'article de Fowkes l'indique, sa tendance à former une charge positive et à devenir un accepteur d'électrons rend une substance acide de Lewis. De façon analogue, une base de Lewis tend à former une charge négative. La force de la base ou de l'acide peut être mesurée en tant que potentiel chimique. Une base de Lewis présente un potentiel chimique négatif. Les détails d'une telle mesure peuvent être trouvés dans des publications de Fowkes.

La meilleure combinaison de la présente invention associe des fibres basiques avec des poudres de carbone acides ; une bouillie acide est utilisée (pH 6,5-3,5), incluant de façon facultative des liants et/ou des résines acides.

Les fibres enrobées de carbone qui sont obtenues peuvent être séchées, par exemple par un premier drainage de l'eau à l'aide d'un moule pour feuilles manuelles sous vide et, ensuite, par un séchage au four des fibres. La matière carbone-fibres séchée peut être légèrement triturée, par exemple dans un mélangeur Waring, afin d'obtenir les fibres enrobées de carbone lâche. Sinon, la matière carbone-fibres peut être comprimée et calandree à chaud afin de former un papier carboné séché.

Etant donné que la conductivité dépend de l'adhérence du carbone aux fibres, une agitation aussi faible que possible doit être utilisée à la fois pendant et après la préparation des fibres enrobées de carbone. Ainsi, on préfère que, pendant la préparation

des fibres enrobées de carbone, l'agitation ne dépasse pas 15 minutes et, de préférence, ne dépasse pas 10 minutes. Lorsqu'une agitation est nécessaire, soit pendant la préparation, soit dans la transformation ultérieure des fibres enrobées de carbone en d'autres produits, les appareils préférés sont les mélangeurs à lame et les broyeurs à deux rouleaux. Comme cela a été indiqué au préalable, cette agitation doit, de préférence, ne pas être utilisée pendant plus de 15 minutes et, de façon davantage préférée, elle doit être utilisée pendant moins de 10 minutes.

Du papier peut être fabriqué de la manière habituelle par introduction de la bouillie dans une machine de fabrication du papier, telle qu'une machine à table plate (Fourdrinier), une machine à forme ronde, un presse-pâte, ou similaires, en vue du façonnage en feuilles fibreuses. La feuille sera séchée d'une manière normale.

Les fibres qui peuvent être utilisées dans la présente invention doivent être basiques. Sont comprises parmi ces fibres, les fibres cellulosiques. Des fibres cellulosiques préférées sont constituées par de la pâte au sulfite, de la pâte kraft, de la pâte à la soude, des auxiliaires de coton, des linters de coton, des chiffons, de la pâte à papier journal, et de la cellulose régénérée.

Des matières polymères basiques peuvent être utilisées pour les fibres basiques. Un type préféré de fibres basiques est constitué par des matières polymères présentant des fractions anioniques. De préférence, les fibres basiques se composent de matières choisies parmi : les polyamides, les polyester, les polyacrylates, les polyméthacrylates, les polyéthers, les poly(acétates de vinyle), les polyacrylonitriles, les polycarbonates, les poly(acétates d'éthyle), les

polylactones et l'alcool polyvinylique.

La corrélation entre la longueur des fibres et du diamètre des particules de carbone est importante pour optimiser la conductivité. La longueur minimale moyenne des fibres est, de préférence, d'environ 2 fois le diamètre moyen des particules de carbone. Etant donné que des fibres plus longues et (en conséquence) des rapports d'allongement plus élevés sont préférés, la longueur maximale des fibres est déterminée par l'aptitude à la mise en oeuvre, la facilité de manipulation et l'usage que l'on vise. Alors que n'importe quelle longueur de fibre peut être utilisée, une longueur commode est de 30 mm ou au-dessous. De préférence, la longueur moyenne de fibre est inférieure à 15 mm et, de façon davantage préférée, elle est inférieure à 5 mm. Etant donné que le diamètre des fibres utilisées peut être tout à fait petit, le rapport d'allongement (longueur : diamètre) moyen des fibres peut présenter une valeur extrêmement élevée. Le rapport d'allongement moyen des fibres peut aller d'environ 10 000 à environ 1.

La quantité de carbone utilisé pour préparer les fibres et les produits à base de fibres de la présente invention peut être déterminée par la quantité de conductivité désirée. Des échantillons ayant des applications finales utiles ont, de préférence, des résistivités allant d'environ 1×10^2 ohms/carré à environ 1×10^7 ohms/carré. La concentration en carbone pour des fibres ayant ces résistivités va d'environ 2 à environ 25 % en poids des fibres enrobées. La présente invention, par le contrôle des facteurs présentement décrits, permet l'optimisation de la conductivité, faisant atteindre le niveau de conductivité à l'aide de moins de carbone que les produits disponibles dans le commerce. Les fibres enro-

bées de carbone selon la présente invention ne nécessiteront généralement pas de présenter plus de 30 % en poids de carbone, point auquel une augmentation du carbone n'apparaît pas améliorer la conductivité de façon appréciable. La concentration minimale en carbone doit être d'environ 1 % en poids des fibres enrobées de carbone. La quantité des fibres enrobées de carbone, utilisées dans des matières telles que papiers, composites et articles moulés, dépendra de la même façon de la quantité de conductivité désirée. De façon générale, les fibres enrobées de la présente invention peuvent être utilisées en une quantité allant d'environ 1 à environ 99 % en poids de la matière totale obtenue comme produit ; une plage utilisée de façon plus courante va d'environ 20 à 99 % en poids de la matière totale.

Alors que les liants donnent des propriétés physiques souhaitables, telles que la flexibilité et la résistance, l'utilisation de liants neutres ou acides améliore la conductivité des fibres enrobées de carbone. Ainsi, pour diminuer la résistivité, les liants basiques (anioniques) doivent être évités.

Les concentrations respectives des matières, carbone et fibres (ou fibres enrobées de carbone) et du liant et de la résine, dépendra d'une diversité de facteurs, tels que l'usage final, et les matières particulières choisies. Lorsqu'on utilise un liant, le liant peut, de façon acceptable, être présent en une quantité allant d'environ 1 à environ 35 %, de préférence d'environ 1 à 22 % en poids de la matière totale obtenue comme produit. Le carbone peut être utilisé en une quantité allant d'environ 1 à environ 30 % en poids du poids combiné des fibres et du carbone. Une quantité acceptable de fibres va d'environ 35 à environ 98 % en poids de la matière totale obte-

nue comme produit. Si on le désire, une résine peut également être incorporée, de préférence, dans une quantité allant d'environ 1 à environ 35 % en poids de la matière totale obtenue comme produit.

5 Les poudres de carbone utilisées selon l'invention pour enrober les fibres basiques sont acides. Etant donné que les fibres doivent être basiques, ceci établit une interaction acide-base de Lewis qui aide à l'enrobage des fibres et à l'adhérence du carbone à celles-ci. On doit également souligner que la
10 ''perte'' ou la ''valeur de perte'' du produit résultant est réduite. (La perte est le détachement du carbone, lequel tombe du papier ou des fibres. La valeur de perte, mesurée, soit pour les fibres, soit
15 pour le papier, est, par conséquent, la quantité de carbone qui se détache et tombe).

Dans la préparation des fibres enrobées de carbone de la présente invention, la conductivité peut également être optimisée par l'utilisation de
20 poudres de carbone de plus petite taille de particule. Une taille moyenne de particule qui convient pour le carbone est de moins de 75 nanomètres (nm). La taille préférée est inférieure à 55 nm et, de façon davantage préférée, la taille moyenne de particule est inférieure à 30 nm.
25

Comme cela a été indiqué au préalable, le liant utilisé ne doit pas gêner l'attraction acide-base du carbone pour les fibres. Par conséquent, le liant doit au moins être neutre et, de préférence, le liant doit
30 être acide. Ceci optimisera la conductivité. Les liants acides acceptables peuvent être constitués par tout latex cationique.

Une méthode suivant laquelle des liants acides peuvent être obtenus (ou des liants neutres ou moins
35 acides peuvent être rendus acides ou plus acides) con-

siste à fixer des fractions acides à des matières de liants par réaction chimique. Une fraction halogénée, par exemple, donnera au polymère un site acide. Les groupes préférés qui peuvent être utilisés à cet effet sont : halogène, ammonium quaternaire, sulfonium quaternaire, phosphonium quaternaire ou leurs mélanges. Les sources appropriées pour ces groupes sont leurs sels respectifs. Des réactions connues dans la technique, telles que l'halogénéation et la quaternisation, peuvent être utilisées. Ces fractions peuvent être incluses dans les polymères pour acidifier les résines en vue de leur incorporation avec des fibres basiques enrobées de carbone.

Une autre source de liants acides est constituée par des matières qui sont acides en raison de la nature du (ou des) agent(s) émulsifiant(s) qui est (ou sont) utilisé(s) pour disperser ces matières suivant une forme en suspension. Les polymères en émulsion sont les exemples préférés de ces liants, et les latex sont les exemples préférés des polymères en émulsion. L'émulsification à l'aide d'un agent tensio-actif cationique ou d'un agent émulsifiant est ainsi une autre voie de préparation d'un liant acide. Ces liants sont, de préférence, ajoutés au bain acidifié après que le carbone et les fibres aient été combinés. Le liant est ensuite flocculé autour du carbone et des fibres à l'aide d'un flocculant.

Les latex, les suspensions colloïdales de particules de polymères dans l'eau, sont préparés soit par polymérisation en émulsion, soit par polymérisation en solution, et émulsifiés par des techniques de dispersion. Les latex résultants sont cationiques, non-ioniques ou anioniques, en fonction de la caractérisation de charge de l'agent émulsifiant ou des tensio-actifs utilisés dans les techniques de prépara-

tion. Pour la présente invention, les agents émulsifiants cationiques ou non ioniques sont souhaités, ceux que l'on préfère le plus étant les agents cationiques.

5 Des latex polymères appropriés sont : styrène-butadiène (SBR) ; SBR carboxylique, styrène-butadiène acrylate carboxylé ; vinyl-pyridine (styrène-butadiène vinyl-pyridine) ; méthacrylate de méthyle - esters acryliques (acryliques) ; butadiène acrylonitrile
10 (NBR) ; chloroprène acrylonitrile (néoprène) ; poly-(acétate de vinyle)(acétate de vinyle-esters supérieurs) ; copolymères de chlorure de vinylidène, tels que chlorure de vinylidène-acrylonitrile ; polyisoprène ; et polyisobutylène-isoprène. Des agents tensio-actifs non-ioniques qui peuvent être utilisés pour
15 émulsifier les polymères, afin de rendre appropriés des liants de latex sont : le nonylphénoxy-polyéthoxyéthanol (Rohm & Haas (Triton N-401)) ; le nonylphénol polyéthylène glycol éther (Union Carbide Corp. (Tergitol NP-40)) ; le dialkylphénoxy polyéthylène-
20 oxy éthanol (GAF Corp. (Igepal DM-730)) ; le monolaurate de sorbitan (ICI American Inc. (Span 20)). Des agents tensio-actifs cationiques appropriés sont : le sel d'ammonium quaternaire de prépolymère d'uréthane (W.R..Grace and Co. (Aypol WB-4000)) ; le bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium ; et le chlorure de stéaryldiméthylbenzyl ammonium.

D'autres liants préférés sont les latex polymères qui contiennent une fraction acide, telle que
30 les fractions halogène. Comme cela a été indiqué au préalable, les latex polymères préférés peuvent également comprendre des fractions choisies parmi ammonium quaternaire, sulfonium quaternaire et phosphonium quaternaire.

35 Dans certains modes de réalisation de la pré-

sente invention, on peut utiliser une résine. Alors que des résines peuvent être utilisées comme liant et agiront comme liant, c'est-à-dire pour maintenir les fibres enrobées de carbone, empêchant ainsi la
5 perte de carbone, et procurant une résistance et une flexibilité, des résines sont également utilisées en combinaison avec les fibres enrobées de carbone dans des fonctions distinctes de celle de liant, en particulier, les types de liants utilisés pour le pa-
10 pier et les feutres. Les résines procurent la rigidité corporelle et d'autres caractéristiques nécessaires ou désirées pour des articles conducteurs spécifiques en matière plastique. Lorsqu'une résine est combinée avec des fibres enrobées de carbone et une
15 matière de liant, l'utilisation d'une résine neutre ou acide est particulièrement importante lorsque le liant présente une concentration faible (moins d'environ 15 % en poids). L'utilisation de la résine neutre ou acide protège le contact carbone-fibres.

20 La résine peut être incorporée dans la bouillie de fibres de carbone avant ou pendant la floculation, ou dans le mélange de fibres après drainage de la solution aqueuse. Des fibres peuvent également être combinées aux fibres enrobées de carbone durant les
25 étapes de procédé mises en jeu dans la préparation d'articles spécifiques. Ces articles comprennent des composites et d'autres articles moulés rigides. Lorsque la matière de résine est ajoutée à la bouillie contenant le carbone et les fibres durant la flocula-
30 tion, de façon avantageuse, on peut obtenir un mélange homogène sans étape additionnelle de mélangeage mécanique. La matière contenant la résine peut être durcie par compression dans un moule, afin de former des
35 structures présentant toute forme désirée. La structure finale peut conserver la conductivité du feutre

contenant les fibres enrobées de carbone sans casser beaucoup la voie de conduction par suite des vastes opérations de traitement.

5 Bien qu'il soit possible de préparer des fibres enrobées de carbone, électriquement conductrices, avec une résine basique, la résine doitne pas être plus basique que les fibres, et, en fait, pour diminuer la résistivité et améliorer la conductivité, la
10 résine ne doit pas être basique du tout. La résine doit être neutre ou acide. De préférence, la résine est au moins aussi acide que le carbone. Lorsque la résine est acide et, de préférence, plus acide que le carbone, la résine ne peut pas attirer le carbone hors des fibres. Les résines peuvent ainsi être uti-
15 lisées avec des fibres enrobées seules, et une conductivité améliorée, être obtenue. Des résines acides préférées peuvent être choisies parmi : le poly-
20 (chlorure de vinyle), le poly(fluorure de vinyle), le poly(chlorure de vinylidène), le poly(fluorure de vinylidène), le butyral polyvinylique, le poly-éthylène chloré et le polypropylène chloré. La matière de résine peut également être rendue plus acide par l'incorporation dans la résine des fractions précédemment indiquées (halogène, ammonium quaternaire, sulfonium quaternaire, phosphonium quaternaire).
25

La quantité de résine utilisée avec les compositions de l'invention dépendra de facteurs tels que l'utilisation finale de l'article, les propriétés physiques désirées, etc. L'utilisation de résines peut
30 aller de 1 % à environ 90 %, permettant des applications très variées. Une concentration préférée en résine va d'environ 20 % à environ 80 % en poids de la matière totale. Les fibres enrobées de carbone peuvent être utilisées en une quantité allant d'en-
35 viron 5 à environ 75 % en poids et, de préférence, en

une quantité d'environ 7 à environ 40 % en poids de la matière totale.

5 Lorsque l'on utilise davantage de résine, la structure résultante tendra à perdre son aspect de type feutre, bien qu'une conductivité soit encore présente. Des articles rigides peuvent être obtenus par l'utilisation de résines, mais la conductivité est encore maintenue. Pour les articles moins rigides (feutres), la concentration en résine est maintenue
10 dans la plage allant d'environ 2 à environ 25 % en poids.

Le rapport pondéral optimal entre la teneur en carbone et les fibres dépend des applications finales envisagées des fibres enrobées de carbone. Lorsqu'elles
15 sont utilisées comme papiers conducteurs présentant une résistivité désirée de 10^2 à 10^5 ohms/carré, la teneur en carbone peut se situer approximativement d'environ 2 à environ 22 % en poids de la teneur en fibres.

20 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, un composite conducteur fibres enrobées de carbone/polymère (résine) peut être fabriqué, par exemple par utilisation soit d'un procédé de moulage ou d'un procédé de broyage. Lorsque l'on utilise un procédé
25 de moulage, les fibres enrobées de carbone et la poudre de polymère sont tout d'abord mélangées de façon intime. Le mélange est ensuite comprimé à chaud afin de consolider la composition. Il est important de souligner qu'alors qu'un mélange intime est essentiel pour
30 obtenir un mélange homogène, trop d'agitation et de cisaillement peut faire échapper le carbone de la surface des fibres.

Des polymères à la fois sous forme de pastilles ou de poudre peuvent être utilisés de façon acceptable dans le procédé de broyage. De préférence, seuls
35

des polymères pulvérulents ou particulaires sont utilisés, étant donné que les pastilles provoquent par elles-mêmes une agitation dont on n'a pas besoin, qui endommage les fibres enrobées de carbone et diminue la conductivité. Les fibres enrobées de carbone peuvent être mélangées au préalable avec la résine avant le broyage ou mélangées pendant le broyage. La taille préférée pour les particules de résine est d'environ 100 microns, ou au-dessous. Après l'opération de broyage, la matière consolidée, à savoir un mélange homogène dans lequel les fibres sont dispersées dans le polymère, est comprimée à chaud suivant une structure en feuille. A nouveau, on doit faire attention à ce qu'un excès de broyage, comme un excès de mélangeage, peut présenter un effet défavorable sur les propriétés de conduction du composite, parce que les poudres de carbone peuvent s'échapper de la surface des fibres par suite du cisaillement. Ainsi, cette action de broyage doit être maintenue à un minimum, de préférence pendant une durée de moins de 15 minutes et, de façon davantage préférée, de moins de 10 minutes.

Si on le désire, une charge minérale peut être incluse dans les compositions de la présente invention. Les charges peuvent être soit neutres, soit acides, mais, de préférence, elles doivent être acides. Des charges minérales qui ne sont pas par elles-mêmes acides, peuvent être rendues acides par l'incorporation de produits chimiques contenant un groupe fonctionnel silane sur la surface de la charge. Les charges acides préférées peuvent être choisies parmi : la silice, l'argile acide, le verre acide, le silanol et l'oxyde de fer.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer la présente invention et ne doivent pas être considérés comme en limitant le domaine de protection.

Exemple 1

L'effet du pH du bain dans lequel les fibres enrobées de carbone sont préparées, sur la conductivité des fibres enrobées de carbone, est mis en évidence dans les parties A, B et C de cet exemple.

Partie A

2,0 grammes de carbone, présentant une taille moyenne de particule de 24 nm et une surface spécifique d'environ 250 m^2 par gramme, et 38,0 g de fibres pour pâte de bois résineux écrue, présentant une longueur de fibres de 0,4 - 1,6 mm et un diamètre de 16 - 60 nm, ont été mélangés avec 700 cm^3 d'eau du robinet qui présentait un pH ajusté à 10,0 (le pH a été ajusté avec une solution de NH_4OH à 3,0 %). Ces ingrédients ont été mélangés dans un mélangeur Warren, à une vitesse élevée, pendant 30 secondes. La bouillie mixte a ensuite été transférée dans un récipient, et de l'eau a été ajoutée jusqu'à ce que le volume total de la bouillie ait atteint 2500 cm^3 (% en matières solides de 1,6). Le pH de la bouillie a été réajusté pour maintenir la valeur de 10. Le mélange a été agité pendant une période supplémentaire de 30 secondes, puis la bouillie a été asséchée pour former une feuille manuelle. L'échantillon de feuille manuelle a encore été séché par compression de l'échantillon dans une presse maintenue à une pression de 4,14 MPa (600 livres/pouce carré) pendant 30 secondes, en faisant suivre par le passage de la feuille manuelle à travers un jeu de séchoirs à rouleaux à 110°C , jusqu'à ce que l'échantillon de feuille manuelle ait été totalement sec. Le papier carbone formé de cette manière présentait une rétention (poids final/poids total des ingrédients x 100) de plus de 99 %, et la résistivité superficielle, mesurée directement après le séchage,

était de $9,0 \times 10^4$ ohms/carré. L'échantillon a ensuite été conditionné à une humidité relative à 50 % pendant 48 heures. La résistivité superficielle a ensuite été mesurée après ce conditionnement, et la
5 nouvelle résistivité superficielle était de $5,6 \times 10^4$ ohms/carré.

Partie B

Dans une expérience séparée, un autre échantillon de feuille manuelle de papier carbone a été
10 préparé conformément au mode opératoire décrit dans la partie A, excepté que le pH de la bouillie a été maintenu à 7,0, à l'aide d'une solution d'hydroxyde d'ammonium à 3 % et d'une solution d'acide chlorhydrique à 3 %, pour l'ajustement. Après séchage de
15 l'échantillon, la rétention de la feuille manuelle a été trouvée comme étant supérieure à 99 %. La résistivité superficielle, mesurée juste après le séchage de l'échantillon, était de $8,4 \times 10^4$ ohms/carré. Après le conditionnement de cet échantillon de feuille
20 manuelle à une humidité relative de 50 %, la feuille manuelle présentait une résistivité superficielle de $4,6 \times 10^4$ ohms/carré, montrant une conductivité légèrement meilleure que l'échantillon préparé sous la Partie A.

25 Partie C

A l'aide du même mode opératoire dans une autre expérience, la feuille manuelle de papier carbone a été préparée avec un pH de la bouillie ajusté à 4,5 ,
à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 3 %.
30 La feuille manuelle séchée présentait à nouveau une rétention supérieure à 99 %. La résistivité superficielle de la feuille manuelle, mesurée après le séchage, était de $2,8 \times 10^4$ ohms/carré. Après conditionnement à une humidité relative de 50 %, le papier
35 carbone présentait une résistivité superficielle de

1,7 x 10⁴ ohms/carré, montrant une conductivité meilleure qu'à la fois les Parties A et B.

Les parties A, B et C ci-dessus de cet exemple montrent comment le pH de l'environnement durant la préparation des fibres de carbone affecte la conductivité. Sous la Partie C, suivant laquelle le bain de floculation et la bouillie étaient maintenus à un pH acide, les fibres enrobées de carbone résultantes présentaient une conductivité supérieure. Dans un environnement basique, cet environnement entre en compétition avec les fibres basiques en interagissant avec le carbone. Comme résultat, la poudre de carbone, ou bien ne se dépose pas solidement sur la surface des fibres, ou bien il se dépose moins de carbone sur les fibres. Ceci conduit à un papier carbone présentant une résistivité supérieure (moins conducteur). Contrairement à cela, lorsque la bouillie était acide, l'environnement n'est pas entré en compétition avec les fibres en interagissant avec le carbone. Les fibres résultantes présentaient ainsi une résistivité plus faible (meilleures conductrices).

Exemple 2

Cet exemple démontre l'effet de la caractéristique acide-base de la résine sur la conductivité de la composition fibres enrobées de carbone/polymère.

Trois résines polymères ont été choisies pour cette expérience. Elles comprenaient : une résine PVC (poly(chlorure de vinyle)) (acide), une résine de polyéthylène basse densité (neutre), et un PMMA (poly(méthacrylate de méthyle)) (basique), toutes sous forme pulvérulente. 50 grammes de la poudre de résine et 6 grammes du papier carbone ont été utilisés pour préparer le composite. La poudre de carbone utilisée dans la fabrication du papier était la poudre Conductex 975

(Columbian Chemical Company). Les fibres de pâte à papier étaient des fibres pour pâte de bois résineux écrue (cellulosiques), et le papier a été fabriqué de façon à contenir 25 % de carbone dans sa structure. En d'autres termes, la teneur en carbone du composite polymère final contenant le papier carbone était d'environ 2,6 % .

Pour préparer le papier carbone, les fibres de pâte à papier ont été mélangées avec la poudre de carbone, pendant une minute, à l'aide d'un mélangeur Waring, afin de former une bouillie homogène. La bouillie a ensuite été transférée dans un bain, et, tout en poursuivant l'agitation de la bouillie, une petite quantité d'alun a été ajoutée pour améliorer la rétention des particules de carbone sur les fibres.

La bouillie a ensuite été asséchée, et les fibres recueillies. Les fibres enrobées de carbone ont été séchées sans être comprimées.

Pour fabriquer une matière de résine à partir des fibres préparées ci-dessus, 10 parties en poids des fibres sous forme de feuille lâche ont été mélangées avec 120 parties de la résine polymère. Un mélangeur Waring a été utilisé jusqu'à ce que les deux composants aient été bien mélangés (pendant approximativement 45 secondes). Le mélange a ensuite été moulé par pression à chaud à environ 160°C pendant 5 minutes.

Les résistivités superficielles des échantillons ont été mesurées conformément à la méthode ASTM D-257. Un assemblage d'électrodes à placage d'or, constitué par une électrode interne ayant la forme d'un disque rond, et d'une électrode externe ayant la forme d'une rondelle (c'est-à-dire les électrodes à anneau de garde), a été placé sur la surface de l'échantillon à mesurer. Pour assurer un meilleur contact entre la

surface de l'échantillon et l'électrode, un poids de 2268 grammes a été placé sur le sommet des électrodes. Lorsque la mesure a démarré, une tension de 500 volts en courant continu a été appliquée à l'électrode interne. La résistivité correspondante, mesurée sur la surface de l'échantillon, a été lue à l'aide du General Radio 1644-A Megaohm Bridge. La résistivité, multipliée par la constante instrumentale, qui a été calculée sur la base de la géométrie des électrodes, a donné la résistance de l'échantillon.

Les résistivités superficielles des trois composites fibres de carbone/polymère ont été données ci-dessous.

PMMA (basique)	: $1,44 \times 10^5$ ohms/carré
PVC (acide)	: $1,24 \times 10^4$ ohms/carré
Polyéthylène (neutre)	: $2,2 \times 10^4$ ohms/carré

Exemple 3

L'exemple compare les fibres enrobées de carbone présentant en (A) un liant cationique (acide) aux fibres enrobées de carbone présentant en (B) et (C) un liant anionique (basique).

Partie A

2,04 grammes de poudre de carbone (Conductex[®] 975, Columbian Chemical Company) et 36,7 grammes de matière pour pâte de bois résineux écrue ont été mélangés avec 1000 cm³ d'eau dans un mélangeur Waring (Fisher Scientific, modèle # 14-509-7C). Après mélangeage dans le mélangeur pendant une minute à faible vitesse, le mélange de bouillie a été transféré dans un autre récipient. 2000 cm³ supplémentaires d'eau ont été ajoutés au mélange. Une agitation continue a été appliquée au mélange de bouillie à l'aide d'un mélangeur mécanique rotatif. Après que la bouillie ait été bien mélangée (pendant environ 60 secondes),

2,04 grammes d'un latex de copolymère d'ester acrylique-cationique ont été ajoutés à la bouillie. Le dépôt du latex cationique sur la surface de la matière carbone/fibres pour pâte à papier a eu lieu en moins
5 de 30 secondes, comme cela a été mis en évidence par la clarté de la solution de surnageant. Cependant, si on le désire, un flocculant, tel que le sulfate d'aluminium (de façon appropriée en une quantité de 0,5 à
10 3 grammes) pourrait être ajouté facultativement au mélange de bouillie à ce moment, pour assurer une floculation complète du latex, bien que cela ne soit pas nécessaire pour le liant cationique. Après élimination de l'eau par drainage et séchage des fibres enrobées de carbone, préparées sous une forme de
15 papier, les fibres enrobées de carbone présentaient une résistivité superficielle de $4,0 \times 10^4$ ohms/carré.

Partie B

Un autre échantillon a été préparé à l'aide d'exactly la même composition, excepté que le latex
20 était un latex de SBR anionique (le rapport styrène à butadiène était de 45 à 55). 2,0 grammes de sulfate d'aluminium ont été utilisés pour flocculer le latex. Sans le sulfate d'aluminium, la bouillie restait trouble. Ainsi, pour des liants anioniques, un flocculant
25 est nécessaire. Après séchage des fibres enrobées de carbone, la résistivité superficielle des fibres était de $1,1 \times 10^5$ ohms/carré.

Partie C

Un autre échantillon a été préparé à l'aide de la même formulation de composition, excepté que
30 le liant était un amidon dispersé dans l'eau (les particules d'amidon étaient chargées négativement (anioniques)). 2,0 grammes de sulfate d'aluminium ont été utilisés pour flocculer les particules dispersées d'amidon. Après séchage des fibres enrobées de
35

carbone, la résistivité superficielle était de $9,0 \times 10^5$ ohms/carré.

Exemples 4-10

5	Ces exemples illustrent l'effet de la concentration en carbone sur la conductivité du papier fabriqué à partir de fibres enrobées de carbone, préparées conformément au mode opératoire décrit à l'exemple 3. Dans cet exemple, une feuille a été réalisée à l'aide de la formulation suivante :	
10	Pâte à papier journal	37,9 parties
	Latex SBR (caoutchouc styrène/ butadiène, Hycar 2671)(Hycar 2671 de B.F. Goodrich)	0,82 partie
15	Noir de carbone (Conductex 975 de Columbian Chemical Co., 24 nm de diamètre)	2,86 partie
	Alun (sulfate d'aluminium)	4,2 partie
	Bicarbonate de sodium	60 cm ³ d'une solution 1M
20	Eau	2200 cm ³

Mode opératoire

La pâte à papier journal a tout d'abord été mélangée avec la poudre de carbone, pendant 1 minute, à l'aide d'un mélangeur Waring, afin de former une bouillie mélangée de façon homogène. (Ceci permet au carbone de se fixer aux fibres).

La bouillie a ensuite été transférée dans un autre récipient. Tout en poursuivant l'agitation de la bouillie, l'alun a été ajouté. Suffisamment de bicarbonate de sodium (approximativement 60 ml d'une solution 1M) a été ajouté pour neutraliser la bouillie (pH = 7 à 7,5). Le latex a été ensuite introduit, et la bouillie a été conservée sous agitation pendant 2 à 3 minutes encore, jusqu'à ce que le bain ait été

clarifié. La bouillie précitée a ensuite été asséchée dans un moule à feuilles manuelles et ensuite séchée dans un four, à une température d'approximativement 93°C à l'aide d'un séchoir à rouleaux.

5 Les exemples 5 à 10 ont été réalisés à l'aide des modes opératoires de l'exemple 4, excepté que l'on a fait varier la concentration en poudre de carbone comme indiqué.

10 Les résistivités superficielles des échantillons ont été mesurées conformément à la méthode ASTM D-257, comme décrit à l'exemple 2.

Les résistivités des papiers carbone préparés selon l'invention sont indiquées ci-dessous dans le Tableau I.

15

Tableau I

Exemple	% de carbone	Résistivité (ohms/carré)
4	3	$1,3 \times 10^{12}$
5	4	$6,2 \times 10^9$
6	5	$9,0 \times 10^5$
20 7	7	$8,9 \times 10^4$
8	10	$3,5 \times 10^3$
9	15	$1,2 \times 10^3$
10	25	$6,5 \times 10^1$

25 Les résultats de cette étude ont démontré l'efficacité de la dispersion et de la fixation des particules de carbone aux fibres ayant des caractéristiques basiques, telles que les fibres de cellulose utilisées. Cette technique permet de diminuer la teneur

30 en carbone nécessaire pour rendre le papier conducteur. Ceci illustre l'utilité de l'invention dans des opérations de décharge électrostatique. Par exemple, des papiers conducteurs à faible teneur en carbone seraient applicables pour combattre le problème de la

35 contamination par la poussière, auquel on est confronté dans l'industrie électronique.

Exemples 11-22

Ces exemples illustrent les propriétés mécaniques de papiers tels que fabriqués avec différentes fibres enrobées de carbone et différents liants. Tous ces papiers ont été fabriqués conformément aux modes opératoires indiqués pour les exemples 4 à 10, à l'exception du fait que l'on a fait varier les liants et/ou fibres comme indiqué. Tous les échantillons avaient une teneur en carbone de 5 %. Les fibres utilisées aux exemples 11 à 16 étaient des fibres pour pâte à papier journal de cellulose. Selon les exemples 17 à 20, on n'a pas utilisé de liant et, de plus, on a utilisé des rapports en poids de pâte kraft secondaire de cellulose (L) à la pâte à papier journal (S), tels qu'ils sont indiqués. Les exemples 21 et 22 contenaient un liant de latex SBR à 5 %. Le Tableau montre les propriétés mécaniques de ces échantillons.

Tableau 2

	<u>Exemple</u>	<u>Calibre en mm</u>		<u>Liant</u>
20	11	1,117	SBR	(5 %)
	12	1,219	SBR	(10 %)
	13	1,193	SBR	(15 %)
	14	1,041	Amidon	(5 %)
	15	0,939	Amidon	(10 %)
25	16	0,889	Amidon	(15 %)
	17	0,965	L/S=4/1	
	18	0,990	L/S=3/2	
	19	1,066	L/S=2/3	
	20	0,965	L/S=1/4	
30	21	0,914	L/S=5/0	(5 %)
	22	0,939	L/S=2,5/2,5	(5 %)

Si l'on compare les propriétés des papiers fabriqués avec différents liants, ceux réalisés avec le latex SBR sont plus flexibles que les papiers fa-

briqués avec des liants d'amidon ou sans liant. La résistance à la traction du papier carbone à liant de SBR est par ailleurs plus faible que les autres. Les papiers carbone à liant d'amidon apparaissent comme étant plus rigides que d'autres papiers, et ils sont également supérieurs en ce qui concerne les résistances à la traction et à l'éclatement. Lorsque la pâte kraft secondaire a été utilisée conjointement avec le papier journal dans le papier carbone, la pâte kraft secondaire non seulement augmente la résistance à la traction du papier, mais également rend le papier plus apte à la flexion avec une résistance supérieure à l'éclatement et à la déchirure.

15 Exemple 23

La formulation et le mode opératoire de l'exemple 4 ont été suivis, à l'exception du fait que l'alun et le bicarbonate de sodium ont été remplacés par 10 cm³ d'une solution aqueuse de polyamine (Kymène) à 5 % (c'est-à-dire une solution mixte de 21 cm³ de NaOH à 3 % pour la neutralisation et de 50 cm³ de Kymène à 5 %, à savoir un polyélectrolyte cationique de la société Hercules Incorporation, et 4,0 parties de noir de carbone ont été utilisées. Après consolidation et séchage de la structure de la feuille manuelle, la résistivité superficielle de la feuille manuelle était de $4,6 \times 10^6$ ohms/carré.

Exemples 24 à 31

30 Ces exemples illustrent la préparation de matières composites constituées de fibres enrobées de carbone réalisées conformément à la présente invention, et de résines de polyéthylène (qui sont neutres).

35 Pour fabriquer la matière composite de l'exemple 24, des fibres enrobées de carbone ont été réali-

sées à l'aide de la formulation suivante :

	Noir de carbone Conductex 975 (24 nm)	10,2 parties
	Amidon (National Starch Co.)	4,08 parties
5	Pâte à papier journal	26,52 parties
	Alun	4,2 parties
	Bicarbonate de sodium (1 molaire)	60 cm ³
	Eau	2200 cm ³ .

10 Le mode opératoire de l'exemple 4 a été suivi, à l'exception du fait que les fibres ainsi préparées ont été séchées sans être comprimées.

15 Pour fabriquer la matière composite à partir des fibres préparées ci-dessus, 10 parties en poids des fibres, sous forme de feuilles lâches, ont été mélangées avec 120 parties en poids de poudre de HDPE (Super Dylan Powder Type SDP-750 de la société Arco Chemical Co.), à l'aide d'un mélangeur Waring, jusqu'à ce que les deux composants aient été bien mélangés (pendant approximativement 45 secondes). Le mélange a ensuite été moulé d'un seul bloc par compression à chaud à 110°C pendant 5 minutes. On a fabriqué les matières composites des exemples 25 à 31 en utilisant sensiblement le même mode opératoire qu'à l'exemple 24, excepté que l'on a fait varier une

25 quantité de fibres enrobées de carbone (présentée sous forme de pourcentage en poids) et, de ce fait, la quantité nette de carbone dans les composites (à nouveau présentée en pourcentage en poids). Dans les

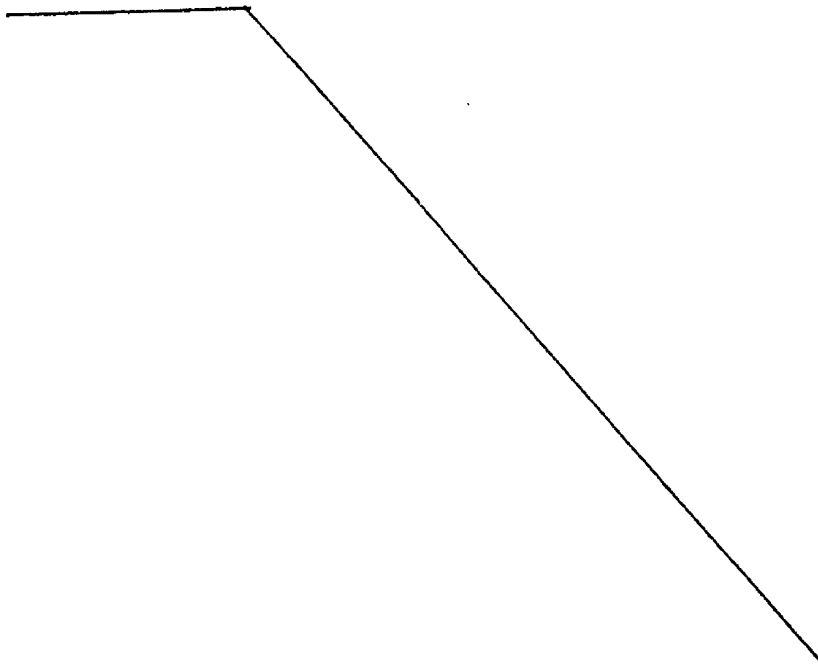
30 exemples 25 à 28, des polyéthylènes haute densité (neutres) ont été utilisés ; dans les exemples 29 à 31, des polyéthylènes basse densité (neutres) ont été employés. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 3.

<u>Exemple</u>	<u>Tableau 3</u>		<u>Résistivité superficielle</u> <u>(ohms/carré)</u>
	<u>% de fibres enrobées</u> <u>de carbone</u>	<u>% net de</u> <u>carbone</u>	
24	7,7	1,9	$1,1 \times 10^6$
25	14,3	3,5	$6,1 \times 10^4$
26	22,0	5,5	$4,0 \times 10^4$
27	31,0	7,7	$1,1 \times 10^4$
28	37,5	9,3	$1,1 \times 10^3$
29	22,0	5,5	$3,5 \times 10^4$
30	31,0	7,7	$4,5 \times 10^3$
31	37,5	9,3	$1,7 \times 10^3$

Exemples 32 à 37

5 Ces exemples illustrent la formation de matières composites à l'aide de diverses fibres organiques. Dans tous ces exemples, le mode opératoire utilisé à l'exemple 24 a été sensiblement suivi, excepté que l'on a fait varier au moins l'un parmi (a) le pourcentage des fibres enrobées de carbone, (b) le pourcentage net de carbone, et (c) le type de fibres utilisées. Dans tous les exemples, on a utilisé du polyéthylène haute densité. Les résistivités superficielles de ces composites sont indiquées dans le Tableau 4. HDPE est le polyéthylène haute densité.

10



<u>Tableau 4</u>			
<u>Exemple</u>	<u>Fibres</u>	<u>Résistivité superficielle ohms/carré</u>	<u>% net de carbone</u>
32	Polyamide (Kevlar®)/HDPE	$7,1 \times 10^7$	1,9
33	Polyamide/HDPE	$4,0 \times 10^4$	3,5
34	Polypropylène/HDPE	10^{12}	1,9
35	Polypropylène/HDPE	10^{12}	3,5
36	Cellulose/HDPE	$1,1 \times 10^6$	1,9
37	Cellulose/HDPE	$6,1 \times 10^4$	3,5
38	Polyester/HDPE	$5,2 \times 10^8$	3,5
			basique
			basique
			neutre
			neutre
			basique
			basique
			basique

Caractère
Acide-Base
de Lewis
des fibres

Exemple 39

Les parties A, B et C données dans cet exemple illustrent encore l'importance de la caractéristique acide-base de l'environnement pour affecter le dépôt des particules de carbone acide sur les fibres organiques basiques.

Partie A

36,0 grammes de matières pour pâte de bois résineux écorée ont été mélangés dans un mélangeur Waring avec 1000 cm³ d'eau à faible vitesse pendant une minute. La bouillie a été transférée dans un autre récipient. 2000 cm³ supplémentaires d'eau ont été ajoutés à la bouillie, alors qu'une agitation continue était appliquée au système, à l'aide d'un mélangeur mécanique rotatif. Environ 2,0 grammes d'alun (sulfate d'aluminium) ont été ajoutés à la bouillie. L'action d'agitation a été poursuivie jusqu'à ce que toute la poudre d'alun se soit complètement dissoute dans la solution aqueuse. Le pH de la bouillie à ce moment est acide. 2,0 grammes de poudre de carbone Conductex 975 (Columbian Chemical Co.) ont été introduits dans le mélange de bouillie en agitation. Après un mélangeage de 30 secondes, 2,0 grammes de latex SBR anionique (styrène/butadiène = 45/55) ont été ajoutés au mélange. L'agitation a été poursuivie jusqu'à ce que le latex ait complètement floculé et que la solution de surnageant soit claire. Après élimination de l'eau par drainage et séchage, les fibres enrobées de carbone ont été transformées en papier, et sa conductivité a été mesurée. Ce papier de fibres enrobées de carbone présentait une résistivité superficielle de $2,0 \times 10^4$ ohms/carré.

Partie B

La même formulation a été utilisée dans cette

expérimentation, excepté qu'après la préparation de la bouillie de pâte de bois, le latex anionique a été ajouté, et la bouillie a été agitée pour empêcher le latex de se déposer et/ou de s'agglomérer sur les fibres. La poudre de carbone a ensuite été ajoutée et l'alun a été ajouté en dernier lieu dans la suite des opérations. Le pH du bain après addition du latex SBR était de 9,3 à 9,6 (c'est-à-dire un environnement basique). Lorsque le carbone a été introduit à ce moment, les particules de latex avaient tendance à entrer en compétition avec les fibres de pâte à papier basiques pour interagir avec les particules de carbone. Un papier a été fabriqué à partir des fibres, de la même manière que les fibres de la partie A. Le papier de fibres enrobées de carbone final présentait une résistivité de $4,6 \times 10^4$ ohms/carré.

Si l'alun n'avait pas été ajouté, les fibres enrobées électriquement conductrices auraient été obtenues après que l'agitation ait été arrêtée et, ou bien on aurait recueilli les fibres de carbone et de latex, ou bien on les aurait laissées se déposer. Dans ce cas, l'alun a assuré une charge complète en carbone et la floculation du latex, et a permis une comparaison plus précise.

Partie C

La même composition et la même succession d'opérations que celle expérimentée en (B) ont été utilisées dans cette expérience, excepté qu'un latex cationique (copolymère d'ester acrylique) a été utilisé à la place du latex anionique SBR. Le pH de la bouillie après addition du latex cationique était de 5,5, comme indiqué à la partie A, et les fibres ont été transformées en papier. La résistivité du papier de fibres enrobées de carbone final était de $1,6 \times 10^4$ ohms/carré.

Cet exemple illustre le fait que, dans un environnement acide, les particules de carbone interagissent mieux avec la surface des fibres de pâte à papier basiques, conduisant à des fibres enrobées de carbone présentant une conductivité supérieure. Lorsque la bouillie est basique (expérience B), l'interaction entre la poudre de carbone acide et les fibres pour pâte à papier basiques est gênée par d'autres éléments basiques de l'environnement, et les fibres enrobées de carbone résultantes sont moins conductrices.

REVENDICATIONS

1. Composition ayant une faible résistivité électrique, caractérisée par le fait qu'elle comporte:

- 5 (a) des fibres présentant
(b) un enrobage de poudre de carbone, et
(c) un liant qui maintient les fibres avec leur enrobage de poudre de carbone,
les matières (a), (b) et (c) étant caractérisées comme suit en activité acide - base de Lewis :

- 10 - les fibres sont basiques,
- la poudre de carbone est acide , et
- le liant est soit neutre, soit acide.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le liant est une résine.

- 15 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la résine est choisie parmi : le poly(chlorure de vinyle), le poly(fluorure de vinyle, le poly(chlorure de vinylidène), le poly-(fluorure de vinylidène), le polyvinylbutyral, le poly-
20 éthylène chloré et le polypropylène chloré.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le liant est un latex polymère acide.

- 25 5. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le liant est un polymère qui comprend un groupe choisi parmi : halogène, ammonium quaternaire, sulfonium quaternaire et phosphonium quaternaire.

- 30 6. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le liant est un polymère en émulsion.

- 35 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le polymère en émulsion est préparé à partir d'une matière polymère choisie parmi les polymères de : styrène butadiène; styrène

butadiène carboxylique ; styrène butadiène acide
acrylique carboxylique ; styrène butadiène vinyl-
pyridine ; méthacrylate de méthyle ester acrylique ;
butadiène acrylonitrile ; chloroprène acrylonitrile ;
5 acétate de vinyle ; chlorure de vinylidène ; vinylidène
acrylonitrile ; ainsi que le polyisoprène et le poly-
isobutylène-isoprène.

8. Composition selon l'une des revendications
1 à 7, caractérisée par le fait que les fibres sont
10 des fibres en une matière choisie parmi : les poly-
amides, les polyesters, les polyacrylates, les poly-
méthacrylates, les polyéthers, les poly(acétates de
vinyle), les polyacrylonitriles, les polycarbonates,
les poly(acétates d'éthyle), les polylactones et l'
15 alcool polyvinylique.

9. Composition selon l'une des revendications
1 à 7, caractérisée par le fait que les fibres sont
des fibres cellulosiques.

10. Composition selon la revendication 1, ayant
20 une faible résistance électrique et caractérisée par
le fait qu'elle comporte :

(a) des fibres présentant
(b) un enrobage de poudre de carbone, et
(c) à la place du liant, une résine, en particu-
25 lier sous forme particulière, qui maintient les fi-
bres avec leur enrobage de poudre de carbone,
les matières (a), (b) et (c) étant caractérisées comme
suit en activité acide - base de Lewis :

- les fibres sont basiques,
30 - la poudre de carbone est acide ; et
- la résine est soit neutre, soit acide.

11. Composition selon la revendication 10,
caractérisée par le fait que la résine est choisie
parmi : le poly(chlorure de vinyle), le poly(fluorure
35 de vinyle), le poly(chlorure de vinylidène), le poly-

(fluorure de vinylidène), le polyvinylbutyral, le polyéthylène chloré et le polypropylène chloré.

5 12. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que les fibres sont des fibres en une matière choisie parmi : les polyamides, les polyester, les polyacrylates, les polyméthacrylates, les polyéthers, les poly(acétates de vinyle), les polyacrylonitriles, les polycarbonates, les poly(acétates d'éthyle), les polylactones et l'alcool
10 polyvinylique.

13. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que les fibres sont des fibres cellulosiques.

15 14. Procédé de préparation d'un mélange de fibres électriquement conducteur, tel que défini à l'une des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait qu'il consiste à :

20 - combiner de l'eau, des fibres basiques, une poudre de carbone acide électriquement conductrice et un liant acide en une bouillie agitée, dans laquelle les fibres basiques viennent à être enrobées par la poudre de carbone acide, formant ainsi un mélange de fibres électriquement conducteur, et dans laquelle
25 le liant acide forme un amas pour maintenir le mélange de fibres électriquement conducteur, devenant ainsi une partie du mélange conducteur à base de fibres ; puis

30 - recueillir le mélange de fibres électriquement conducteur.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que le liant est un latex cationique.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8800532
B0 950

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	FR-A-2 303 356 (I.C.I.) * Revendications 1-14 *	1	H 01 B 1/24
A	DE-A-2 130 039 (HOECHST) * Revendications 1-3 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			H 01 B 1/00
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
07-10-1988		DROUOT M.C.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8800532
BO 950

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 18/10/88
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A- 2303356	01-10-76	NL-A- 7602100	07-09-76
		DE-A- 2608182	09-09-76
		US-A- 4061827	06-12-77
		AU-A- 1145676	01-09-77
		JP-A- 51109321	28-09-76
DE-A- 2130039	28-12-72	NL-A- 7208053	20-12-72
		FR-A- 2142074	26-01-73
		GB-A- 1384016	12-02-74
		BE-A- 785105	19-12-72