

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29.05.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 04.12.92 Bulletin 92/49.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société Anonyme : C2B MAGNETS*
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : Bruand Stéphane, Chevassus Jean-
Michel et Joubert Jean-Claude.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Alliage pour plasto-aimants et procédé d'obtention.

⑤7 - Matériau composite
- L'invention concerne un alliage pour plasto-aimants
comprenant une matrice polymère liée par un agent de
couplage à de la poudre magnétique, caractérisé en ce que
l'agent de couplage comprend une association d'éthylène
et d'au moins l'un des comonomères suivants:
- ester acrylique,
- anhydride maléique.
- Plasto-aimant.

FR 2 677 165 - A1



ALLIAGE POUR PLASTO-AIMANTS ET PROCEDE D'OBTENTION

La présente invention concerne le domaine technique général des matériaux composites et touche, plus particulièrement, le domaine technique des matériaux composites présentant un caractère magnétique.

L'invention vise plus particulièrement un alliage pour plasto-aimants, alliage comportant une matrice polymère, un agent de couplage et une poudre magnétique.

Il est bien connu dans le domaine technique considéré que les performances d'un matériau composite dépendent des propriétés individuelles de chacun des constituants. Ainsi, dans le cas d'un plasto-aimant constitué d'une matrice polymère, du type résine thermoplastique par exemple, dans laquelle est enrobée une poudre magnétique, le plasto-aimant résultant possède des propriétés de résistance mécanique, de tenue en température et magnétiques liées directement à chacun des constituants de base.

Il a cependant été reconnu, dans le cas des plasto-aimants à matrice polymère, que les propriétés finales d'un plasto-aimant dépendaient également, pour une large part, de la qualité de l'interface entre les divers composés du plasto-aimant.

Il a déjà été proposé, dans le brevet **US-A-4 200 547**, d'améliorer la fluidité du mélange résine polyamide-charge magnétique par l'addition d'un additif constitué d'un dérivé nitrile d'acide gras. On améliore ainsi la fluidité du mélange résine polyamide-charge magnétique et on obtient des taux de charge élevés (supérieurs à 60 % en volume) et des taux d'orientation des particules magnétiques importants, au moins égaux à 90 %. Dans ce cas, l'additif utilisé ne peut pas être considéré comme un agent de couplage réalisant une interface entre la poudre magnétique et la résine polyamide, puisqu'il ne constitue pas un lien physique résistant, mais modifie simplement la surface des particules magnétiques.

De la même manière, il a déjà été proposé dans le brevet **JP-A-75 139 018**, de mélanger une résine thermoplastique avec une charge magnétique à base de ferrite en présence d'un composé

organique polaire susceptible d'interaction. Le composé polaire organique est considéré comme apportant une amélioration de la fluidité du mélange résine-charge magnétique et présente les mêmes inconvénients qu'évoqués précédemment et ne peut pas être
05 considéré comme constituant un lien physique résistant entre les composants du plasto-aimant.

Les agents de couplage proprement dits constituent des liens physiques résistants entre la charge et le polymère et il est déjà connu d'utiliser, en tant qu'agent de couplage, des
10 composés du type silane, titanate ou zircoaluminate pour la réalisation de matériaux composites, en général. Ainsi, les organosilanes de formule $R_n Si X_{(4-n)}$ permettent d'améliorer l'interface entre la poudre magnétique et le polymère, grâce au groupement organofonctionnel R qui peut être un groupement vinyl
15 chloro, amino, mercapto ou époxy, selon la nature de la matrice polymère. Ces agents de couplage sont couramment utilisés dans le cas de matériaux composites renforcés de fibres de verre, mais présentent moins d'intérêt pour la réalisation de matériaux composites chargés avec un produit de type poudreux. En effet, il
20 s'avère que la mise en oeuvre d'agents de couplage du type silane est alors délicate et coûteuse, puisqu'il est alors nécessaire d'éviter la formation d'agglomérats dus à la polycondensation du silane et d'avoir recours à des produits annexes du type solvant si l'on veut assurer une bonne incorporation. La technique même
25 d'incorporation nécessite, en outre, des équipements spécifiques de pulvérisation de réglage, d'entretien, dont le maniement est délicat. En définitive, l'utilisation de ce type d'agent de couplage pour la réalisation de plasto-aimants n'est pas conseillée.

30 On connaît, par ailleurs, déjà l'existence de terpolymères statistiques d'éthylène-ester acrylique-anhydride maléique, plus communément appelés Lotaders et fabriqués par la Société **ATOCHEM**. Les Lotaders possèdent de nombreuses propriétés et sont notamment connus pour leur bonne adhérence sur de nombreux
35 supports, tels que le verre, l'acier, le papier aluminium et

certain polymères de type polyéthylène par exemple. Les Lotaders sont par exemple déjà utilisés sous forme de film termo-adhésif pour lier par lamination du textile, du métal ou du papier. Il ont également déjà été utilisés dans des procédés de coextrusion comme

05 liant d'accrochage entre plusieurs couches pour la fabrication de complexes coextrudés dans le domaine de l'emballage alimentaire, de cosmétiques et de l'emballage industriel. On rapporte également d'autres applications dans le domaine de l'extrusion-couchage et

10 dans l'incorporation avec certains polymères grâce à leur faible cristallinité et à leurs bonnes fonctions réactives liées au groupe fortement polaire qu'est l'anhydride maléique. Il n'a cependant jamais été rapporté l'utilisation de terpolymères Lotaders pour la réalisation de matériaux composites destinés à présenter un

15 caractère magnétique. Il doit, par ailleurs, être précisé qu'il existe une gamme variée de terpolymères Lotaders incluant des proportions également variées de chacun de ces comonomères de base, ainsi que plusieurs dérivés possibles d'ester acrylique. Ceci conduit à l'existence d'un très grand nombre de terpolymères Lotaders aux compositions, indices de fluidité, applications,

20 propriétés extrêmement diverses et variées.

L'objet de l'invention vise en conséquence à fournir un nouvel alliage pour plasto-aimants, ne présentant pas les inconvénients des plasto-aimants obtenus à partir d'agents de couplage classiques et présentant des propriétés magnétiques

25 améliorées pour un coût moindre.

Un autre objet de l'invention vise à fournir un alliage pour plasto-aimants présentant des taux de charge en poudre magnétique élevés, au moins égaux à 90 % en masse, ainsi qu'une bonne dispersion de la charge magnétique dans l'alliage.

30 Un objet supplémentaire de l'invention vise à fournir un alliage pour plasto-aimants présentant des propriétés de résistance mécanique et de tenue aux chocs améliorées.

L'invention vise également à fournir un plasto-aimant réalisé à partir d'un alliage conforme à l'invention et concerne

35 également un procédé d'obtention d'un alliage conforme à

L'invention qui soit particulièrement économique et de mise en oeuvre également particulièrement simplifiée.

Les objets assignés à l'invention sont atteints à l'aide d'un alliage pour plasto-aimants comprenant une matrice polymère
05 liée par un agent de couplage à de la poudre magnétique, caractérisé en ce que l'agent de couplage comprend une association d'éthylène et au moins l'un des comonomères suivants :

- ester acrylique,
- anhydride maléique.

10 Les objets assignés à l'invention sont également atteints grâce à une méthode d'obtention d'un alliage, caractérisée en ce qu'elle consiste à mettre en contact l'agent de couplage avec la poudre magnétique et la matrice polymère, lors de l'opération de compoundage de la matrice et de la poudre
15 magnétique.

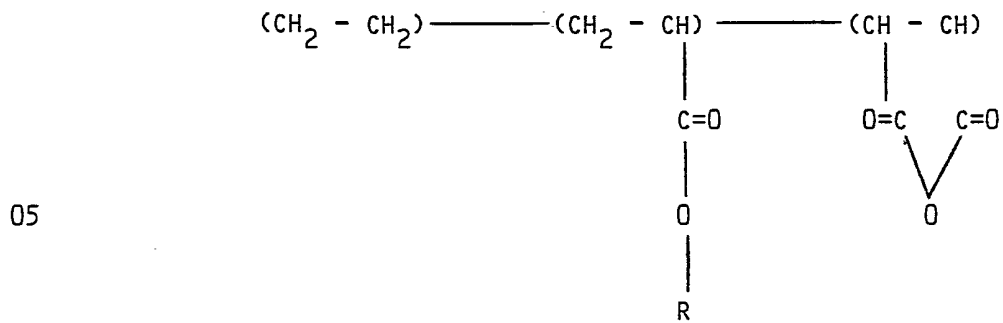
Diverses autres caractéristiques ressortent de la description faite ci-dessous.

Les alliages pour plasto-aimants comprennent de manière classique une matrice polymère, du type thermoplastique ou
20 thermofusible par exemple liée par un agent de couplage à de la poudre ayant des propriétés magnétiques permanentes, telles des poudres à base de ferrite ou de terre rare.

L'invention vise à améliorer la qualité de l'interface entre la poudre magnétique et la résine polymère en utilisant, en
25 tant qu'agent de couplage, une association d'éthylène $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ avec au moins l'un des comonomères suivants :

- ester acrylique,
- anhydride maléique.

Ces comonomères sont associés en terpolymères connus
30 sous le nom de Lotaders, dont la structure chimique de base est la suivante :



dans laquelle R est un radical albyl, du type $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, par exemple.

10 Il a été constaté que l'association d'éthylène et d'au moins un des deux comonomères, tels que l'ester acrylique et l'anhydride maléique, en tant qu'agents de couplage, conduisait à l'obtention d'un alliage dont la poudre magnétique était liée de manière physique au polymère constituant la matrice

15 thermoplastique proprement dite.

Les investigations menées ont permis de préciser les parts respectives de chacun des comonomères qu'il convient de respecter pour obtenir un alliage utilisable, en vue de réaliser un plasto-aimant. Cette part, en fraction de la masse totale de

20 l'agent de couplage est la suivante :

- éthylène	63 à 98 %
- ester acrylique.....	0 à 35 %
- anhydride maléique	0 à 5 %.

Il s'avère donc possible de lier la matrice polymère à

25 la poudre magnétique par l'intermédiaire d'un agent de couplage comprenant une association d'éthylène et d'anhydride maléique, ou bien encore comprenant une association d'éthylène et d'ester acrylique ou bien encore comprenant une association des trois comonomères de base, à savoir de l'éthylène, de l'ester acrylique

30 et de l'anhydride maléique, à condition de respecter les proportions données ci-dessus.

La composition propre des Lotaders, ainsi que les proportions respectives de chacun des comonomères, sont choisies en fonction du type et de la composition propres de la matrice

35 polymère qui peut être, par exemple, à base de polyamide, de

polysulfure de phénylène ou à base de polymère à cristaux liquides. Les matrices polymères utilisées sont celles couramment utilisées pour la réalisation de plasto-aimants et ne seront, en conséquence, pas décrites plus précisément, leurs caractéristiques étant bien connues de l'homme de l'art.

Il a également été observé que le taux d'incorporation des Lotaders, quelle que soit leur composition, devait être incorporé à raison de 5 % à 50 % en masse par rapport à la masse de la matrice polymère. La valeur préférentielle d'incorporation pouvant varier de 20 à 30 % et étant généralement voisine de 25 %.

Dans un exemple de réalisation, on a obtenu un alliage pour plasto-aimants à partir d'une charge magnétique représentant 90 % en masse de l'alliage, la charge magnétique étant constituée de ferrite de strontium. Cette charge magnétique a été enrobée dans une matrice polymère constituée d'un mélange polyamide-Lotader à raison respectivement de 3/4 polyamide 12 (HÜLS) ; 1/4 Lotader P 3200 (ATOCHEM) en masse, les terpolymères représentant donc environ 25 % en masse de la matrice polyamide.

Après injection sous un champ magnétique de 2 Tesla (T), il a été constaté une amélioration des propriétés magnétiques et mécaniques par rapport à un alliage pour plastoaimants classique comportant la même masse de charge magnétique enrobée dans une matrice polyamide 12 pure (PA12).

Le tableau suivant montre, à titre indicatif, les résultats comparatifs obtenus dans un tel cas.

30

35

	Polymère	PA 12	PA 12 + P 3200
05	Induction rémanente Br (Gauss)	2 700	2 800
10	Champ Coercitif Hcj (Oersted)	3 000	3 000
15	Contrainte à la rupture  daN/cm ²	300	250
	Résistance au choc charpy kJ/m ² 28°	5	25

20 Les résultats s'expliquent par une amélioration de la mouillabilité de la charge ferrite conduisant à une bonne dispersion de la charge magnétique et, en conséquence, à des valeurs magnétiques et une résistance aux chocs supérieure.

25 Par ailleurs, l'incorporation des Lotaders s'est faite de manière particulièrement simple, puisqu'il suffit de mettre en contact les Lotaders avec la poudre magnétique et la matrice polymère, lors de l'opération de compoundage, c'est-à-dire lors du mélange de la poudre magnétique et de la matrice plastique. Le mélange des composés ne nécessite l'adjonction d'aucun produit
30 catalyseur supplémentaire, ni aucun appareillage spécifique, ni, de manière générale, aucune précaution particulière.

L'adjonction de Lotaders dans un mélange matrice polymère-charge magnétique, selon l'invention, conduit également à modifier les propriétés physiques de l'alliage et du plasto-aimant
35 obtenu. On constate, en effet, que le module de flexion du

plasto-aimant obtenu a tendance à décroître, mais qu'en revanche la résistance aux chocs a elle tendance à augmenter. Il s'avère ainsi possible, par simple modification des proportions respectives de chacun des comonomères et par variation du taux d'incorporation de l'agent de couplage, d'obtenir un alliage spécifique répondant exactement à l'utilisation souhaitée et correspondant à un compromis entre une certaine valeur du module de flexion et une certaine valeur de la résistance aux chocs. Ainsi, dans le cas de plasto-aimants destinés à être utilisés en tant que capteurs, le module de flexion doit être privilégié, alors que dans le cas de plasto-aimants destinés à être utilisés comme rotors de micromoteurs par exemple, il s'agit au contraire de privilégier le critère de tenue aux chocs.

Il doit également être noté que la proportion des comonomères, ainsi que leur taux d'incorporation dans la matrice polymère, conduit à un matériau composite final, dont l'absorption en eau diminue, ce qui est particulièrement intéressant dans le cas d'une charge magnétique oxydable, comme une poudre NdFe B, par exemple.

L'utilisation de terpolymères statistiques d'éthylène-ester acrylique-anhydride maléique en tant qu'agents de couplage entre une matrice polymère et une poudre magnétique, conduit à l'obtention d'un alliage et de plasto-aimants aux propriétés magnétiques améliorées et à un matériau composite obtenu de manière particulièrement économique. Le taux de charge en poudre magnétique de l'alliage est également important et, dans tous les cas, supérieur à 90 % et la résistance mécanique est fortement améliorée.

L'invention n'est pas limitée aux exemples décrits et représentés, car diverses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDEICATIONS :

- 05 1 - Alliage pour plasto-aimants comprenant une matrice polymère liée par un agent de couplage à de la poudre magnétique caractérisé en ce que l'agent de couplage comprend une association d'éthylène et d'au moins l'un des comonomères suivants :
- ester acrylique,
 - anhydride maléique.
- 10 2 - Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de couplage comprend une association d'ethylène et d'anhydride maléique.
- 3 - Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de couplage comprend une association d'ethylène et d'ester acrylique.
- 15 4 - Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de couplage comprend une association d'ethylène, d'ester acrylique et d'anhydride maléique.
- 5 - Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la part respective de chacun des comonomères, en fraction de la masse totale de l'agent de couplage, est la
- 20 suivante :
- ethylène..... 63 à 98 %
 - ester acrylique..... 0 à 35 %
 - anhydride maléique..... 0 à 5 %.
- 25 6 - Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matrice polymère est choisie parmi les matrices thermoplastiques à base de polyamides, de polysulfure de phénylène ou de polymère à cristaux liquides.
- 30 7 - Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent de couplage est associé à la matrice polymère à raison de 5 % à 50 % en masse par rapport à la masse de la matrice et, de préférence, à raison de 20 à 30 %.
- 8 - Plasto-aimant réalisé à partir d'un alliage conforme à l'une des revendications 1 à 7.
- 35 9 - Méthode d'obtention d'un alliage selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle consiste à mettre

en contact l'agent de couplage avec la poudre magnétique et la matrice polymère, lors de l'opération de compoundage de la matrice et de la poudre magnétique.

05

10

15

20

25

30

35

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9106685
FA 458468

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	GB-A-1 116 861 (BAKELITE XYLONITE LTD.) * revendications 1,3,4; exemple 1 * ---	1,3,5,9
A	EP-A-0 111 331 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO.) * revendications 1-3 * ---	1,6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 186 (E-752)(3534) 2 Mai 1989 & JP-1 011 304 (KANEGAFUCHI) 13 Janvier 1989 * abrégé * ---	1,6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 239 (E-930)(4182) 21 Mai 1990 & JP-2 065 103 (SUMITOMO) 5 Mars 1990 * abrégé * ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 309 (E-547)(2756) 8 Octobre 1987 & JP-62 101 003 (BRIDGESTONE CORP) 11 Mai 1987 * abrégé * -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		H01F
Date d'achèvement de la recherche 30 JANVIER 1992		Examineur DECANNIERE L.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		