(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 537 984**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **83 17518**

(51) Int Cl³ : C 09 C 1/48; H 01 B 1/04.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 3 novembre 1983.

(30) **Priorité** JP, 16 décembre 1982, n° 57-220745.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** BOPI « Brevets » n° 25 du 22 juin 1984.

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *Société dite : DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA.* — JP.

(72) **Inventeur(s) :** Junichi Nakazono, Tatsuro Iida et Akio Nishijima.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** D. A. Casalonga, Josse et Petit.

(54) Noir de carbone électriquement conducteur et composition électriquement conductrice contenant ce noir, et procédé pour la préparation de ce noir.

(57) Ce noir de carbone ayant une excellente conductivité électrique, est obtenu par traitement thermique d'un mélange de noir de carbone avec un polymère et/ou une substance bitumineuse pouvant être essentiellement transformés en carbone à une température qui n'est pas inférieure à 1 000 °C et ayant un pH qui n'est pas inférieur à 9, une surface spécifique de 40 à 70 m^2/g et une adsorption d'iode de 50 à 80 mg/g.

Application de ce noir pour rendre des polymères électriquement conducteurs.

FR 2 537 984 - A1

NOIR DE CARBONE ELECTRIQUEMENT CONDUCTEUR ET COMPOSITION ELECTRIQUEMENT CONDUCTRICE CONTENANT CE NOIR, ET PROCEDE POUR LA PREPARATION DE CE NOIR

La présente invention concerne un noir de carbone approprié pour communiquer une conductivité électrique aux résines synthétiques et/ou aux matières du type caoutchouc (désigné par la suite par noir extrêmement conducteur). La présente invention concerne également une composition électriquement conductrice dans laquelle ce noir de carbone est incorporé à des résines synthétiques et/ou à des matières du type caoutchouc.

Afin de donner une conductivité électrique aux résines synthétiques et/ou aux matières du type caoutchouc, on sait dans la technique leur ajouter du noir de carbone tel que par exemple du noir d'acétylène, du noir de four, du noir de carbone (désigné par la suite par sous-produit noir de carbone) formé comme sous-produit dans la fabrication de gaz de synthèse, etc. En ce qui concerne les propriétés physiques des produits noir de carbone qui sont disponibles dans le commerce, voir le tableau I.

Tableau 1

	Noir d'acéthylène Marque déposée : Denka Black fabriqué par Denki Kagaku	Noir de four spécial marque déposée : XC-72 fabriqué par Cabot Co., Ltd., U.S.A.	Sous-produit noir marque déposée : Ketchen EC fabriqué par Nippon EC Co., Ltd.
pH	7,5	7,4	6,9
Surface spécifique (m^2/g)	75	225	900
Adsorption d'iode	103	315	602

2537984

De plus, le brevet japonais publié n° 54-7516 (1979) décrit un procédé et un appareil pour la préparation du noir de carbone, où des hydrocarbures insaturés aliphatiques et aromatiques sont préchauffés à une température bien supérieure à leur température critique et sont brûlés partiellement à environ 1700°C, obtenant ainsi un noir de carbone comparable au noir d'acétylène en ce qui concerne la conductivité électrique.

Le brevet japonais publié n° 57-162752 révèle une composition électriquement conductrice obtenue en ajoutant des sels métalliques solubles dans un quelconque des solvants à base d'amide, les dérivés de la pyrrolidone et dans l'eau à un solvant intermédiaire de matières polymères résistant à la chaleur ayant un hétérocycle contenant au moins de l'oxygène ou de l'azote, et en traitant par la chaleur la solution résultante à 120-330°C dans l'air ou dans une atmosphère gazeuse, puis à 700-1000°C sous vide ou dans une atmosphère de gaz inerte.

A cause de sa surface spécifique étendue et de son adsorption d'iode élevée, ce noir de carbone donne une composition ayant une bonne conductivité quand on l'ajoute à des résines synthétiques et/ou à des matières du type caoutchouc.

Toutefois, il a été découvert que l'aptitude du noir de carbone à donner la conductivité, à une résine, au caoutchouc, etc., varie fortement. Certains noirs de carbone sont excellents en ce qui concerne cette aptitude, tandis que d'autres sont mauvais. En utilisant du noir de carbone ayant une aptitude à donner une plus grande conductivité, il est possible d'obtenir avec des quantités plus faibles des compositions de résine ou de caoutchouc ayant la conductivité désirée. Par conséquent, le besoin d'avoir un noir de carbone conducteur ayant une aptitude à donner une plus grande conductivité est désiré.

Bien que l'addition de noir de carbone contribue à améliorer la conductivité d'une résine ou d'un caoutchouc,

elle peut avoir une influence défavorable sur les autres propriétés de ces produits : par exemple il peut se produire une diminution de la coulabilité ou des propriétés mécaniques. En plus de l'aptitude à donner la conductivité, on peut désirer fortement avoir d'autres propriétés.

La présente invention a pour objet principal la fourniture d'un noir de carbone qui ne possède pratiquement pas les inconvénients de l'art antérieur, et qui peut être utilisé en quantités plus faibles pour donner une conductivité équivalente à une résine, un caoutchouc, etc., sans provoquer une diminution de leurs autres propriétés, afin d'obtenir ainsi des compositions électriquement conductrices avec des propriétés physiques améliorées.

Selon un aspect de la présente invention, il est fourni un noir de carbone ayant une conductivité électrique excellente, qui est obtenu par traitement thermique d'un mélange de noir de carbone avec un polymère et/ou une substance bitumineuse pouvant être essentiellement transformés en carbone à une température qui n'est pas inférieure à 1000°C, ledit noir de carbone étant caractérisé par le fait qu'il a un pH qui n'est pas inférieur à 9, une surface spécifique de 40 à 70 m^2/g et une adsorption d'iode de 50 à 80 mg/g.

Selon un autre aspect, la présente invention fournit une composition électriquement conductrice dans laquelle à 100 parties en poids de résine synthétique et/ou d'une matière du type caoutchouc sont ajoutées 5 à 100 parties en poids de noir de carbone obtenu par le traitement thermique d'un mélange de noir de carbone avec un polymère et/ou une substance bitumineuse pouvant être transformés essentiellement en carbone à une température qui n'est pas inférieure à 1000°C, ledit noir de carbone ayant un pH qui n'est pas inférieur à 9, une surface spécifique de 40 à 70 m^2/g et une adsorption d'iode de 50 à 80 mg/g.

Selon encore un autre aspect, la présente invention fournit un procédé pour la préparation du noir de carbone

électriquement conducteur qui consiste à ajouter au noir de carbone une substance organique à haut poids moléculaire et/ou une substance bitumineuse ayant des atomes de carbone liés aux molécules puis à traiter par voie thermique le produit obtenu à une température qui n'est pas inférieure à 1000°C.

Les objets mentionnés ci-dessus et d'autres objets et caractéristiques de la présente invention apparaîtront au fur et à mesure de la description détaillée en se référant aux dessins ci-joints, sur lesquels :

- *la figure 1* est un graphique montrant la relation entre l'indice d'écoulement à l'état fondu et la résistivité transversale du noir de carbone de la présente invention et des produits disponibles dans le commerce ;
- *les figures 2-1 à 2-3* incluses sont des photographies montrant les images de diffraction des rayons X de produits disponibles dans le commerce (noir d'acétylène, "Vulcan XC-72" et "Ketchen EC" (marques déposées)) ; et
- *la figure 2-4* est une photographie montrant l'image de diffraction des rayons X du noir de carbone de la présente invention.

Le noir de carbone électriquement conducteur de la présente invention est obtenu par craquage thermique d'un mélange de noir de carbone avec le polymère spécifique et/ou la substance bitumineuse à une température qui n'est pas inférieure à 1000°C. Donc un mélange du noir de carbone de départ avec le polymère et/ou la substance bitumineuse pouvant être essentiellement transformés en carbone à une température de 1000°C (désignée par la suite par "substance source de carbone") est traité par voie thermique à des températures élevées.

Les substances source de carbone utilisées dans la présente invention peuvent comprendre des résines de chlorure de vinyle, des résines d'acrylonitrile, des résines de styrène, des résines de polyéthylène, des résines d'acétate de polyvinyle, des résines de copolymère éthylène/acétate

de vinyle, des latex de copolymères à base de styrène et de butadiène, du caoutchouc naturel, du goudron, de la poix, de l'asphalte et produits analogues.

Tout type disponible de noir de carbone peut être utilisé comme noir de carbone de départ, mais la préférence est donnée au noir d'acétylène susmentionné et au sous-produit noir de carbone, chacun ayant une certaine aptitude à donner la conductivité. La proportion de la substance source de carbone par rapport au noir de carbone de départ peut être telle que le noir de carbone conducteur contienne 1 à 30 % en poids de carbone formé par le craquage thermique de la substance source de carbone après le traitement thermique. Il en est ainsi parce qu'on obtient une conductivité insuffisante avec des quantités inférieures à 1 % en poids tandis qu'il se forme des particules plus grossières avec des quantités dépassant 30 % en poids.

Comme mentionné ci-dessus, la conductivité électrique du noir de carbone de départ est améliorée par le traitement thermique d'un mélange de noir de carbone de départ avec la substance source de carbone à une température suffisante pour que se produise la carbonisation de la substance source de carbone. La température appliquée à cette fin doit être de préférence comprise entre 1000°C et 2000°C, mais la limite supérieure de 2000°C n'est pas critique. A une température inférieure à 1000°C, on n'améliore pas suffisamment l'aptitude à donner la conductivité. Particulièrement, quand le noir de carbone de départ utilisé est un carbone sous-produit tendant à se transformer en graphite facilement, une température de 1000°C à 1600°C est de préférence appliquée car à une température supérieure à 1600°C, la graphitisation a lieu facilement de sorte qu'il se produit une perte de l'aptitude à donner la conductivité.

Afin de réaliser une dispersion suffisante de la substance source de carbone dans le noir de carbone, on peut la granuler au préalable avec un granulateur approprié en utilisant l'eau ou un solvant comme milieu, et en mélan-

geant le tout pour le traitement thermique ultérieur.

L'atmosphère dans laquelle le traitement thermique est effectué n'est pas critique mais la préférence est donnée à une atmosphère non-oxydante, telle que azote, hydrogène, argon, hélium, etc.

Un procédé préféré pour la préparation de noir de carbone électriquement conducteur comprend la granulation du noir de carbone de départ et de la substance source de carbone, le mélangeage du produit ainsi granulé et le traitement thermique du mélange ainsi obtenu à une température de 1000 à 2000°C, de préférence de 1000 à 1600°C dans une atmosphère non-oxydante.

Le noir de carbone conducteur obtenu selon la présente invention a une valeur minimum de pH de 9, une surface spécifique de 40 à 70 m^2/g et une adsorption d'iode de 50 à 80 mg/g. Quand le pH, la surface spécifique et l'adsorption d'iode sont respectivement inférieurs à 9, 40 m^2/g et 50 mg/g, le noir de carbone a une faible aptitude à donner la conductivité. Quand la surface spécifique et l'adsorption d'iode dépassent respectivement 70 m^2/g et 80 mg/g, par ailleurs, le noir de carbone est excellent en ce qui concerne son aptitude à donner la conductivité, mais donne une coulabilité insuffisante quand il est ajouté à la résine synthétique et/ou à la matière du type caoutchouc.

Dans la présente invention il est important que pour réaliser des effets davantage satisfaisants, la substance source de carbone soit carbonisée en phase gazeuse quand elle subit le processus du craquage thermique.

Il est également préférable d'empêcher la substance source de carbone de se disséminer et d'être ainsi perdue en la portant rapidement à la température à laquelle le traitement thermique doit être effectué.

La présente invention fournit également une composition électriquement conductrice dans laquelle le noir de carbone extrêmement conducteur est incorporé à la résine synthétique et/ou à une matière du type caoutchouc. Les

exemples concrets de la résine synthétique et/ou de la matière du type caoutchouc (désignées par la suite par polymère de base) sont (1) les résines thermoplastiques telles que résine de polyéthylène, copolymère éthylène/acétate de vinyle, polypropylène, styrène, chlorure de vinyle, acétate de vinyle, résine méthacrylique, résine de copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène, oxyde de polyphénylène (résine PPO), PPO modifiée, polycarbonate, polyacétal et résine de polyamide ; (2) résine thermo-durcissable telle que résine de phénol, de mélamine, d'urée, alkyde, époxy et de polyesters insaturés, et (3) matières du type caoutchouc telles que caoutchouc naturel ainsi que caoutchouc de chloroprène, copolymère styrène-butadiène, copolymère butadiène-acrylonitrile, copolymère à base d'éthylène et de propylène, copolymère séquencé styrène-butadiène, uréthane et silicone. Dans la présente invention 5 à 100 parties en poids du noir de carbone extrêmement conducteur sont ajoutées à 100 parties en poids du polymère de base. Quand la quantité de noir de carbone extrêmement conducteur est inférieure à 5 parties en poids, il est impossible d'augmenter suffisamment la conductivité de la composition. Par ailleurs, la coulabilité de la composition devient mauvaise quand le noir de carbone est ajouté à raison de plus de 100 parties en poids.

Pour préparer la composition de la présente invention, on utilise, en plus du polymère de base et du noir de carbone extrêmement conducteur, divers additifs connus tels que plastifiants, auxiliaires donnant la conductivité tels que paillettes d'aluminium, fibres de bronze, fibres d'acier inoxydable et fibres de carbone, charges, agents renforçants, antioxydants, stabilisants à la chaleur, lubrifiants, retardateurs de flamme, agents réticulants, auxiliaires de réticulation et produits anti-UV, si nécessaire. Ces matières peuvent être mélangées ensemble au moyen d'un appareil approprié tel que mélangeur du type granulateur, mélangeur du type en V, mélanger "Henschel" ou malaxeur "Banbury", ou un

dispositif de malaxage ou de malaxage/mélangeage du type en continu avec un rotor monté à l'intérieur. La composition de la présente invention peut être mise en œuvre telle qu'elle ou après avoir été transformée en gel par fusion suivie d'une granulation, en utilisant des machines de traitement telles que extrudeuse directe, presse à mouler par injection, presse à mouler par compression, machine de moulage à rouleaux, machine de moulage par rotation ou machines analogues.

Quand le noir de carbone obtenu de cette façon est ajouté à un copolymère éthylène/acétate de vinyle contenant 15 % d'acétate de vinyle, qui a un indice d'écoulement à l'état fondu de 35 g/10 minutes (mesuré à 200°C sous une charge de 5 kg selon la norme JIS K 7210), une conductivité électrique élevée en termes de résistivité transversale de 1,7 à 10 ohm.cm est obtenue dans un domaine d'indice d'écoulement à l'état fondu de 1,1 à 10 g/10 minutes.

En général, l'addition de noir de carbone électriquement conducteur en quantités plus grandes entraîne la réalisation d'une conductivité électrique élevée mais influe défavorablement sur la coulabilité et rend la mise en œuvre non praticable. Au contraire, le noir de carbone selon la présente invention donne naissance à une conductivité électrique élevée dans une plage de l'indice d'écoulement à l'état fondu compris entre 0,1 et 10 g/10 minutes, plage dans laquelle la mise en œuvre est facile. Cette conductivité électrique élevée n'est pas obtenue du tout avec le noir de carbone conducteur classique. Par exemple, même avec le noir "Ketchen EC" (marque déposée par la Nippon EC Co., Ltd) qui donne la conductivité la plus élevée parmi les autres noirs de carbone dans la plage d'indice d'écoulement à l'état fondu de 0,1 à 10 g/10 minutes, la résistivité transversale obtenue est de l'ordre de 4-50 ohm.cm qui est bien supérieure à celle obtenue avec le noir de carbone conforme à la présente invention. (Voir figure 1).

La Demanderesse a découvert que le noir de carbone

selon la présente invention peut fournir une composition ayant une conductivité électrique élevée sans amener une diminution de l'aptitude à la mise en œuvre.

La présente invention fournit encore une composition comprenant 5 à 100 parties en poids du noir de carbone à conductivité électrique élevée et 1 à 100 parties en poids de fibres de carbone pour 100 parties en poids du polymère de base, ladite composition ayant une conductivité électrique élevée qui en termes de résistivité transversale est de 10^{-1} ohm.cm.

Le noir de carbone à conductivité électrique élevée obtenu selon la présente invention est ajouté à 100 parties en poids du polymère de base à raison de 5 à 100 parties en poids de préférence de 15 à 100 parties en poids. En une quantité inférieure à 5 parties en poids, la composition résultante a une faible conductivité, tandis qu'avec une quantité dépassant 100 parties en poids on ne peut pas effectuer un malaxage homogène de sorte que l'aptitude à la mise en œuvre diminue bien que certaines améliorations de la conductivité soient réalisées.

Selon la présente invention il suffit d'utiliser des fibres de carbone disponibles dans le commerce. Par exemple, sur le marché on trouve des fibres de carbone obtenues en formant une matière fibreuse à partir de polyacrylonitrile (PAN) ou de poix et en rendant la matière infusible puis en la calcinant ou en développant une phase gazeuse de gaz d'hydrocarbures thermiquement craqués. Ces fibres peuvent être utilisées seules ou en combinaison.

Les fibres de carbone sont ajoutées à 100 parties en poids du polymère de base à raison de 1 à 100 parties en poids, de préférence de 5 à 40 parties en poids. Avec une quantité inférieure à une partie en poids, des difficultés surgissent pour améliorer la résistance mécanique de la composition résultante, tandis qu'avec des quantités dépassant 100 parties en poids, il y a une diminution de la coulabilité.

La microstructure du noir de carbone obtenue par le procédé mentionné ci-dessus peut être analysée par diffraction des rayons X. Quand le faisceau de rayons X tombe sur le noir de carbone, la longueur interlaminaire et la hauteur moyenne de chevauchement dans la direction de l'axe sont exprimées par l'analyse de la réflexion (002), et le diamètre planaire moyen dans la direction de l'axe ab est obtenu par l'analyse des bandes (100) et (110). L'image de diffraction des rayons X obtenue donne une image nette de la structure interne du noir de carbone.

Les images de diffraction des rayons X des noirs conducteurs classiques "Vulcan C-72" et "Ketchen EC" sont montrées sur les photographies 2, 3 données sur les figures 2-1 à 2-3. Comme on peut le voir d'après ces photographies, les anneaux de diffraction sont obscurs, ce qui signifie que la croissance des cristaux est insuffisante.

L'image de diffraction des rayons X du noir d'acétylène est montrée sur la photographie 1 d'après laquelle on peut voir que l'anneau de diffraction est clair, ce qui signifie que la croissance des cristaux est suffisante.

La photographie 4 sur la figure 2-4 montre l'image de diffraction des rayons X du noir de carbone de la présente invention qui a une excellente conductivité électrique, image d'après laquelle on voit que l'anneau de diffraction est clair, ce qui signifie que les cristaux se sont développés à un degré suffisant.

On s'attend à ce que la composition de la présente invention soit utilisée pour des feuilles anti-statiques, des courroies de mise à la terre pour éliminer l'électricité statique, des antennes de communication, des structures pour faire écran aux ondes électromagnétiques, des câbles coaxiaux, des films, des générateurs de chaleur plats, des milieux d'enregistrement magnétiques, des formes électriquement conductrices, des rubans vidéo, des peintures et des compositions de revêtement électriquement conductrices.

La présente invention est illustrée par les exem-

ples descriptifs et non limitatifs ci-après.

Exemple 1 et exemples comparatifs 1 à 3 :

préparation du noir de carbone

30 parties en poids de résine de chlorure de vinyle ("Denka Vinyl SS-110S", marque déposée, fabriquée par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd) 100 parties en poids de noir d'acétylène ("Acétylène Black Powder", marque déposée, fabriqué par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd) et 180 parties en poids d'eau sont granulées avec un mélangeur/granulateur puis séchées. Le mélange sec est envoyé dans un four qui est maintenu à une température de 1300°C et rempli d'azote, et il est calciné pendant 1 heure pour obtenir 109 parties en poids de noir de carbone. Les propriétés physiques du noir de carbone sont indiquées dans le tableau 2.

Préparation de la composition électriquement conductrice .

30 parties en poids du noir de carbone extrêmement conducteur obtenu par le procédé précédent, et 100 parties en poids de la résine de copolymère éthylène-acétate de vinyle "NUC-3145", marque déposée, fabriquée par Nippon Yuika Co., Ltd, sont chargées dans un Laboplastograph R-60, marque déposée, fabriqué par Toyo Seisakusho Co., Ltd qui a une capacité de 60 ml, et sont malaxées et mélangées ensemble avec une vitesse de rotation des pales de 60 tours/minute, à une température de 120°C pendant 10 minutes.

Dans les exemples comparatifs on répète le procédé de l'exemple 1, sauf qu'on utilise les produits noirs de carbone du commerce mentionnés dans le tableau 1 à la place du noir de carbone de la présente invention.

Les propriétés physiques des produits résultants sont indiqués dans le tableau 2.

Exemple 2 :

on répète le procédé de l'exemple 1, sauf qu'on utilise 30 parties en poids d'émulsion d'acétate de polyvinyle ("CH-1000", marque déposée, fabriquée par Konishi Gisuke Shoten Co., Ltd) à la place de la résine de chlorure de vinyle, ce qui donne 105 parties en poids de noir de carbone.

En utilisant ce noir de carbone, on répète le procédé de l'exemple 1 pour préparer une composition électriquement conductrice.

Les propriétés physiques des produits ainsi obtenus sont indiquées dans le tableau 2.

Tableau 2

		Exemple		Exemple comparatif		
		1	2	1 Denka black	2 Vulkan XC-72	3 Ketchen EC
Propriétés physiques du noir de carbone	pH	9,6	9,2	7,5	7,4	6,9
	Surface spécifique (m^2/g)	53	54	75	225	900
	Adsorption d'iode (mg/g)	65	66	103	315	602
Propriétés physiques de la composition	Résistivité transversale ($\Omega \cdot cm$)	8,1	9,0	70	15	1,5
	Indice d'écoulement à l'état fondu (g/10 min.)	7,9	7,5	5,0	6,4	Pas d'écoulement

2537984

Exemple 3 - émulsion PAN :

on répète le procédé de l'exemple 1, sauf qu'à la place de la résine de chlorure de vinyle on utilise 25 parties en poids, calculées en produits solides, d'une émulsion de polyacrylonitrile (PAN) (ayant une teneur en matière solide de 50 % et préparée par polymérisation en émulsion de l'acrylonitrile). Comme résultat, on obtient 106,8 parties en poids de noir de carbone à partir desquelles on prépare une composition électriquement conductrice de la façon décrite dans l'exemple 1.

Exemple 4 - émulsion d'asphalte :

on répète le procédé de l'exemple 1, sauf qu'à la place de la résine de chlorure de vinyle on utilise 25 parties en poids, calculées en produits solides, d'une émulsion d'asphalte (ayant une teneur en produits solides de 47 %, et vendue sous la marque déposée de "PK-4" par Toa Doro Co., Ltd) ce qui donne 105,2 parties en poids de noir de carbone. A partir de ce noir de carbone on prépare une composition électriquement conductrice de la même façon que décrit dans l'exemple 1.

Les propriétés physiques du noir de carbone et des compositions obtenues dans les exemples 3 et 4 sont les suivantes :

		Exemple 3	Exemple 4
Propriétés physiques du noir de carbone	pH	10,1	7,6
	Surface spécifique (m^2/g)	60	50
	Adsorption d'iode (mg/g)	70	55
Propriétés physiques de la composition	Résistivité transversale ($\Omega \cdot cm$)	9,0	6,5
	Indice d'écoulement à l'état fondu (g/10 min.)	5,0	6,5

Exemple 5 et exemples comparatifs 4 à 6 :

on répète le procédé de l'exemple 1, sauf qu'on utilise 100 parties en poids de résine de polypropylène ("BJHH-B", marque déposée, de Mitsui Toatsu Co., Ltd) à la place de la résine de copolymère éthylène/acétate de vinyle.

Dans les exemples comparatifs, on répète le procédé de l'exemple 1, sauf qu'on utilise le noir de carbone du commerce mentionné dans le tableau 1 dans les proportions spécifiées dans le tableau 3.

Les propriétés physiques des produits obtenus sont indiquées dans le tableau 3.

Tableau 3

		Exemple 3	Exemple comparatif		
			4 Denka Black	5 Vulcan XC-72	6 Ketchen EC
Proportion de noir de carbone (Parties en poids)		30	30	30	15
Propriétés physiques des compositions	Résistivité transversale (Ω·cm)	6,6	17,1	9,0	5,3
	Indice d'écoulement à l'état fondu (g/10 min.)	2,6	2,6	0,7	0,8
	Dureté Rockwell	47,0	49,8	51,6	56,4
	Résistance au choc Izod (daN·cm/cm)	7,7	5,4	3,6	1,1
	Point de ramolissement Vicat (°C)	156,3	156,6	155,3	156,3
	Résistance à la rupture (daN/mm^2)	2,85	3,12	3,28	3,61
	Allongement (%)	9,6	8,3	8,0	4,9

2537934

Exemple 6 et exemples comparatifs 7 à 9 :

le noir de carbone obtenu dans l'exemple 1 est malaxé avec une résine à base de styrène dans des proportions spécifiées dans le tableau 4, avec 0,5 parties en poids de 2,6-dibutyl-4-méthylphénol (BHT) et 0,5 partie en poids de tri(nonylphényl) phosphite (TNP), chacun servant d'antioxydant, et 1 partie en poids de stéarate de zinc servant de lubrifiant. Les propriétés physiques des compositions obtenues sont indiquées dans le tableau 4.

Dans le tableau 4, les résines de styrène A et B, toutes les deux fabriquées par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd, coule extrêmement bien, la résine de styrène résistant au choc ("HIS-3", marque déposée) et un polymère séquencé de styrène/butadiène (STR-1602 marque déposée) sont mentionnés respectivement.

A titre de comparaison, le noir de carbone indiqué dans le tableau 1 est malaxé de la même façon et dans les proportion mentionnées dans le tableau 4.

Tableau 4

			Exemple 4	Exemple comparatif		
			Noir de carbone de l'invention	Noir de carbone	Vulcan XC-72	Ketchen EC
Composition (parties en poids)	Résine à base de styrène	A	85	85	85	85
		B	15	15	15	15
	Noir de carbone		30	30	30	15
Propriétés physiques des compositions	Résistivité transversale (Ω·cm)		14,4	33,4	27,4	12,4
	Indice d'écoulement à l'état fondu (g/10 min)		1,7	0,35	0,37	0,12
	Dureté Rockwell (échelle R)		95	99	99	107
	Résistance au choc Izod (daN.cm/cm)		3,9	3,5	3,4	1,1
	Résistance à la rupture (daN/mm²)		2,27	2,48	2,47	2,79
	Allongement (%)		4,2	2,8	2,8	1,0

2537984

Exemple 7 et exemples comparatifs 10 et 11 :

le noir de carbone obtenu dans l'exemple 1 est ajouté à du caoutchouc de chloroprène et malaxé avec celui-ci dans les proportions mentionnées dans le tableau 5. Les propriétés physiques des compositions ainsi obtenues sont indiquées dans le tableau 5. A titre de comparaison du "Denka Black" et du "Ketchen EC" montrés dans le tableau 1 sont ajoutés et malaxés dans les proportions spécifiées dans le tableau 5.

Tableau 5

		Exemple 5	Exemple comparatif	
		Noir de carbone de l'invention	10 Denka Black	11 Ketchen EC
Proportions des compositions (parties en poids)	Caoutchouc de chloroprène (M-40)	100	100	100
	Acide stéarique	1	1	1
	Nokusera CZ	1	1	1
	MgO	4	4	4
	ZnO	5	5	5
	Sansera	0,5	0,5	0,5
	Noir de carbone	30	30	15
Propriétés physiques	Résistivité transversale (Ω·cm)	25	406	21
	Viscosité Mooney ML 1 + 4 (100°C)	66	70	100
	Résistance à la traction (daN/cm²)	183	209	241
	Allongement (%)	500	470	330
	Dureté (%)	67	70	72
	Allongement permanent par compression (%)	25	27	28
	Module d'élasticité (%)	45	42	37

Dans le tableau 5, les substances suivantes sont utilisées.

(1) caoutchouc de chloroprène : "Denka Chloroprène Rubber M-40", marque déposée, fabriqué par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd ;

(2) Nokusera-CZ : "Nokusera-CZ", marque déposée, fabriqué par Ouchi Shinko Co., Ltd (agent pour la résistance au vieillissement) ;

(3) Sansera : "Sansera-22", marque déposée, fabriqué par Sanshin Kagaku Co., Ltd (promoteur de vulcanization).

Les propriétés physiques du noir de carbone utilisé dans les exemples de la présente invention et les exemples comparatifs et celles des compositions utilisant ce noir sont mesurées de la façon suivante :

A. Propriétés physiques du noir de carbone

(1) pH : norme JIS K-1469

(2) surface spécifique : méthode BET

(3) adsorption d'iode : norme JIS K-6221

B. Propriétés physiques de la composition

(1) résistivité transversale.

Les granulés obtenus sont transformés en plaque mesurant 2 x 70 x 20 mm en utilisant une presse à mouler par injection (presse automatique à mouler par injection du type à vis, type V-15-75 (V-15-75 type Screw Type Automatic Injection Molder) fabriquée par Nippon Seikosho. L'échantillon obtenu est mesuré avec un multimètre numérique ("TR 6856", marque déposée, fabriqué, par Takeda Riken Co.,Ltd) ;

(2) indice d'écoulement à l'état fondu : norme JIS K-7210 ;

(3) dureté Rockwell : norme JIS K-7202 ;

(4) résistance au choc Izod : norme JIS K-7110 ;

(5) point de ramollissement Vicat : norme JIS K-7206 ;

(6) résistance à la rupture et allongement : norme JIS K-7113 ;

(7) résistivité transversale : Japan Rubber Asso-

ciety : norme SRIS 2301-1968 ;

(8) viscosité Mooney : norme JIS K-6300 ;

(9) la résistance à la traction, l'allongement, la dureté, l'allongement permanent par compression et le module d'élasticité sont tous mesurés selon la norme JIS K-6301.

Préparation et mesure des échantillons de noir de carbone malaxés

(1) 100 parties de résine EVA sont malaxées avec une partie d'un agent pour la résistance au vieillissement ("Nokuraku 630F", marque déposée, fabriqué par Ouchi Shinko Kagaku Co., Ltd) et 30 parties du noir de carbone, en utilisant un malaxeur d'essai ("Laboplastograph R-60", marque déposée, fabriqué par Toyo Seiki Seisakusho Co., Ltd) à 120°C pendant 10 minutes avec une vitesse de rotation des pales de 60 tours/minute, pour obtenir ainsi un échantillon.

(2) La résistivité transversale de l'échantillon est mesurée en déterminant la résistance électrique d'une plaque de 2 mm x 20 mm x 70 mm avec un multimètre numérique ("TR-6856", marque déposée, fabriqué par Takeda Riken Co., Ltd), ladite plaque étant obtenue en pressant l'échantillon sous une pression de 100 daN/cm² tout en le chauffant à 145°C.

(3) L'indice d'écoulement à l'état fondu est mesuré selon la norme JIS K-7210 à une température de 190°C sous une charge de 5 kg.

Comme le montre le tableau 6, avec le noir de carbone préparé selon la présente invention, la conductivité de celui-ci peut être améliorée considérablement sans provoquer des changements importants de la coulabilité exprimée en termes d'indice d'écoulement à l'état fondu.

Dans les exemples suivants, les pourcentages et les parties sont indiqués en poids.

Exemple 8 :

comme noir de carbone et comme substance source de carbone, on utilise respectivement le noir d'acétylène (article comprimé à 50 %, fabriqué par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd) et du chlorure de polyvinyle finement divisé ("SUMILIT

EX-A, marque déposée, fabriqué par Sumitomo Kagaku Kogyo Co., Ltd.). 25 g de chlorure de polyvinyle sont mélangés avec 100 g de noir d'acétylène et granulés humides dans un malaxeur "Henschel" (marque déposée) en ajoutant de l'eau). Les particules obtenues sont sous la forme de sphères ayant 1 à 5 mm. Après séchage, les particules sont chargées dans un récipient qui est à son tour placé dans un four électrique, dans lequel passe de l'azote, où elles sont maintenues à 1300°C pendant 1 heure. Ensuite, le récipient est enlevé du four électrique et refroidi tel quel à la température normale. Par ce traitement thermique, on obtient 105 g de noir de carbone à partir des 125 g du mélange de départ.

30 parties du noir de carbone ainsi obtenu sont malaxées avec 100 parties de copolymère éthylène-acétate de vinyle ("NUC-3145" - marque déposée, résine EVA fabriquée par Nippon Yunika Co., Ltd.) pour obtenir un échantillon dont la résistivité transversale et l'indice d'écoulement à l'état fondu (désigné simplement par MFR) sont indiqués dans le tableau 6. A titre de comparaison, le tableau 6 montre également les mesures faites sur un échantillon de noir d'acétylène qui a été traité à 900°C, pas traité du tout et traité à 1300°C pendant 60 minutes d'une façon similaire sans avoir ajouté une substance source de carbone.

Tableau 6

Expérience N°	Noir de carbone	Substance source de carbone		Condition du traitement thermique		Quantité résiduaire de la substance source de carbone (g pour 100 g de noir de carbone)	Mélange broyé de résine EVA - 30 PHR	
		Type	Quantité ajoutée pour 100 g de noir de carbone (g)	Temp. °C	Durée min.		Résistivité transversale	MFR g/10 min.
1	Noir d'acétylène	Chlorure de polyvinyle	25	1300	60	5	7,1	2,6
2	Noir d'acétylène	Chlorure de polyvinyle	25	900	60	5,3	179	2,5
3	Noir d'acétylène	-	-	1300	60	-	53	2,2
4	Noir d'acétylène	-	-	-	-	-	64	2,8

* Exemple comparatif

La préparation et la mesure de l'échantillon malaxé de noir de carbone sont effectuées de la façon suivante :

(1) l'échantillon est préparé en malaxant ensemble 100 parties de résine EVA, 1 partie d'agent pour résistance au vieillissement ("Nokurakku 630F" - marque déposée - fabriqué par Ouchi Shinko Kagaku Co., Ltd.) et 30 parties de noir de carbone, dans un appareil d'essai de broyage ("Laboplastograph R-60" - marque déposée - fabriqué par Toyo Seisakusho Co., Ltd) a une température de 120°C pendant 10 minutes, les vitesses des pales étant de 60 tours/minute.

(2) La résistivité transversale de l'échantillon obtenu est mesurée en pressant celui-ci à une température de 145°C sous une pression de 100 daN/cm² pour obtenir une plaque mesurant 2 x 20 x 70 mm et en déterminant la résistance électrique de cette plaque avec un multimètre numérique (TR-6856 - marque déposée - fabriqué par Takeda Riken Co., Ltd.).

(3) L'indice d'écoulement à l'état fondu est mesuré à une température de 190°C sous une charge de 5 kg selon la norme JIS K-7210.

Avec le noir de carbone préparé selon la présente invention, la résistance électrique de celui-ci peut être considérablement améliorée sans produire de changement important dans la coulabilité représentée par l'indice d'écoulement à l'état fondu comme le montre le tableau 6. Le tableau 7 donne la quantité des échantillons de noir de carbone des expériences N° 1, 3 et 4, qui est nécessaire pour obtenir une résine EVA ayant une résistivité transversale de 10 ohm·cm, et l'indice d'écoulement à l'état fondu de cette résine.

Tableau 7

Expérience N°	Quantité de noir de carbone pour obtenir une résistivité transversale de 10 Ω·cm	MFR de la résine EVA ayant une résistivité transversale de 10 Ω·cm (g/10 min.)
5	25	3,2
6*	44	0,10
7*	46	0,10

* Exemple comparatif

Il résulte des améliorations de l'aptitude du noir de carbone à donner la conductivité, obtenu par le procédé de la présente invention, qu'on peut diminuer considérablement la quantité de noir de carbone nécessaire pour obtenir une résine dans laquelle il est incorporé ayant la même résistivité transversale. Pour cette raison, on peut obtenir une composition de résine ayant une excellente coulabilité et par conséquent une bonne aptitude à la mise en œuvre.

Exemple 9 :

on répète le procédé de l'exemple 8 sauf qu'on utilise comme noir de carbone du "Ketchen EC" (fabriqué par Nippon EC Co., Ltd) - du sous-produit carboné modifié et du "Vulcan XC-72" (fabriqué par Cabot Co., Ltd., USA) (noir de carbone de four conducteur spécial). Le noir de carbone ainsi obtenu est malaxé avec la résine EVA pour obtenir des échantillons, dont la résistivité transversale et l'indice d'écoulement à l'état fondu sont indiqués dans le tableau 8.

Tableau 8

Expérience N°	Noir de carbone	Substance source de carbone		Condition du traitement thermique		Quantité résiduaire de la substance source de carbone (g pour 100 g de noir de carbone	Résine EVA		
		Type	Quantité (g) ajoutée pour 100 g de noir de carbone	Temp. °C	Durée min.		Quantité de noir de carbone en PHR	Résistivité transversale	MFR g/10 min.
8	Ketchen EC	Chlorure de vinyle	25	1300	60	5,1	10	8,7	8,0
9*	Ketchen EC	-	0	-	-	-	10	19,4	10,0
10	Vulcan XC-72	Chlorure de vinyle	25	1300	60	4,9	30	9,1	2,8
11*	Vulcan XC-72	-	0	-	-	-	30	13,4	3,8

* Exemple comparatif.

2537964

Comme le montre le tableau 8, le sous-produit noir de carbone et le noir de four traités selon la présente invention montrent une aptitude à donner la conductivité améliorée sans produire de diminution importante de la coulabilité.

Exemple 10 :

on répète le procédé de l'exemple 8 sauf que le noir d'acétylène utilisé dans l'exemple 8 est utilisé comme noir de carbone, et que la substance source de carbone utilisée est constituée par du polystyrène (QP-2B - marque déposée - fabriqué par Denki Kagaki Kogyo Co., Ltd.), de l'alcool polyvinylique (K-24E - marque déposée - fabriqué par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.), du polyacrylonitrile (préparé à partir de l'acrylonitrile (réactif) par polymérisation en suspension aqueuse) une émulsion de chlorure de polyvinyle ("Zeon 351" - marque déposée de Nippon Zeon Co., Ltd) et une émulsion d'asphalte (PK-4 - marque déposée de Toa Doro Kogyo Co., Ltd). Le noir d'acétylène est mélangé avec l'émulsion de chlorure de polyvinyle et l'émulsion d'asphalte en diluant l'émulsion avec de l'eau en une quantité telle que cette émulsion a la teneur en eau nécessaire pour la granulation, puis on ajoute l'émulsion ainsi diluée au noir d'acétylène, et on granule le tout directement. La quantité d'émulsion ajoutée au noir d'acétylène est déterminée en se basant sur la teneur en produit solide dans l'émulsion. Le traitement thermique est effectué dans les conditions spécifiées dans le tableau 9. Selon l'exemple 8, 30 parties du noir de carbone ainsi obtenu sont malaxés avec 100 parties de résine EVA. Le tableau 9 donne la résistivité transversale et l'indice d'écoulement à l'état fondu des échantillons ainsi préparés.

Tableau 9

Expérience N°	Noir de carbone	Substance source de carbone		Condition du traitement thermique		Quantité résiduaire de la substance source de carbone (g pour 100 g de noir de carbone)	Mélange broyé de résine EVA -30 PHR	
		Type	Quantité en (g) ajoutée pour 100 g de noir de carbone	Temp. °C	Durée min.		Résistivité transversale	MFR g/10 min.
12	Noir d' acétylène	Polystyrène	25	1500	30	12,7	9,8	3,4
13	Noir d' acétylène	Polystyrène	50	1500	30	20,0	9,9	3,4
14	Noir d' acétylène	Alcool polyvinylique	25	1500	30	3,0	15,4	3,6
15	Noir d' acétylène	Alcool polyvinylique	50	1200	30	9,8	9,6	4,7
16	Noir d' acétylène	Polyacrylonitrile	25	1500	30	6,8	18,4	3,9
17	Noir d' acétylène	Emulsion de chlorure de polyvinyle	25	1300	60	5,1	8,8	2,8
18	Noir d' acétylène	Emulsion d'asphalte	25	1300	60	5,2	6,5	3,3

Exemple 11 :

le noir de carbone désigné dans les essais N° 1 et 3* dans l'exemple 8 est malaxé avec une résine de polypropylène (BJHHJ-marque déposée - fabriqué par Mitsui Toatsu Kagaku Co., Ltd) pour obtenir des échantillons dont la résistivité transversale, l'indice d'écoulement à l'état fondu et la résistance au choc Izod sont mesurés.

(1) Les échantillons sont préparés en plaçant les matières de départ dans un malaxeur Banbury ayant une capacité de 5 l et un taux de remplissage de 80 %, puis en malaxant à 50 tours/minute pendant 1 minute, puis à 70 tours/minute pendant 4 minutes. La température est de 200 à 250°C. Les échantillons malaxés sont passés à travers un cylindre maintenus à 164°C et transformés en des feuilles ayant 5 à 7 mm d'épaisseur qui sont à leur tour découpées, broyées et granulées.

(2) L'échantillon pour la mesure de la résistivité transversale est préparé en moulant les granulés avec une presse à mouler par injection (presse à mouler par injection du type V-15-75 fabriquée par Nippon Seikosho Co., Ldt) en plauqes mesurant 2 x 120 x 120 mm, et en les découpant en blocs mesurant 2 x 20 x 70 mm. La mesure est effectuée selon l'exemple 6.

Les échantillons pour la mesure de la résistance au choc Izod sont préparés en moulant les granulés avec une presse à mouler par injection, en découpant et en faisant une entaille en V dans les produits ainsi moulés et en traitant les produits entaillés sous la forme normalisée et aux dimensions mentionnées dans la norme JIS K-7110. La presse à mouler par injection est maintenue à 180-230°C en ce qui concerne sa partie vis et à 80°C en ce qui concerne sa partie moule. La mesure est effectuée selon la norme JIS K-7110.

Tableau 10

Expérience N°	Noir de carbone	Composition de résine PP			Résistance au choc Izod
		Quantité de noir de carbone en PHR	Résistivité transversale	MFR g/10 min.	
19	Noir d' acétylène	30	6,6	2,6	7,7
20*	Noir d' acétylène	30	17,1	2,6	5,4

* Exemple comparatif.

Exemples 12 à 16 et exemples comparatifs 12 à 15.

Un mélange granulé comprenant 30 parties en poids de poudre de résine de chlorure de vinyle (vendue sous la marque déposée de "Denka Vinyl ss-110s" par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd), 100 parties en poids de noir d'acétylène (vendu sous la marque déposée de "Acétylène Black Powder" par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd) et 180 parties en poids d'eau est traité à 1300°C pour obtenir du carbone craqué par voie thermique.

Le carbone craqué, le polymère et des fibres de carbone sont malaxés ensemble dans les proportions spécifiées dans le tableau 11. Plus spécifiquement, pour 100 parties en poids du polymère, on ajoute 0,5 parties en poids de 2,6-dibutyl-4-méthylphénol (BHT) et 0,5 partie en poids de tri (nonylphényl)phosphite, chacun servant d'antioxydant, et une partie en poids de stéarate de zinc servant de lubrifiant. Le mélange résultant est malaxé pendant 8 minutes dans un malaxeur Bonbury maintenu à 150°C puis on ajoute le carbone craqué et on malaxe pendant 2 minutes. La composition ainsi obtenue est transformée en feuilles sur un cylindre de 8 pouces (environ 20,32 cm) feuille qui est à son tour broyée pour mesurer l'indice d'écoulement à l'état fondu et sa résistivité transversale. Les résultats sont indiqués dans le tableau 11.

Note 1 :

(1) Polystyrène : "Denka Polystyrène HIS-3" - marque déposée - fabriqué par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd. (type résistant au choc, extrêmement coulable).

(2) ABS : "Denka ABSOF" - marque déposée - fabriqué par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd. (type extrêmement coulable)

(3) Polymère séquencé SB : copolymère séquencé styrène-butadiène vendu sous la marque déposée de "Denka STR 1602" par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.

(4) Sous-produit carboné : "Ketchen EC" - marque déposée - fabriqué par Nippon EC Co., Ltd.

(5) Fibres de carbone :

à base de PAN : fibres coupées de 3 mm de long, vendues sous

la marque déposée de "Treka T-008A-003" par Toray Co., Ltd. A base de poix : fibres coupées graphitées de 3 mm de long, vendues sous la marque déposée de "Treka C-203S" par Kureha Kagaku Kogyo Co., Ltd.

Note 2 :

La marque X indique que le malaxage est impossible.

Note 3 :

L'indice d'écoulement à l'état fondu et la résistivité transversale sont mesurées selon les procédés suivants :

(1) Indice d'écoulement à l'état fondu : mesuré à une température de 200°C sous une charge de 5 kg selon la norme JIS K-7210.

(2) Résistance transversale : on presse une feuille à 180°C sous une pression de 100 daN/cm² pour avoir une plaque mesurant 2 x 20 x 70 mm qui est ensuite soumise à la mesure avec un multimètre numérique ("TR 6856" - marque déposée - fabriqué par Takeda Riken Co., Ltd.).

Tableau 11

			Exemple					Exemple comparatif			
			12	13	14	15	16	12	13	14	15
Proportion de la matière de départ	Polymère	Polystyrène	75	75	75	75		75	75	75	
		ABS					75				75
		Polymère séquencé SB	25	25	25	25	25	25	25	25	
	Noir de carbone	Carbone craqué par voie thermique	17,5	30	37,7	33,3	21			55	
		Sous-produit carboné						15	10		15
	Fibres de carbone	Base PAN	7,5	13,9	16,1		9	5	5		9
		Base poix				33,5					
Propriétés des compositions		Résistivité transversale (Ω·cm)	3,1	0,4	0,1	0,2	5	X	X	1,0	X
		Indice d'écoulement à l'état fondu (g/10 min.)	2,6	0,34	0,059	0,091	0,090	ne coule pas			

Exemples 17 à 19 et exemples comparatifs 16 à 18 :

on prépare des compositions électriquement conductrices en malaxant le carbone craqué utilisé dans les exemples 12 à 16 avec les constituants mentionnés dans le tableau 12, dans les proportions qui y sont spécifiées.

Dans les exemples 17 et 18 ainsi que dans les exemples comparatifs 16 à 17, le malaxage est effectué à la température normale avec un malaxeur Banbury, et des feuilles sont formées avec un cylindre. Les feuilles sont soumises à la vulcanisation sous presse à 150°C pendant 25 minutes pour avoir une épaisseur de 1,5 mm. Dans l'exemple 17 et l' exemple comparatif 18, le malaxage est effectué à une température de 120°C avec un malaxeur Banbury et la vulcanisation sous presse est effectuée à 180°C, les autres facteurs étant égaux. Les propriétés physiques des plaques de 2 mm d'épaisseur obtenues sont indiquées dans le tableau 12.

Tableau 12

		Exemple			Exemple comparatif		
		17	18	19	5	6	7
Proportion de la matière de départ (partie en poids)	Caoutchouc de chloroprène	100			100		
	Styrène-butadiène		100			100	
	Copolymère éthylène/acétate de vinyle			100			100
	Acide stéarique	1	1		1	1	
	Agent pour résistance au vieillissement A	1			1		
	Agent pour résistance au vieillissement B		1			1	
	Soufre		1,75			1,75	
	MgO	4			4		
	ZnO	5	3		5	3	
	Promoteur de vulcanisation				30	30	30
	Noir d'acétylène						
	Carbone craqué par voie thermique						
	Fibres de carbone (Treka-008A-003)	5	5	5			
Propriétés des compositions	Résistivité transversale (Ω·cm)	5	3	2	406	914	338
	Viscosité Mooney ML1+4(100°C)	65	68		70	68	
	Résistance à la traction (daN/cm²)	205	240	115	209	246	122
	Allongement (%)	505	680	510	470	650	480
	Dureté	65	60		70	62	
	Allongement permanent par compression (%)	27	64		27	64	
	Module d'élasticité (%)	42	50		42	51	

Note 1 :

(1) Caoutchouc de chloroprène :
"Denka Chloroprène Rubber M-40" - marque déposée - fabriqué par Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.

(2) Caoutchouc de styrène-butadiène :
"Nipporu 1502" - marque déposée - fabriqué par Nippon Zeon Co., Ltd.

(3) Copolymère éthylène-acétate de vinyle :
"NUC-3145" - marque déposée - fabriqué par Nippon Nika Co., Ltd.

(4) Agent pour résistance au vieillissement A :
"Nokurakku 224" - marque déposée - fabriqué par Ouchi Shinko Co., Ltd.

(5) Agent pour résistance au vieillissement B :
"Nokusera-Oz" - marque déposée - fabriqué par Ouchi Shinko Co., Ltd.

(6) Promoteur de vulcanisation :
"Sansera-22" (ingrédient principal 2-mercapto-imida-zoline) -marque déposée - fabriqué par Sanshin Kagaku, Ltd.

(7) Fibres de carbone : "Treka T-008A-003 " - marque déposée - fabriqué par Toray Co., Ltd.

Note 2 :

Les propriétés physiques des compositions sont déterminées par les procédés suivants :

(1) Résistivité transversale :
mesurée à 200 °C sous une charge de 5 kg selon la norme JIS K-7210.

(2) Viscosité Mooney :
mesurée selon la norme JIS K-6300.

(3) La résistance à la traction, l'allongement, la dureté, l'allongement permanent par compression et le module d'élasticité sont mesurés selon la norme JIS K-6301.

REVENDICATIONS

1.- Noir de carbone ayant une excellente conductivité électrique qui est obtenu par traitement thermique d'un mélange de noir de carbone avec un polymère et/ou une substance bitumineuse pouvant être essentiellement transformés en carbone à une température qui n'est pas inférieure à 1000°C, et ayant un pH qui n'est pas inférieur à 9, une surface spécifique de 40 à 70 m^2/g et une adsorption d'iode de 50 à 80 mg/g.

2.- Noir de carbone ayant une excellente conductivité électrique qui est obtenu par traitement thermique d'un mélange de noir de carbone avec un polymère et/ou une substance bitumineuse pouvant être essentiellement transformés en carbone à une température qui n'est pas inférieure à 1000°C, et ayant un pH qui n'est pas inférieur à 9, une surface spécifique de 40 à 70 m^2/g et une adsorption d'iode de 50 à 80 mg/g et montrant une image de diffraction des rayons X donnée.

3.- Composition électriquement conductrice dans laquelle pour 100 parties en poids de résine synthétique et/ou d'une matière du type caoutchouc, sont ajoutées 5 à 100 parties en poids du noir de carbone obtenu par traitement thermique d'un mélange de noir de carbone avec un polymère et/ou une substance bitumineuse pouvant essentiellement être transformés en carbone à une température qui n'est pas inférieure à 1000°C, ledit noir de carbone montrant un pH qui n'est pas inférieur à 9, une surface spécifique de 40 à 70 m^2/g et une adsorption d'iode de 50 à 80 mg/g.

4.- Composition électriquement conductrice comprenant 5 à 100 parties en poids du noir de carbone selon la revendication 1, et 1 à 100 parties en poids de fibres de carbone pour 100 parties en poids d'un polymère.

5.- Procédé pour la préparation d'un noir de carbone électriquement conducteur, caractérisé par le fait qu'il consiste à granuler un noir de carbone de départ et

une substance source de carbone, à mélanger les produits ainsi granulés, et à traiter par voie thermique le mélange ainsi obtenu à une température de 1000 à 2000°C dans une atmosphère non-oxydante.

FIG. 1

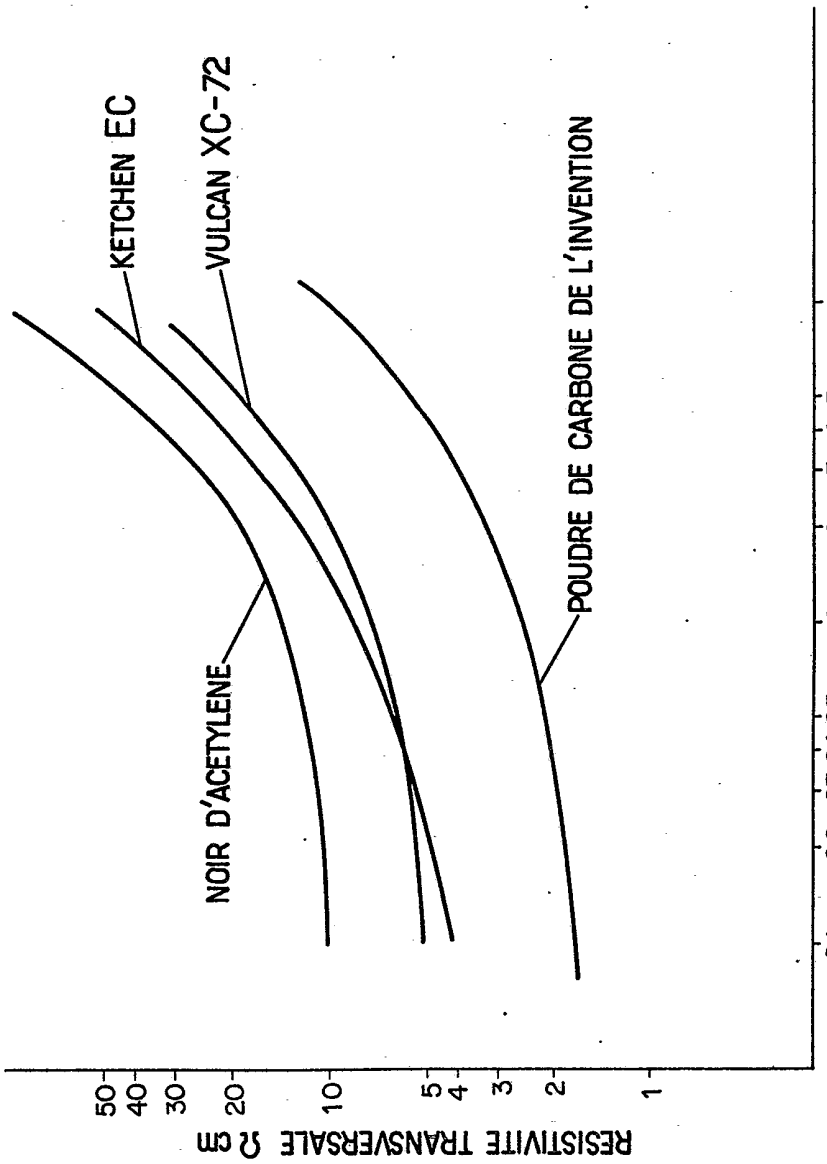

KETCHEN EC
VULCAN XC-72
NOIR D'ACETYLENE
POUDRE DE CARBONE DE L'INVENTION
RESISTIVITE TRANSVERSALE Ω cm
50
40
30
20
10
5
4
3
2
1
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
1,0
2
3
4
5
10
INDICE D'ECOULEMENT A L'ETAT FONDU (g/10min.)

FIG.2-1 IMAGE DE DIFFRACTION DES RAYONS X DU NOIR D'ACETYLENE

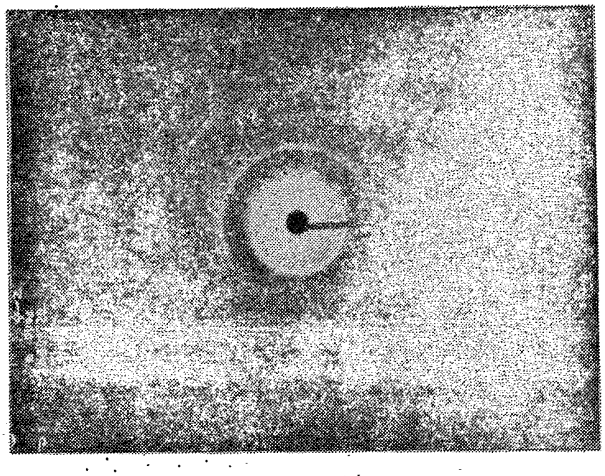


FIG.2-2 IMAGE DE DIFFRACTION DES RAYONS X DU VULCAN XC-72

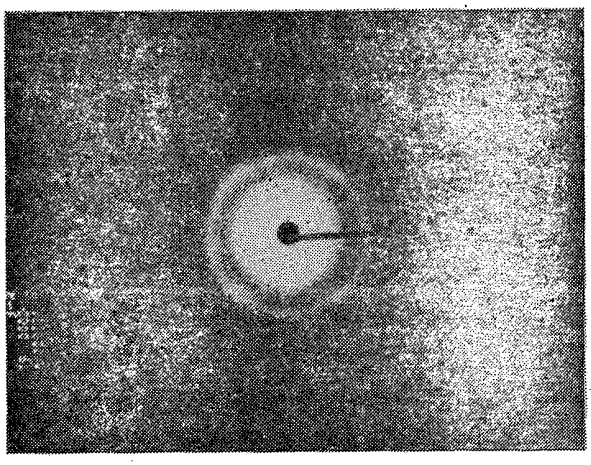


FIG.2-3 IMAGE DE DIFFRACTION DES RAYONS X DU KETCHEN EC

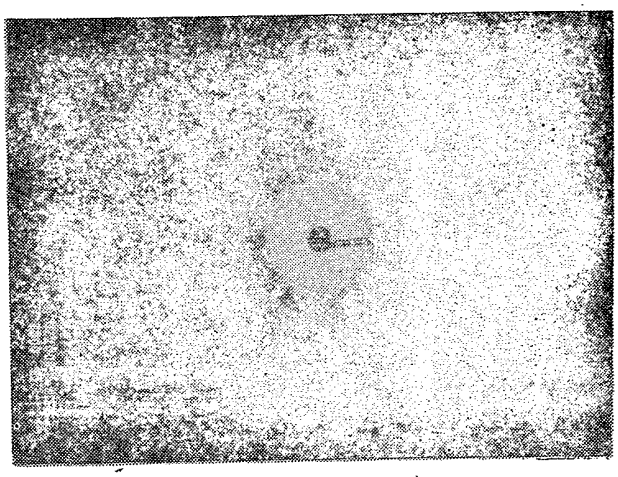


FIG.2-4 IMAGE DE DIFFRACTION DES RAYONS X DU NOIR DE CARBONE OBTENU PAR LA PRESENTE INVENTION

