(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 679 567**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **92 07567**

(51) Int Cl[5] : C 09 C 1/00; C 09 D 5/24, 5/32; H 01 F 1/04; H 05 K 9/00; H 01 B 1/02

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 22.06.92.

(30) **Priorité** : 24.07.91 DE 4124458.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 29.01.93 Bulletin 93/04.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

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

(71) **Demandeur(s) :** *Société dite: DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT* — DE.

(72) **Inventeur(s) :** Volker Werner, Jerke Wilan, Dorer Kai, Dorbath Bernd, Starz Karl Anton et Giesecke Norbert.

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

(74) **Mandataire :** Cabinet Herrburger.

(54) Pigments écran EMI, procédé de leur préparation et leur utilisation.

(57) a) Pigments écran EMI, procédé de leur préparation et leur utilisation.

b) Pigments écran contre les interférences électromagnétiques EMI, caractérisés en ce que le pigment support est un minéral feuilleté synthétique ou naturel sous forme de paillettes, ferro- ou ferrimagnétique, contenant du fer, et que le revêtement d'argent représente 5 à 25 % en poids, par rapport au pigment support.

FR 2 679 567 - A1

"Pigments écran EMI, procédé de leur préparation et leur utilisation"

L'invention concerne des pigments écran EMI constitués d'un pigment support sous forme de paillettes, avec un revêtement d'argent, qu'on rencontre dans des revêtements ou films organiques ou minéraux et qui présentent un effet protecteur contre les champs électriques et magnétiques afin d'empêcher une interférence électromagnétique (EMI).

Leur préparation se fait par dépôt chimique d'argent sur un pigment support en paillettes à partir de solution aqueuse de sel d'argent, par addition d'un réducteur, et leur utilisation est destinée à préparer des revêtements protecteurs EMI.

Les revêtements contenant des pigments écrans EMI sur les boîtiers d'appareils ou les enveloppes protègent le substrat, par exemple des composants électroniques contre l'énergie électromagnétique provenant d'autres sources et empêchent la dissipation d'énergie électromagnétique en provenance d'appareils situés dans les boîtiers.

On peut utiliser des pigments à propriétés ferro- ou ferrimagnétiques pour des écrans de champ électromagnétique à basse fréquence ou magnétique - voir par exemple DE-OS 3 709 217 et JP 61-078 873 A2

(= Chem. Abstr. 105 (16) : 135126c) -, des pigments non ferromagnétiques à bonne conductibilité électrique pour faire écran seulement à des champs électriques et le cas échéant, à des champs électromagnétiques à haute fréquence - voir par exemple DE-OS 3 028 114.

Pour des applications de protection EMI à haute efficacité sur un domaine étendu en fréquences de champs électromagnétiques, on incorpore dans les revêtements aussi bien des pigments ferro/ferrimagnétiques que des pigments électriquement conducteurs comme un alliage ferrophosphore et du nickel ou de l'argent - US 4 517 118 et US 4 518 524. Les inconvénients sont d'une part le coût élevé pour la sécurité quand on travaille avec de la poudre de nickel cancérigène, d'autre part le coût élevé lié à la présence de la teneur élevée en argent. Au lieu d'utiliser deux pigments différents dans les masses de revêtement il est partiellement possible aussi d'obtenir la conductibilité de matériaux ferromagnétiques, et d'améliorer ainsi l'effet protecteur EMI en métallisant un pigment ferro- ou ferrimagnétique avec un métal bon conducteur. Ainsi connaît-on par le document EP-A 0 343 836 des pigments écrans à base de particules de nickel sphériques ou en paillettes, avec un premier revêtement en cuivre et un deuxième revêtement en argent.

Le document japonais JP 63-013 303 A2 (= Chem. Abstr. 109 (14) : 120978r) décrit des pigments bons conducteurs à base de poudre de magnétite recouverte d'argent. Les pigments contiennent 30 à 70 % en poids d'Ag ou d'alliage Ag-Pd, par rapport à l'oxyde de fer mis en oeuvre et on les utilise à la réalisation de pistes conductrices. Le document ne parle pas de l'utilisation comme pigment protecteur ni d'une structure en paillette des pigments.

Il n'a pas manqué d'essais pour obtenir des pigments écran à structure en paillette, cependant les pigments de ce type obtenus jusqu'ici n'ont pas répondu à toutes les attentes. Ainsi a-t-on métallisé sans courant du mica de la série muscovite, phlogopite, séricite ou mica oolithique. Du phlogopite revêtu de nickel selon le document japonais JP 62-028 497 A2 (= Chem. Abstr. 107 (10) : 79832g) présente certes un bon effet d'écran, mais n'est pas anodin, comme les autres poudres de Ni, d'un point de vue texicologique. La muscovite revêtue de Cu ou la séricite revêtue de Cu nécessitent l'utilisation concomitante d'organosilanes - JP 59-086638 A2 (= Chem. Abstr. 101 (16) 132088y) - ou d'organotitanates - JP 01095169 A2 (= Chem. Abstr. 111 (14) : 116368r), pour éviter une chute d'activité par formation d'oxyde, de plus l'effet d'écran magnétique est limité par nature. Pour obtenir des pigments électriquement conducteurs avec une résistance de contact inférieure à 10^{-3} Ω·cm, on a aussi argenté sans courant du mica oolithique - JP 63-020486 (= Chem. Abstr. 108 (22) : 1912752).

Le but de l'invention est de mettre à disposition de nouveaux pigments pour l'utilisation comme pigment écran EMI à haute efficacité dans les domaines basse, moyenne et haute fréquence. Les pigments doivent être exempts de nickel et d'un coût économique.

On a trouvé des pigments écrans contre les interférences électromagnétiques (EMI), constitués d'un pigment support en forme de paillette, avec un revêtement d'argent qui est caractérisé en ce que le pigment support est un minéral feuilleté synthétique ou naturel en forme de paillette, ferro- ou ferrimagnétique, contenant du fer, et que le revêtement d'argent représente 5 à 25 % en poids, par rapport au

pigment support.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, le pigment support est un pigment ferromagnétique micacé de fer.

La présente invention concerne également un procédé de préparation de pigments écran EMI, par dépôt chimique d'argent sur un pigment support en paillettes à partir de solution aqueuse de sel d'argent, par addition d'un réducteur.

Selon ce procédé, on utilise comme pigment support un minéral feuilleté naturel ou synthétique ferro- ou ferrimagnétique et qu'on y dépose 5 à 25 % en poids d'argent, par rapport au pigment support.

La présente invention concerne également l'utilisation des pigments écran EMI déjà mentionnés ci-dessus pour préparer des revêtements protecteurs EMI, qui contiennent un pigment écran EMI et un liant minéral ou organique, et des films protecteurs EMI, contenant un pigment écran EMI et un polymère thermoplastique extrudable ou injectable.

Des pigments supports préférés présentent des éléments structurels ferro- ou ferrimagnétiques du type Fe_3O_4, $\gamma \cdot Fe_2O_3$, $\delta \cdot Fe_2O_3$, $MO \cdot Fe_2O_3$, M représente un ou plusieurs éléments bivalents, de la série Fe, Co, Ni, Mn, Mg, Cu, Zn, ou $Mn_nAl_vFe_{[3-(n+v)]-z}O_{4-z}$ avec n = 0,01 - 0,09, v = 0,03 et z = 0 - 1 (voir DE-OS 3 709 217). Des pigments de ferrite en paillettes, riches en Fe sont accessibles par exemple par un processus de frittage d'hématite en présence d'oxyde de manganèse et d'oxyde de zinc et d'un fondant. Conviennent très bien aussi ce qu'on appelle les micas de fer, notamment ceux avec les composants principaux Fe_2O_3 (75-80 %), SiO_2 (12,5-15 %), Al_2O_3 (3-5 %).

Les pigments supports en forme de paillettes qui sont à la base des pigments écrans de l'invention

présentent une proportion diamètre-sur-épaisseur d'au moins 3 à 1, de préférence supérieure à 5 à 1 et notamment supérieure à 10 à 1. Le diamètre des pigments préférés se situe dans l'intervalle de 1 à 60 µm, de préférence entre 5 et 30 µm. Dans la mesure ou on utilise des matériaux naturels feuilletés comme pigment support, on les broie avant métallisation à la granulométrie souhaitée ou on tamise.

La préparation des pigments écrans EMI peut se faire par dépôt sans courant d'argent sur les pigments support ou par pulvérisation sous vide. Lors du dépôt chimique d'argent on maintien mécaniquement en suspension les pigments support en paillettes dans une solution aqueuse ou organique contenant de l'argent. Les ions argent dissous et solvatés sont transformés par un réducteur à l'état atomique et ainsi ils recouvrent le pigment support d'une fine peau métallique. Comme réducteur on peut utiliser par exemple des composés carbonyles réducteurs comme des aldéhydes et des cétones, de l'acide hydroxycarboxylique et leurs sels, comme l'acide tartrique et l'acide ascorbique, des sucres réducteurs, des sulfites, dithionates, de l'hydrazine, de l'hydroxylamine, des hydrures. Dans la mesure où c'est indispensable on active le pigment support avant le revêtement avec l'argent de la manière connue en soi, par exemple en utilisant des sels métalliques activants, notamment des sels d'étain (II).

Les pigments écran de l'invention présentent une bonne conductibilité, celle-ci augmente quand le revêtement d'Ag est porté de 5 % en poids à 25 % en poids. Un revêtement inférieur à 5 % en poids permet seulement la production de pigment à revêtement partiel à conductibilité moyenne, par contre au delà d'un revêtement de 25 % en poids la conductibilité ne

monte plus guère. De manière surprenante on n'a pas besoin de quantités de revêtement élevées, telles qu'elles découleraient de l'état de la technique. Les pigments écran s'orientent dans un champ magnétique selon les lignes de champ.

On utilise les pigments écran de l'invention pour préparer des revêtements protecteurs anti-EMI, ou des films protecteurs. Pendant l'application les pigments en paillettes, s'orientent sous l'effet de forces mécaniques, lors du dépôt d'un revêtement sur un substrat au moyen d'une racle ou lors de l'extrusion de films, et/ou sous l'effet de forces magnétiques, de sorte que les particules pigmentaires se touchent au maximum.

Les revêtements protecteurs se composent en général (a) du pigment écran en quantité efficace, (b) d'un liant minéral ou organique, (c) de solvants et le cas échéant d'adjuvants de transformation comme des durcisseurs, des régulateurs de viscosité, des pigments colorés et des catalyseurs de durcissement. On utilise liant et pigment écran le plus souvent en proportion pondérale de 1 à 1 à 1 à 10. Comme liants entrent en ligne de compte par exemple le silicate de soude, des silicones, des résines thermoplastiques acryliques, vinyliques, d'uréthanne, d'alkyde, de polyester, d'hydrocarbure et cellulosiques, en outre des résines thermodurcissables acryliques, de polyester, phénoliques, d'uréthanne et époxy. L'utilisation de ces résines liantes et d'autres analogues, ainsi que leur transformation en revêtement est connue de l'homme du métier - par exemple on renvoie au document US-A- 4 518 524. On peut réaliser les feuilles protectrices de la manière connue en soi par incorporation du pigment écran dans les matières synthétiques thermoplastiques, telles que PE, PP, PS,

ABS, et par extrusion ou par injection.

Les avantages des pigments écran de l'invention sont le large spectre d'efficacité, la facilité d'obtention, la possibilité de production économique et la compatibilité biologique en comparaison des matériaux contenant du nickel.

Exemple 1

Revêtement d'un pigment ferromagnétique avec 10 % en poids d'argent.

Le pigment support ferromagnétique utilisé est un matériau en paillettes contenant de l'oxyde de fer, à base de mica de fer de composition : Fe_2O_3 79,2 %, SiO_2 14,5 %, Al_2O_3 4,5 %, MgO 0,4 %, K_2O 0,8 %, BaO 0,1 %, CaO 0,2 %, TiO_2 0,3 %. On a broyé le produit de départ à une taille de particule inférieure à 63 µm.

Pour recouvrir d'argent on active au préalable le pigment support avec une solution de $SnCl_2$. Pour cela on ajoute 3,5 g de $SnCl_2 \cdot 2\ H_2O$ à 40 ml d'eau désionisée. Après addition de 3,5 g de pastilles de NaOH à cette solution elle est limpide. On traite 50 g de pigment support ferromagnétique dans cette solution pendant 30 minutes à température ambiante. Ensuite on aspire sur filtre le pigment support et on lave avec de l'eau désionisée exempte de chlorure. On incorpore le pigment support humide ferromagnétique dans 80 ml d'eau désionisée et on chauffe le mélange à 65°C. A cette solution on ajoute successivement la solution d'argent préparée antérieurement et la solution réductrice. On prépare la solution d'argent par dissolution de 10 g d'$AgNO_3$ dans 20 ml d'eau désionisée, puis on ajoute 11,5 ml de solution de NH_4OH (conc) et on complète cette solution à 50 ml. Pour la solution réductrice on dissout 8,25 g de tartrate de sodium et potassium dans 20 ml d'eau

désionisée et on chauffe cette solution également à 65°C avant l'addition. On ajoute le mélange réducteur 30 minutes à 65°C. Ensuite on aspire le matériau sur filtre, on lave à l'eau désionisée exempte d'argent, on rince à l'éthanol et on sèche à 80°C sous vide.

Exemple 2

Revêtement d'un pigment ferromagnétique avec 20 % en poids d'argent.

Le pigment support ferromagnétique utilisé est un matériau en paillettes, contenant de l'oxyde de fer qu'on a tamisé à une taille de particule inférieure à 50 µm. Avant le revêtement d'argent, on a activé le pigment support avec une solution alcaline de $SnCl_2$ à température ambiante pendant 30 minutes, et ensuite on a lavé avec de l'eau désionisée exempte de chlorure. (Solution d'activation 11 g de $SnCl_2 \cdot H_2O$ et 15 g de pastilles de soude dans 100 ml d'eau désionisée). On incorpore 100 g du pigment support activé humide dans 200 ml d'eau désionisée. On doit ajuster la vitesse de rotation de l'agitateur, de façon que tout le matériau soit maintenu en suspension. Le mélange réactionnel doit être à température ambiante. Ensuite on ajoute à une solution de 100 ml d'eau désionisée, 30 ml de NH_4OH (conc.) et 31,4 g de $AgNO_3$ en une fois et on mélange brièvement les deux solutions. Ensuite on ajoute aussitôt une solution de 30 g de glucose D (+) dans 100 ml d'eau désionisée et on ajoute 3 ml de HNO_3 (conc.). On agite le mélange réactionnel 30 minutes à température ambiante, puis on essore et lave avec de l'eau désionisée et on sèche à 80°C.

Exemple 3

Revêtement d'un pigment ferromagnétique avec 25 % en poids d'argent.

Le pigment support ferromagnétique utilisé

est un matériau en paillettes contenant de l'oxyde de fer, qu'on a tamisé à une taille de particule inférieure à 50 µm. Pour recouvrir 1,2 kg de pigment support avec 25 % en poids d'argent, on a préparé à l'avance les solutions suivantes.

Solution A : On dissout 474 g d'$AgNO_3$ dans 3 l d'eau désionisée et on y ajoute 320 ml de NH_4OH (conc.). Ensuite on ajoute 95 g de pastilles de NaOH, qu'on a dissoutes dans 1 l d'eau désionisée, et on complète le volume à 6,5 l.

Solution B : On dissout 320 g de glucose D (+) dans 1 l d'eau désionisée en ajoutant 15 ml de HNO_3 (conc), puis on complète la solution à 1,5 ml d'eau désionisée.

Pour le dépôt d'argent on incorpore 1,2 kg de pigment support dans la solution A à température ambiante. On doit ajuster l'agitation de façon qu'il ne se forme si possible pas de dépôt dans le fond. Ensuite on ajoute rapidement la solution B à température ambiante. Après 5 minutes les particules décantent et dans la solution claire surnageante on ne détecte plus d'ions argent. On retient le matériau par aspiration, on lave et sèche à 80°C.

REVENDICATIONS

1°) Pigments écran contre les interférences électromagnétiques (EMI) constitués d'un pigment support sous forme de paillettes, avec un revêtement d'argent, caractérisés en ce que le pigment support est un minéral feuilleté synthétique ou naturel sous forme de paillettes, ferro- ou ferrimagnétique, contenant du fer, et que le revêtement d'argent représente 5 à 25 % en poids, par rapport au pigment support.

2°) Pigments écran EMI selon la revendication 1, caractérisés en ce que le pigment support est un pigment ferromagnétique de mica de fer.

3°) Procédé de préparation de pigments écran EMI des revendications 1 ou 2 par dépôt chimique d'argent sur un pigment support en paillettes à partir de solution aqueuse de sel d'argent, par addition d'un réducteur, caractérisé en ce qu'on utilise comme pigment support un minéral feuilleté naturel ou synthétique ferro- ou ferrimagnétique et qu'on y dépose 5 à 25 % en poids d'argent, par rapport au pigment support.

4°) Utilisation de pigments écran EMI des revendications 1 ou 2 pour préparer des revêtements protecteurs EMI, qui contiennent un pigment écran EMI et un liant minéral ou organique, et des films protecteurs EMI, contenant un pigment écran EMI et un polymère thermoplastique extrudable ou injectable.