PVM

ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

N° 899.826

Classif. Internat.: C08L/C08J/C08K

Mis en lecture le: 01-10-1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu le procès-verbal dressé le 5 juin *19* 84 *à* 10 *h.* 35

au Service de la Propriété industrielle

ARRÊTE :

Article 1. - *Il est délivré à* MM. Robert DELTOUR, Georges GEUSKENS, Dimitri GESHEF et Jean-Léon GIELENS
resp. : Avenue des Campanules, 52, Bruxelles
: Avenue des Cailles 46, Bruxelles
: Rue de Oisquercq, 35, Tubize
et : Boulevard Wahis, 18, Bruxelles

T.39-D

un brevet d'invention pour: Mélanges de polymères conducteurs de l'électricité

Article 2. - *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'interessé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 29 juin *19* 84
PAR DELEGATION SPECIALE:
Le Directeur

L. WUYTS

MEMOIRE DESCRIPTIF DEPOSE A L'APPUI

D'UNE DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

FORMEE PAR

Mr Robert DELTOUR, domicilié avenue des Campanules, 52 à Bruxelles,

Georges GEUSKENS, domicilié Avenue des Cailles, 46 à Bruxelles,

Dimitri GESHEF, domicilié Rue de Oisquercq, 35 à Tubize,

Jean-Léon GIELENS, domicilié Boulevard Wahis, 18 à Bruxelles

représentés par le premier sus-nommé,

pour

MELANGES DE POLYMERES CONDUCTEURS DE L'ELECTRICITE

++

La présente invention se rapporte à de nouveaux plastiques conducteurs de l'électricité, plus particulièrement à des mélanges de polymères comprenant une faible quantité de noir de carbone.

Les plastiques conducteurs de l'électricité peuvent être utilisés dans des équipements électroniques pour éviter l'élaboration de charges statiques ou pour éliminer l'émission et l'absorption d'ondes électromagnétiques. Les applications dans le domaine des enregistrements magnétiques sont également nombreuses (vidéo-disques etc...), ainsi que dans le domaine des câbles électriques.

On sait que l'adjonction d'une quantité suffisante de noir de carbone à des polymères les rend conducteurs de l'électricité dès le moment où il se forme des agrégats continus (seuil de percolation). Le seuil de percolation varie selon la nature du polymère et le type de noir de carbone. L'état de la question est présenté dans un ouvrage récent : "Carbon black-polymer composites" F.K. Sichel - Edit - M. Dekker (New-York) 1982.

Il est également connu que le noir de carbone ne se distribue pas toujours de manière uniforme entre les constituants d'un mélange de polymères incompatibles, c'est à dire ne formant pas des mélanges homogènes au niveau microscopique. En particulier, il a été montré que dans les mélanges de caoutchoucs, le noir de carbone s'introduit préférentiellement dans un caoutchouc non saturé plutôt que dans un caoutchouc plus polaire comme par exemple le néoprène. Les

caoutchoucs saturés ont la plus faible affinité pour le noir de carbone (P.A. Marsh, A. Voet, L.D. Price, T.J. Mullens - Rubber Chem. Technol. 41, 344 (1968); W.M. Hess, C.E. Scott, J.E. Callan - Rubber Chem. Technol. 44, 814 (1971)).

Dans certains cas , ceci peut avoir pour effet d'augmenter la conductivité électrique du mélange par rapport aux valeurs obtenues pour l'un et l'autre des constituants individuels à la même teneur en noir de carbone (A.K. Sircar - Rubber Chem. Technol. 54, 820 (1981)). Le cas le plus favorable mentionné par A.K. Sircar concerne un mélange 1:1 de néoprène et de caoutchouc naturel contenant 60% en poids de noir de carbone par rapport au poids total des deux polymères, ainsi que quelques additifs mineurs. La conductivité de ce mélange est environ cinq fois supérieure à celle du caoutchouc naturel à la même teneur en noir de carbone.

Il a maintenant été constaté que la conductivité électrique de polymères A (ou copolymères A) contenant de faibles teneurs en noir de carbone d'une variété très conductrice (3 à 12 % en poids, de préférence 5 à 10% en poids) peut être augmentée d'un facteur 10^3 à 10^8 par adjonction d'une faible quantité (3 à 20% en poids) d'un polymère B (ou copolymère B) et substantiellement non compatible avec le polymère A. Généralement le second polymère peut cependant être ajouté en proportion pouvant atteindre 50 à 60% en poids sans que la conductivité en soit réduite. Le polymère ou copolymère B, de préférence non saturé, aura avantageusement une viscosité inférieure à celle du constituant prépondérant dans le mélange.

Par rapport à l'art antérieur, la présente invention vise donc à une amélioration bien plus importante de la conductivité de polymères ou copolymères contenant une plus faible quantité en noir de carbone grâce à l'adjonction au mélange d'un autre polymère ou copolymère, de préférence en faible proportion s'il y a lieu de ne pas modifier appréciablement les propriétés mécaniques du constituant majeur du mélange.

Il faut cependant remarquer que si une modification favorables des propriétés mécaniques ou physico-chimiques peut être obtenue par l'utilisation d'une proportion plus importante de l'autre polymère, la conductivité du mélange résultant n'en est généralement pas réduite, comme nous l'avons mentionné précédemment. La présente invention s'étend donc à une large plage de proportions des constituants A et B dans le mélange. Le constituant B peut constituer jusqu'à 87% en poids du mélange.

La présence d'une faible teneur en noir de carbone est particulièrement avantageuse, notamment à cause du prix de ce dernier et des éventuelles modifications physico-chimiques ou mécaniques défavorables apportées au polymères lors de l'adjonction du noir de carbone.

Les polymères ou copolymères A dont la conductivité peut être améliorée sont de préférence choisis parmi le groupe constitué par les polyéthylènes haute et basse densité, les polypropylènes, polybutènes, polyméthylpentènes, polychlorures de vinyles, polyéthylènes chlorés, polystyrènes, copolymères de styrène et d'acrylonitrile, terpolymères acrylonitriles-butadiène-styrène, élastomères saturés (ou faiblement insaturés) du type polyisobutène, polychloroprène, copolymère éthylène-propylène, terpolymère éthylène-propylène-diène ou des polyacrylates et polyméthacrylates.

Le constituant B peut être un caoutchouc naturel, un polybutadiène, un polyisoprène ou des copolymères statistiques ou séquencés de styrène et butadiène ou de styrène et isoprène.

On choisira de préférence ,de manière avantageuse, comme constituant A un polyéthylène basse densité ou un polystyrène. De même le constituant B sera avantageusement choisi parmi les caoutchoucs naturels, le polybutadiène 1-4-cis ou un copolymère séquencé styrène-butadiène-styrène.

Les exemples suivants, qui ne constituent pas une limitation de l'invention, montrent que dans les mélanges de la présente invention on atteint à des teneurs en noir de carbone de l'ordre de 10 %, des conductivités comparables à celles du polyéthylène contenant 15 % en noir de carbone ou du caoutchouc naturel contenant 20 % en noir de carbone.

EXEMPLE 1

On mélange dans un malaxeur interne Brabender à 150°C 34 g de polyéthylène basse densité STAMYLAN LD 2810 (DSM) , 4 g de caoutchouc naturel sous forme de crêpe et 2,7 g de KETJENBLACK EC (AKZO). On presse ensuite une plaque de 1 mm d'épaisseur environ à 170°C sous une pression de 180 Kg/cm^2 dans laquelle on découpe des éprouvettes rectangulaires pour la mesure de la résistance selon la méthode des quatre contacts. La résistivité de cet échantillon vaut 7 Ωm . Pour la même teneur en noir de carbone, la résistivité du polyéthylène est supérieure à 10^8 Ωm.

EXEMPLE 2

On prépare dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1 un mélange de 39 g de STAMYLAN LD 2810, 2,1 g de caoutchouc naturel et 3,6 g de KETJENBLACK EC. La résistivité déterminée comme précédemment vaut 2,7 Ωm alors que pour la même teneur en noir de carbone le polyéthylène a une résistivité de 2049 Ωm.

EXEMPLE 3

On prépare dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1 un mélange de 39,5 g de STAMYLAN LD 2810, de 2 g de polybutadiène 1,4 cis SOLPRENE 250 (PHILLIPS PETROLEUM) et de 3,6 g de KETJENBLACK EC. La résistivité déterminée comme précédemment vaut 9,2 Ωm alors que la résistivité du polyéthylène de même teneur en noir de carbone est de 2049 Ωm.

EXEMPLE 4

On mélange dans un malaxeur interne Brabender à 160°C, 39 g de polystyrène LUSTREX HH 101 (MONSANTO) 1,1 g de copolymère séquencé styrène butadiène-styrène CARIFLEX TR-1102 (SHELL) et 4,5 g de KETJENBLACK EC. La résistivité déterminée comme précédemment vaut 0,76 Ωm. La résistivité du polystyrène de même teneur en noir de carbone vaut 2555 Ωm.

EXEMPLE 5

On mélange comme décrit à l'exemple 4 24,9 g de polystyrène LUSTREX HH 101, 16,6 g de copolymère CARIFLEX TR-1102 et 3,6 g de KETJENBLACK EC. La résistivité déterminée comme précedemment vaut 0,62 Ωm. La résistivité du polysturène de même teneur en noir de carbone est supérieure à 10^8 Ωm.

EXEMPLE 6

On mélange comme décrit dans l'exemple 1, 37 g de caoutchouc naturel, 4 g de polyéthylène basse densité STAMYLAN LD 2810 et 3,6 g de KETJENBLACK EC. Les éprouvettes préparées comme dans l'exemple 1 ont une résistivité de 20 Ωm. Le caoutchouc naturel de même teneur en noir de carbone a une résistivité supérieure à 10^8 Ωm.

EXEMPLE 7

On mélange comme décrit dans l'exemple 1, 36 g de caoutchouc naturel, 4,5 g de polyéthylène basse densité STAMYLAN LD 2820 et 4,5 g de KETJENBLACK EC. La résistivité de ces mélanges vaut 7,5 Ωm alors que celle du caoutchouc naturel de même teneur en noir de carbone vaut 10^4 Ωm.

REVENDICATIONS

1) Mélange de polymères conducteur de l'électricité caractérisé en ce qu'il est constitué

a) de 3 à 92% en poids d'un polymère A

b) de 3 à 92 % en poids d'un polymère B non compatible avec le polymère A

c) de 3 à 20 % en poids de noir de carbone d'une variété conductrice.

2) Mélange de polymères selon la revendication 1 caractérisé en ce que le polymère B constitue 5 à 20 % en poids du mélange total.

3) Mélange de polymères selon la revendication 1 caractérisé en ce que le polymère A constitue 5 à 20 % en poids du mélange total.

4) Mélange selon la revendication 1 caractérisé en ce que le polymère A est du polyéthylène ou du polystyrène.

5) Mélange selon les revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le polymère B est un caoutchouc naturel, un polybutadiène 1-4 cis ou un copolymère séquencé styrène-butadiène-styrène.

6) Mélange selon les revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le polymère ou copolymère B non saturé a une viscosité à l'état fondu inférieure à celle du polymère ou copolymère A.

7) Mélange de polymères conducteur de l'électricité caractérisé en ce qu'il est constitué

a) de 3 à 90 % en poids de polyéthylène

b) de 3 à 90 % en poids de caoutchouc naturel, de polybutadiène 1-4 cis ou un d'un copolymère séquencé styrène -butadiène-styrène,

c) de 7 à 10 % d'une variété conductrice de noir de carbone.

8) Mélange selon la revendication 7 caractérisé en ce que le polyéthylène constitue entre 85 % et 90 % en poids du mélange total.

9) Mélange selon les revendications 1 à 7 caractérisé en ce que les polymères A et B sont eux-mêmes des mélanges de polymères compatibles entre eux.

10) Application d'un mélange de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la construction d'un appareil électrique, électronique, d'un support d'enregistrements magnétiques ou de câbles électriques.

11) Mélange de polymères tel que décrit dans l'un quelconque des exemples 1 à 7 de la description.

R. Dellaux.