



NUMERO DE PUBLICATION : 1002895A3

NUMERO DE DEPOT : 8900266

Classif. Internat.: H01B

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Date de délivrance : 16 Juillet 1991

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

Vu le procès verbal dressé le 10 Mars 1989 à 24h00
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES
avenue F.D.Roosevelt 50, 1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

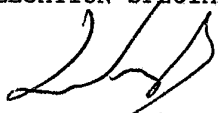
représenté(e)(s) par : VAN MALDEREN Michel, OFFICE VAN MALDEREN, Avenue
J.-S. Bach, 22 bte 43 - B-1080 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION DE POLYMERES CONDUCTEURS ET PRODUITS OBTENUS.

INVENTEUR(S) : Pierre Christian (Service de Physique des Solides), rue Fontaine d'Amour 24, 1030 Bruxelles (BE); Deltour Robert (Service de Physique des Solides), avenue des Campanules 52, 1170 Bruxelles (BE)

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

Bruxelles, le 16 Juillet 1991
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L.
Directeur

5

10

PROCEDE DE PREPARATION DE POLYMERES CONDUCTEURS ET
PRODUITS OBTENUS

Objet de l'invention

La présente invention vise à apporter des per-
15 fectionnements aux composites de polymères et de particu-
les conductrices, appelés ci-après polymères conducteurs,
afin de leur conférer des propriétés physiques améliorées.

L'invention s'étend aux produits obtenus par
ce procédé.

20 Résumé de l'état de la technique

Les polymères conducteurs sont obtenus par dis-
persion de particules de petit diamètre (généralement
nettement inférieur à 100 μm dans une matrice isolante
de polymères.

25 Généralement, ces produits sont préparés par
mélange de particules conductrices dans le polymère fondu
suivi de la compression de la pâte obtenue ou par mélange
de poudre de polymère et de particules suivi d'une com-
paction à froid ou à chaud du tout.

30 Du fait des propriétés intéressantes notamment
de leur bonne conductivité, de tels produits trouvent
de nombreuses applications.

Initialement, les particules le plus couramment
utilisées étaient des particules de noir de carbone.

35 Plus récemment, on a eu recours à des particules
métalliques, notamment du cuivre.

Quelles que soient cependant les précautions
prises et les conditions de mise en oeuvre, il semble
que les valeurs de résistivité électrique les plus faibles

obtenues soient de l'ordre de 10^{-2} ohm.m. Dans certains cas particuliers, des valeurs de l'ordre de 10^{-4} ohm.m ont été annoncées.

Buts visés par l'invention

5 La présente invention vise à fournir un procédé amélioré qui sans complications excessives permet de réaliser des propriétés présentant des valeurs de conductivité améliorées. Ces produits sont de préférence présentés sous forme de films ou de plaques pouvant être directement
10 utilisés notamment pour le blindage électromagnétique ou magnétique ou comme composants antistatiques et même comme éléments faiblement chauffants.

Eléments caractéristiques de l'invention

 L'invention concerne un procédé de préparation
15 de polymères conducteurs caractérisé en ce qu'on réalise un mélange de particules conductrices dans une solution de polymères, en ce qu'on coule cette préparation, de préférence sur un substrat, sous forme d'un film ou d'une plaque et en ce qu'on permet l'évaporation du solvant.

20 Selon l'invention, les particules utilisées sont de préférence constituées par des particules de cuivre.

 Les produits du commerce présentant une granulométrie de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{m}$ à $10\text{ }\mu\text{m}$ conviennent parfaitement.
25 ment. Les poudres industrielles obtenues par soufflage d'un écoulement de cuivre en fusion d'une pureté de 99,995% et qui présentent une forme irrégulière conviennent tout particulièrement. Des produits de ce type peuvent être obtenus de la société SCM Corporation Cleveland-
30 Ohio (U.S.A.).

 Des produits de forme aciculaire conviennent tout particulièrement.

 Un intérêt complémentaire du cuivre par rapport à d'autres matériaux et le fait que le produit est non
35 magnétique et qu'il peut être obtenu facilement à un prix de revient raisonnable sous une forme (aciculaire notamment) dans le commerce.

 De plus, le cuivre ne présente pas d'affinités

pour la plupart des macromolécules ce qui semble concourir à une bonne dispersion et à des propriétés physiques intéressantes pour les usages envisagés.

Un polymère particulièrement intéressant notamment pour ses propriétés diélectriques est le polystyrène. En principe, la plupart des produits commerciaux conviennent pour l'usage envisagé et il semble d'ailleurs que la présence dans les produits commerciaux des différents additifs, en particulier des antioxydants et des stabilisants concourent à l'obtention d'un produit présentant les propriétés souhaitées.

Les solvants pour la préparation du polymère sont bien connus de l'homme de l'art. Conviennent tout particulièrement les solvants de la série benzénique, en particulier le xylène. La dissolution du polymère dans le solvant peut se réaliser dans les conditions habituelles, notamment à chaud. Il est cependant apparu qu'il est préférable de réaliser des particules conductrices avec la solution après un refroidissement préalable de celle-ci, pour réduire les risques d'oxydation.

La concentration du polymère dans le solvant est en principe aussi élevée que possible pour autant que des valeurs de viscosité adéquates permettant l'introduction sans difficulté des particules soit réalisées.

Les particules de cuivre avant leur mise en oeuvre sont de préférence décapées, en particulier à l'aide d'une solution de HCl. En effet, la présence de traces résiduelles d'oxyde superficielles sur les particules de cuivre doit être évitée si on veut atteindre des valeurs de résistivité électrique faibles du composite.

Il peut être recommandable de travailler en l'absence d'oxygène, par exemple sous atmosphère d'azote immédiatement après le décapage du cuivre jusqu'au moment de l'obtention.

Le polystyrène présente une série d'avantages le rendant particulièrement apte à la mise en oeuvre selon l'invention. Certains de ces aspects tels que la clarté optique (transparence), l'absence d'éléments volatiles

qui empêchent l'apparition de courant ioniques, leurs excellentes propriétés diélectriques, en particulier leurs valeurs de claquage élevées sont particulièrement intéressants.

5 D'autres solvants que le xylène peuvent être utilisés pour la dissolution de ce polymère.

Comme solvant pour ce polymère, en plus du xylène, on peut envisager d'autres solvants tels que le tétrahydrofuranne. En principe, des solvants qui permettent une évaporation régulière et homogène conviennent tout particulièrement.

La technique de préparation de films ou de plaques à partir de constituants hétérogènes avec évaporation de solvant est bien connue de l'homme et ne nécessite pas de description complémentaire.

En principe, la teneur de particules qui peuvent être ajoutées dans la solution de polymères dépend essentiellement de la viscosité de cette solution. En principe, des concentrations de particules dans le polymère de l'ordre 50 % semblent convenir pour la plupart des applications.

Bien entendu, il conviendra que l'homme de l'art en fonction des résultats recherchés, des différents produits mis en oeuvre adapte les techniques, concentrations et conditions de travail au résultat recherché.

Il est apparu qu'un compactage ultérieur du produit obtenu (film ou plaque en particulier) peut encore améliorer les caractéristiques des produits obtenus.

La réalisation d'un contact électrique par exemple pour la mise à la terre d'une feuille lorsqu'elle est utilisée comme blindage électromagnétique ou comme composant antistatique mais également à d'autres usages peut se réaliser facilement par un dépôt électrique. La résistance de contact n'est pratiquement pas mesurable dans de telles conditions.

En plus du polystyrène, d'autres polymères peuvent être envisagés pour le cas d'application spécifique de l'invention. On peut citer à cet égard: le polyacétal,

le polybutadiène, le polyéthylène, le polypropylène, ainsi que les copolymères du styrène, par exemple le butadiène-styrène.

Les produits de l'invention se présentant de
5 préférence sous forme de films ou plaques mais pouvant également se présenter sous d'autres formes se caractérisent par des valeurs de résistivité électrique de l'ordre de 10^{-5} ohm.m.

En affinant les techniques de préparation, il
10 est vraisemblable que des valeurs encore plus intéressantes pourraient être obtenues.

A titre d'illustration de l'invention, on décrira ci-après un exemple de réalisation d'un produit à l'échelle du laboratoire.

15 Exemple

- pesée d'une certaine quantité de poudre oxydée;
- introduction du HCl dilué en quantité suffisante pour que la poudre soit bien propre mais insuffisante pour éviter la présence d'un précipité CuCl sur la poudre.

20 Le temps de réaction est optimisé. Simultanément, un test d'acidité ainsi qu'un test de colorimétrie permettent d'estimer l'efficacité du nettoyage de la couche d'oxyde.

La poudre est ensuite filtrée et rincée dans
25 le même type de solution qui a servi à son nettoyage. Puis elle est rincée dans une solution ammoniacale; enfin, lavée abondamment à l'eau distillée et séchée à l'alcool. Toutes les opérations sont effectuées en évitant au maximum le contact de la poudre avec l'air.

30 Le cuivre nettoyé est introduit directement dans le polymère en solution. Trois pesées sont nécessaires pour éviter l'exposition trop longue à l'air: une pesée précise du récipient contenant la solution polymère-solvant, une pesée grossière de manière à obtenir la quantité de cuivre approximativement désirée et enfin une
35 pesée précise du récipient contenant la solution et le cuivre introduit. La quantité exacte de cuivre est donc évaluée par différence, l'erreur est estimée inférieure

au 1/1000 de g. A noter que le cuivre dès son introduction dans la solution semble protégé contre l'oxydation très probablement en raison des antioxydants présents dans le polystyrène industriel mais ceci n'exclut pas la possibilité d'une faible oxydation ou d'adsorption à la surface des grains de différentes impuretés.

10

15

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

05 1. Procédé de préparation de polymères conduc-
teurs caractérisé en ce qu'un mélange de particules con-
ductrices est réalisé dans une solution de polymères, en
ce que cette préparation est coulée sous forme d'un film
ou d'une plaque, de préférence sur un substrat, et en ce
10 que le solvant est ensuite évaporé.

 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé
en ce que des particules de cuivre sont utilisées comme
particules conductrices.

15

 3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé
en ce que les particules de cuivre présentent une granu-
lométrie de l'ordre de 1 à 10 μm .

20 4. Procédé selon la revendication 2 ou 3 caracté-
risé en ce que les particules de cuivre sont obtenues
par soufflage d'un écoulement de cuivre en fusion.

 5. Procédé selon l'une quelconque des revendica-
25 tions précédentes 2 à 4 caractérisé en ce que les parti-
cules de cuivre présentent une forme irrégulière de pré-
férence une forme aciculaire.

 6. Procédé selon l'une quelconque des revendica-
30 tions précédentes 2 à 5 caractérisé en ce que les parti-
cules de cuivre subissent un décapage, de préférence à
l'aide d'une solution HCl.

 7. Procédé selon l'une quelconque des revendica-
35 tions précédentes 1 à 6 caractérisé en ce que la concen-
tration des particules conductrices dans le polymère est
de l'ordre de 50%.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 7 caractérisé en ce que le polymère utilisé dans la préparation est du polystyrène.

05 9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que le polystyrène présente une forme impure due à la présence de divers additifs.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 9 caractérisé en ce qu'un solvant utilisé pour la préparation du polymère appartient à la série benzénique, de préférence est du xylène.

15 11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que la dissolution du polymère dans le solvant se réalise à chaud.

20 12. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que la dissolution du polymère dans le solvant est précédé d'un refroidissement de la solution.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 12 caractérisé en ce que la concentration du polymère est limitée par des valeurs de viscosité permettant l'introduction des particules conductrices dans la solution.

30 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 13 caractérisé en ce que l'on travaille en l'absence d'oxygène de préférence sous atmosphère d'azote.

35 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 14 caractérisé en ce qu'un compactage ultérieur du polymère conducteur est réalisé.

16. Polymère conducteur obtenu selon le procédé

08900266

9

decrit dans l'une quelconque des revendications précédentes.

17. Polymère conducteur selon la revendication 16
05 caractérisé en ce qu'il présente une résistivité électrique de l'ordre de 10^{-5} ohm.m.



Office européen
des brevets

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

Numero de la demande
nationale

BE 8900266
B0 1862

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	US-A-4 382 981 (S.R. STOETZER et al.) * En entier * -----	1-3,7- 10,13	H 01 B 1/22
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			H 01 B 1/00
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
06-11-1989		DROUOT M.C.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

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

BE 8900266
B0 1862

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 20/11/89

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 4382981	10-05-83	US-A- 4305847	15-12-81
		CA-A- 1148346	21-06-83
		DE-A- 3028114	12-02-81
		FR-A, B 2462770	13-02-81
		GB-A, B 2055386	04-03-81
		JP-A- 56036553	09-04-81
		NL-A- 8004291	28-01-81
