



(51) Classification internationale des brevets :

B29B 7/08 (2006.01) C08J 5/10 (2006.01)
B29B 7/12 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
B29B 7/18 (2006.01) C08K 7/00 (2006.01)
B29B 7/22 (2006.01) B29B 7/24 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) B29B 7/82 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2015/053415

(22) Date de dépôt international :

10 décembre 2015 (10.12.2015)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1462507 16 décembre 2014 (16.12.2014) FR

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : KORZHENKO, Alexander; 47, Boulevard Alsace Lorraine, 64000 Pau (FR). BORDERE, Serge; 15, Rue de Guindalos, 64110 Jurancon (FR). MERCERON, Amélie; 3, Allée Emilia, 64230 Aussevielle (FR).

(74) Mandataire : BORIN, Lydie; API Conseil, Technopole Hélioparc, 2 Avenue Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : MIXING DEVICE FOR THE MANUFACTURE OF A COMPOSITE MATERIAL FROM A POWDER COMPRISING CARBON-BASED NANOFILLERS AND AN ELASTOMER RESIN

(54) Titre : DISPOSITIF DE MÉLANGE POUR LA FABRICATION D'UN MATÉRIAU COMPOSITE À PARTIR D'UNE POUDRE COMPRENANT DES NANOCARGES CARBONÉES ET D'UNE RÉSINE ÉLASTOMÈRE

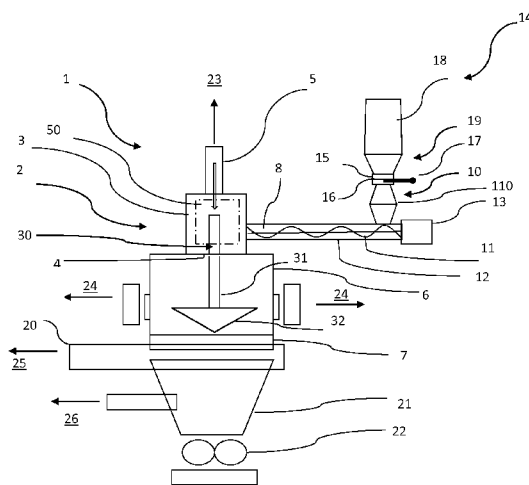


FIG. 1

(57) Abstract : Mixing device (1) and process for the manufacture of a composite material from at least one powder comprising carbon-based nanofillers such as CNTs, and at least one elastomer resin, comprising a mixer (2) that makes it possible to mix the powder with the elastomer resin, a feed system (10) that makes it possible to introduce the powder into the mixer, said feed system comprising a charging device (14) that cooperates with a feed screw (11) that opens into the mixer, a piston (30) capable of being displaced from the chimney (5) in the mixer, and contributing with said mixer to the mixing of the powder with the elastomer resin.

(57) Abrégé : Dispositif (1) et procédé de mélange pour la fabrication d'un matériau composite à partir d'au moins une poudre comportant des nanocharges carbonées comme des NTC, et d'au moins une résine élastomère, comprenant un mélangeur (2) permettant de mélanger la poudre avec la résine élastomère, un système d'alimentation (10) permettant d'introduire la poudre dans le mélangeur, ledit système d'alimentation comprenant un dispositif de chargement (14) coopérant avec une vis d'alimentation (11) débouchant dans le mélangeur, un piston (30) apte à se déplacer à partir de la cheminée (5) dans le mélangeur, et contribuant avec ledit mélangeur au mélange de la poudre avec la résine élastomère.

DISPOSITIF DE MÉLANGE POUR LA FABRICATION D'UN MATÉRIAU
COMPOSITE À PARTIR D'UNE POUDRE COMPRENANT DES NANOCHARGES
CARBONÉES ET D'UNE RÉSINE ÉLASTOMÈRE

5

[0001] L'invention concerne le domaine des matériaux composites à base de résines polymères, et plus particulièrement celui des matériaux composites obtenus à partir de résine polymère et de nanocharges carbonées.

10

[0002] Dans la description qui va suivre on entend par nanocharges carbonées, les nanotubes de carbone (NTC), les nanofibres de carbone, le graphène, le noir de carbone, ou un mélange des dites nanocharges carbonées, ou des nanotubes de carbone en association avec une autre nanocharge.

15

[0003] L'invention s'applique tout particulièrement mais non exclusivement à la réalisation des matériaux composites obtenus à partir de résine polymère et de nanotubes de carbone (NTC) seuls ou en association avec les nanocharges précitées.

20

[0004] Plus particulièrement, l'invention concerne un dispositif pour la fabrication d'un matériau composite à partir d'au moins une poudre comprenant des nanocharges carbonées et de préférence des nanotubes de carbone (NTC), et d'au moins une résine polymère constituée d'une résine élastomère thermodurcissable. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel matériau composite, ainsi qu'une pièce en matériau composite obtenue par la mise en œuvre de ce procédé.

[Art antérieur]

25

[0005] Les élastomères sont des polymères dotés de propriétés d'élasticité caoutchoutique qui trouvent une application dans divers domaines, dont la fabrication de pièces automobiles telles que des pneumatiques, des joints ou des tubes, la pharmacie, l'industrie électrique, les transports ou le bâtiment, par exemple. Dans certaines de ces applications, il peut être intéressant de leur conférer des propriétés de conduction électrique et/ou d'améliorer leurs propriétés mécaniques.

30

Pour ce faire, il est possible de leur incorporer des charges conductrices telles que des nanotubes de carbone (ou NTC).

[0006] L'incorporation de nanocharges comme des NTC dans des compositions élastomériques est, dans l'industrie, conditionnée par les techniques de mélange et l'équipement utilisé. Dans des conditions usuelles, une résine polymère, en particulier une résine élastomère est introduite dans un mélangeur, puis d'autres composants sont ajoutés à la résine élastomère, dans le mélangeur, et dans des quantités prédéterminées. Cependant, cette technique est difficilement applicable dans le cas d'ajout de nanocharges comme des NTC à une résine élastomère. En effet, les NTC ont tendance à former des agrégats. Ainsi, une partie des NTC introduits dans le mélangeur restent sous forme d'agrégats qui sont alors encapsulés dans la résine au lieu d'être dispersés de façon homogène au sein de ladite résine. Une autre partie des NTC vient se positionner dans le mélangeur sans se mélanger à la résine, et est souvent perdue dans la presse de vidange ou emportée par les flux d'air circulant dans l'installation.

[0007] Le document WO 2007/035442 décrit un procédé pour incorporer de 0,1 à 30% en poids, et de préférence de 0,1 à 1% en poids, de NTC dans une base de résine siliconée liquide ou solide, consistant à disperser ceux-ci dans la base de résine à l'aide de dispositif de mélangeage classiques, de broyeurs à cylindres ou d'ultrasons. L'Exemple 7 de ce document divulgue plus précisément un mélange-maître à 25% en poids de NTC, préparé par dispersion des NTC dans une base de résine siliconée à l'aide d'un mélangeur 2 Waring (mélangeur à couteaux). Le mélange-maître obtenu se présente sous la forme d'une poudre libre mouillée.

[0008] La technique proposée dans ce document ne permet pas de disperser des quantités supérieures à 25% en poids de charges d'aussi faible densité apparente que les NTC. En particulier, il n'est pas possible d'incorporer dans les résines ces taux de NTC sans former sensiblement d'agrégats de plus de 10 μm à partir de ceux-ci, compte tenu de leur structure naturellement très enchevêtrée. Cette mauvaise dispersion des NTC engendre une fragilisation des composites formés à partir de ceux-ci, qui se traduit notamment par l'apparition de nanofissures.

[0009] Par ailleurs, sachant que la densité apparente des NTC est environ dix fois inférieure à celle de la résine élastomère, le chargement des NTC dans le mélangeur

n'est pas aisé. Il est souvent effectué via des poches de grand volume contenant une quantité prédéterminée de poudre de NTC, qui est directement versée dans le mélangeur. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle mène à un mélange hétérogène des NTC au sein de la résine élastomère, ce qui aboutit généralement à des résines ou à des matériaux composites possédant de mauvaises propriétés mécaniques.

[0010] Le document WO 2010/109118 décrit un procédé de préparation d'un matériau composite renfermant plus de 5% en poids et jusqu'à 70% en poids de nanotubes de carbone, et comprenant l'introduction d'une base de résine élastomère et de NTC dans un co-malaxeur, le malaxage de ces deux composants, puis la récupération du matériau composite formé. La poudre de NTC est introduite dans le co-malaxeur par la trémie d'alimentation dudit co-malaxeur. Cependant, ce document ne décrit pas de méthode d'introduction particulière de la poudre de NTC dans le co-malaxeur permettant d'éviter la formation d'agréats de NTC dans ledit mélangeur et l'obtention d'un mélange homogène de NTC dans la résine élastomère.

[0011] On pourra également se reporter à l'état de la technique constitué par le document US 4 022 440. Ce document décrit un dispositif de fabrication d'un matériau plastique. Le dispositif comprend un cylindre alimenté par une entrée au moyen d'une trémie contenant un mélange résine polymères thermoplastiques ou thermodurcissables et additifs via un convoyeur à vis et un piston. Dans ce document, la résine et l'additif sont tous les deux introduits dans la trémie, puis amenés à l'entrée du mélangeur par le convoyeur à vis sous l'effet du piston qui permet ensuite d'obturer ladite entrée. Le piston est mobile dans l'entrée et permet d'amener le mélange résine-additif du convoyeur à vis jusqu'au cylindre.

[0012] On pourra aussi se reporter à l'état de la technique constitué par le document US 5 297 865. Ce document décrit une machine de mélange d'un matériau thermoplastique avec des charges. La machine de mélange comprend une machine de conditionnement/chauffage à vis du matériau thermoplastique, et une filière d'injection débouchant sur une chambre de mélange et permettant d'injecter le matériau thermoplastique conditionné dans ladite chambre de mélange. Selon ce document, les charges sont introduites dans la chambre de mélange via un manche

d'alimentation et le matériau thermoplastique est introduit via la machine de conditionnement/chauffage à vis munie de la filière d'injection. Le poinçon décrit sert à faciliter l'entrée des charges dans la chambre de mélange et à fermer cette dernière. Ce document décrit une machine dans laquelle l'introduction du matériau thermoplastique et l'introduction des charges dans le mélangeur sont réalisées par des moyens d'introduction distincts qui sont respectivement la machine à vis et l'arbre d'alimentation.

[0013] Aucun des documents de l'état de la technique ne permet de résoudre le problème du contrôle et de la régulation de l'introduction de la poudre de nanocharges lors de son mélange avec une résine élastomère.

[0014] L'invention a donc pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur en proposant un dispositif pour la fabrication d'un matériau composite à partir d'au moins une poudre comprenant des nanotubes de carbone (NTC), et d'au moins une base de résine élastomère, permettant de contrôler et de réguler l'introduction de la poudre comprenant des NTC lors du mélange de la résine élastomère avec ladite poudre. Le dispositif permet ainsi d'obtenir un mélange homogène de la poudre avec la résine élastomère, et ainsi d'obtenir un matériau composite possédant de bonnes propriétés mécaniques. Le dispositif permet en outre de fabriquer un matériau composite en assurant de façon optimale la sécurité de l'opérateur.

[Brève description de l'invention]

[0015] A cet effet, l'invention a pour objet un dispositif de mélange pour la fabrication d'un matériau composite à partir d'au moins une poudre comprenant des nanocharges carbonées, et d'au moins une résine élastomère, principalement caractérisé en ce qu'il comprend :

- un mélangeur permettant de mélanger la poudre avec la résine élastomère, ledit mélangeur comportant une cheminée,
- un système d'alimentation permettant d'introduire la poudre dans le mélangeur, ledit système d'alimentation comprenant un dispositif de chargement coopérant avec une vis d'alimentation débouchant dans le mélangeur,

- un piston apte à se déplacer dans la cheminée du mélangeur et à contribuer avec ledit mélangeur au mélange de la poudre avec la résine élastomère.

[0016] Selon d'autres caractéristiques optionnelles du dispositif de mélange :

- 5 - Le dispositif de chargement comprend un récipient raccordé à un dispositif de couplage à double vanne assurant le passage de la poudre dans la vis d'alimentation de manière sécurisée ;
- Le dispositif de couplage comprend une vanne active connectée au récipient et une vanne passive connectée à l'entrée d'introduction de la poudre dans la vis d'alimentation, la vanne active et la vanne passive étant destinées à être
10 raccordées pour permettre le transfert de la poudre du récipient dans la vis d'alimentation ;
- La vis d'alimentation du système d'alimentation possède un rapport Longueur/Diamètre, dit rapport L/D, allant de 10 à 70, de préférence de 20 à 70 et préférentiellement de 40 à 60.
- 15 - Le mélangeur comprend un sas de chargement constituant l'entrée dudit mélangeur, le sas de chargement étant relié à la vis d'alimentation, de sorte que la poudre pénètre directement dans ledit sas après la sortie de la vis d'alimentation, ledit mélangeur comprenant en outre une chambre de mélange située sous le sas de chargement et susceptible de communiquer avec ledit
20 sas ;
- Le sas de chargement est muni d'une fermeture sécurisée étanche séparant ledit sas de chargement de la chambre de mélange ;
- Avantageusement, la fermeture sécurisée est réalisée par la tête du piston et/ou par une porte.
- 25 - Le sas de chargement comporte en outre une porte permettant l'introduction de la résine polymère dans ledit sas ;
- Avantageusement la porte d'introduction de la résine est fixée au sas de manière à pouvoir basculer en arrière à l'extérieur du sas, ladite porte comporte en outre des flancs sur les côtés facilitant l'introduction de la résine.

- Le mélangeur comporte des moyens d'extraction comprenant des préfiltres et des filtres ;
- La poudre comprenant des nanocharges carbonées comporte des nanotubes de carbone (NTC) ou des nanofibres de carbone ou du graphène, ou du noir de carbone, ou un mélange des dites nanocharges carbonées, ou de préférence des nanotubes de carbone seuls ou en association avec une autre nanocharge.
- La poudre comprenant des nanocharges carbonées introduite dans le mélangeur comprend en outre au moins un agent de vulcanisation ;
- La poudre comprenant des nanocharges carbonées introduite dans le mélangeur comprend en outre au moins un additif.
- Avantageusement, la poudre comprenant des nanocharges carbonées comporte des nanotubes de carbone (NTC).

[0017] L'invention se rapporte en outre à un procédé de fabrication d'un matériau composite comprenant au moins une poudre comportant des nanocharges carbonées, et au moins une résine élastomère, ledit procédé étant mis en œuvre par le dispositif de mélange précédemment décrit, principalement caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) Introduction de la résine élastomère dans le mélangeur,
- b) Introduction de la poudre dans le mélangeur via le système d'alimentation et contrôle du débit d'introduction par un réglage de la vitesse de rotation de la vis d'alimentation,
- c) Mélange de la résine élastomère et de la poudre dans le mélangeur afin d'obtenir un matériau composite,
- d) Mise en forme du matériau composite obtenu à l'étape c).

[0018] Selon d'autres caractéristiques optionnelles du procédé de fabrication :

- la poudre comprenant des nanocharges carbonées comporte des nanotubes de carbone (NTC) ou des nanofibres de carbone ou du graphène, ou du noir de

carbone, ou un mélange des dites nanocharges carbonées, ou de préférence des nanotubes de carbone seuls ou en association avec une autre nanocharge,

- la poudre comprenant des nanocharges carbonées introduite dans le mélangeur comprend en outre au moins un agent de vulcanisation,

- 5 - La poudre comprenant des nanocharges carbonées comporte des nanotubes de carbone (NTC) ou des nanofibres de carbone ou du graphène, ou du noir de carbone, ou un mélange des dites nanocharges carbonées, ou de préférence des nanotubes de carbone seuls ou en association avec une autre nanocharge.

- Les quantités de résine élastomère et de poudre introduites lors des étapes a) et b) sont telles qu'elles permettent d'obtenir un matériau composite lors de l'étape c) dont le pourcentage massique en NTC est dans la gamme de 1% à 60%, de préférence supérieur à 10% dans cette gamme; préférentiellement supérieur à 20%, et de manière davantage préférée supérieur à 30%.

- 15 - Le pourcentage massique de NTC dans le matériau composite est inférieur à 60%, de préférence inférieur à 50%, et de manière davantage préférée inférieur à 40%

- Le pourcentage massique de NTC dans le matériau composite est préférentiellement compris entre 30% et 40%.

- Lors de l'étape b), la poudre comprenant des NTC est introduite dans le mélangeur de manière séquencée, selon une ou plusieurs séquences d'introduction d'un volume de poudre correspondant à une fraction du volume total de poudre à introduire, chaque séquence comprenant une ou plusieurs introductions de poudre ;

- 25 - La poudre est introduite dans le mélangeur via le système d'alimentation selon un nombre entier n de séquences, chaque séquence comprenant un nombre entier i d'introductions de poudre, de préférence, n est compris entre 1 et 5, et avantageusement entre 2 et 3 et de préférence, i est compris entre 1 et 10, et avantageusement entre 4 et 8 ;

- 30 - Le procédé de fabrication d'un matériau composite comprend, préalablement à l'étape b), une étape de mélange de la résine élastomère, alors seule dans le mélangeur pendant une durée comprise entre 1 minute et 15 minutes, de

préférence entre 1 minute et 10 minutes, de manière davantage préférée, le temps de mélange de la résine élastomère est égal à 5 minutes et la température de mélange de la résine élastomère est dans une gamme de 100°C à 160°C, la résine ayant une température dans une gamme de 40 à 60 °C avant l'introduction des nanocharges carbonées.

[0019] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante donnée à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence aux Figures annexées qui représentent :

- La Figure 1, un schéma du dispositif de mélange,
- La Figure 2, un schéma du mélangeur et du piston, ledit piston étant en position haute,
- La Figure 3, un schéma du mélangeur et du piston, ledit piston étant en position basse,
- La Figure 4, une image au microscope optique d'une plaque en matériau composite obtenue par la mise en œuvre du dispositif de mélange selon l'exemple 1 selon l'invention,
- La Figure 5, une image au microscope optique d'une plaque en matériau composite obtenue par la mise en œuvre du dispositif de mélange selon l'exemple 2, selon l'invention.

[Description détaillée de l'invention]

[0020] La résine élastomère comprend, voire est constituée par, un ou plusieurs polymères choisis parmi : les polymères fluorocarbonés ou fluorosiliconés ; les résines nitriles ; les homo- et copolymères du butadiène, éventuellement fonctionnalisées par des monomères insaturés tels que l'anhydride maléique, l'acide (méth)acrylique, et/ou le styrène (SBR) ; le néoprène (ou polychloroprène) ; le polyisoprène ; les copolymère d'isoprène avec le styrène, le butadiène, l'acrylonitrile et/ou le méthacrylate de méthyle ; les copolymères à base de propylène et/ou d'éthylène et notamment les terpolymères à base d'éthylène, de propylène et de diènes (EPDM), ainsi que les copolymères de ces oléfines avec un (méth)acrylate d'alkyle ou l'acétate de vinyle ; les caoutchoucs butyle halogénés ; les résines de

silicone ; les polyuréthanes ; les polyesters ; les polymères acryliques tels que le poly(acrylate de butyle) porteur de fonctions acide carboxylique ou époxy ; ainsi que leur dérivés modifiés ou fonctionnalisés et leurs mélanges.

[0021] De préférence, la résine élastomère comprend, voire est constituée par, un ou plusieurs polymères choisis parmi: les résines nitriles, en particulier les copolymères d'acrylonitrile et de butadiène (NBR) ; les résines de silicone, en particulier les poly(diméthylsiloxanes) porteurs de groupes vinyliques ; les polymères fluorocarbonés, en particulier les copolymères d'hexafluoropropylène (HFP) et de difluorure de vinylidène (VF2) et les terpolymères d' d'hexafluoropropylène (HFP), de difluorure de vinylidène (VF2) et de tétrafluoroéthylène (TFE), chaque monomère pouvant représenter plus de 0% et jusqu'à 80% du terpolymère ; et leurs mélanges.

[0022] La description qui suit est faite avec comme exemple de réalisation une poudre comprenant des nanocharges carbonées comportant des nanotubes de carbone (NTC).

[0023] La poudre décrite ci-après comprend des nanotubes de carbone, mais en plus des nanotubes de carbone, d'autres composés. Elle comprend par exemple au moins un agent de vulcanisation tels que des dérivés du soufre ou des peroxydes organiques, et éventuellement un accélérateur de vulcanisation, ainsi que divers additifs tels que des antioxydants, des lubrifiants, des pigments (oxyde de zinc, lithopone par exemple), des stabilisants, des charges ou renforts, des agents anti-statiques, des fongicides, des agents ignifugeants, des agents de texture, des agents améliorant la conductivité électrique (noir de carbone structuré par exemple). Les composés présents dans la poudre, en plus des NTC, se présentent nécessairement sous forme de poudre de manière à former un mélange de poudres. De préférence, la taille des particules de la poudre ou du mélange de poudres est inférieure ou égale à 1000 μm . Dans la suite, on désignera par « poudre » une poudre comprenant des NTC ou un mélange de poudres comprenant des NTC pouvant comprendre d'autres composés.

[0024] Le dispositif de mélange 1 pour la fabrication d'un matériau composite selon l'invention est représenté sur la Figure1. Il comprend un système d'alimentation 10 lié à un mélangeur 2, et permettant d'introduire une poudre comprenant des NTC dans le mélangeur.

[0025] Le système d'alimentation comprend une vis d'alimentation 11 reliée à un dispositif de chargement 14 coopérant avec ladite vis pour l'introduction de la poudre dans le mélangeur 2. La vis d'alimentation 11 permet le transfert de la poudre comprenant des NTC depuis le dispositif de chargement 14 jusqu'au mélangeur 2. Elle est située dans un fourreau 12 et comporte une cannelure hélicoïdale de manière à constituer une vis sans fin. De plus, elle possède un rapport Longueur/Diamètre, dit rapport L/D, allant de 10 à 70, de préférence de 20 à 70 et préférentiellement de 40 à 60. Le fourreau 12 contenant la vis d'alimentation 11 peut être chauffé afin de permettre l'introduction de la poudre dans le mélangeur à une température supérieure à la température ambiante. De préférence, le fourreau n'est pas chauffé et l'introduction de la poudre dans le mélangeur est dès lors effectuée à température ambiante.

[0026] La vis d'alimentation 11 comporte également un arbre mobile en rotation autour de son axe longitudinal, et dont la rotation est générée par un moteur 13. La rotation de l'arbre entraîne la rotation de la vis, et ainsi le déplacement de la poudre située dans les cavités de la vis délimitées par l'arbre, la cannelure hélicoïdale, et le fourreau, jusqu'au mélangeur.

[0027] Le réglage de la vitesse de rotation de la vis d'alimentation 11 permet de régler le débit d'introduction de la poudre comprenant des NTC dans le mélangeur 2, et ainsi de réguler et de contrôler la quantité de poudre introduite dans le mélangeur, de manière à obtenir un mélange optimal de ladite poudre et de la résine élastomère dans ledit mélangeur.

[0028] Une première extrémité de la vis d'alimentation 11 débouche sur le sas de chargement 3 du mélangeur 2, et une deuxième extrémité de ladite vis est liée au dispositif de chargement 14 du système d'alimentation 10. Ledit dispositif de chargement de la poudre comprenant des NTC comprend un récipient 18 apte à être raccordé à un dispositif de couplage à double vanne 19, de type vanne papillon ou vanne Buck® commercialisé par la société GEA Pharma Systems et décrit dans le document WO 2009/098424. En particulier, le récipient 18 est constitué d'un fût métallique contenant une quantité prédéterminée de poudre comprenant des NTC.

[0029] Par quantité prédéterminée, on entend une quantité de poudre telle que le pourcentage massique final de NTC dans le matériau composite, c'est-à-dire le ratio

entre la masse de NTC introduite et la masse de matériau composite obtenu, correspond à la valeur souhaitée. De préférence, le pourcentage massique de NTC dans le matériau composite est NTC est dans la gamme de 1% à 60% et de préférence supérieur à 10% et jusqu'à 60% ; de préférence supérieur à 10% dans cette gamme; préférentiellement supérieur à 20%, et de manière davantage préférée supérieur à 30%. De manière préférée ce pourcentage est inférieur à 60%, de préférence inférieur à 50%, et de manière davantage préférée inférieur à 40%. Dans un exemple préféré, le pourcentage massique de NTC dans le matériau composite est compris entre 30% et 40%. A cette quantité prédéterminée correspond un volume et une masse de poudre de NTC.

[0030] Le dispositif de couplage à double vanne 19 comporte une première vanne 15, dite vanne active, et une deuxième vanne 16, dite vanne passive. La vanne active 15 est connectée au récipient 18 et la vanne passive 16 est connectée à l'entrée 110 d'introduction de la poudre de la vis d'alimentation 11. Le dispositif de couplage à double vanne 19 comporte une commande d'ouverture 17 située à la périphérie de la vanne active 15 et permettant l'ouverture et la fermeture des vannes du dispositif de couplage. L'ouverture n'est possible que lorsque les deux vannes sont couplées l'une à l'autre. La commande d'ouverture 17 est verrouillée en l'absence de couplage. Un tel dispositif permet de réaliser le transfert de la poudre comprenant des NTC vers la vis d'alimentation en toute sécurité, sans fuite desdits NTC vers le milieu extérieur, et sans contact entre la poudre comprenant des NTC et le milieu extérieur. Ainsi, le volume de poudre pénétrant dans la vis d'alimentation correspond précisément au volume de poudre que l'on souhaite utiliser pour la fabrication du matériau composite, initialement présent dans le récipient 18.

[0031] Il est également possible de piloter l'ouverture, et en particulier le degré d'ouverture des vannes actives et passives du dispositif de couplage 19 pour faire varier le débit d'introduction de la poudre comprenant des NTC dans le mélangeur, de manière à obtenir un mélange optimal de ladite poudre et de la résine élastomère dans le mélangeur.

[0032] Le système d'alimentation 10 forme un circuit parfaitement isolé du milieu extérieur, de sorte que le transfert de la poudre depuis le récipient 18 jusqu'au mélangeur 2 s'effectue sans contact entre ladite poudre et ledit milieu extérieur. Le

volume de poudre pénétrant dans le mélangeur 2 correspond précisément au volume de poudre que l'on souhaite utiliser pour la fabrication du matériau composite, transféré depuis la vis d'alimentation 11. Le système d'alimentation 10 permet ainsi d'augmenter sensiblement la précision du volume de poudre introduit dans le mélangeur 2.

[0033] Par ailleurs, le contrôle du débit d'introduction de la poudre dans le mélangeur 2 grâce au système d'alimentation 10 permet une meilleure incorporation de la poudre comprenant des NTC dans la résine élastomère, et contribue ainsi à l'obtention d'un matériau composite homogène, sans agrégats, en particulier sans agrégats de NTC, et possédant de bonnes propriétés mécaniques et/ou électriques, étant connu que les NTC sont d'excellents conducteurs électriques.

[0034] Le mélangeur 2 comprend avantageusement un sas de chargement 3 constituant l'entrée dudit mélangeur, et débouchant sur la chambre de mélange 6. Le sas de chargement 3 est relié à la vis d'alimentation 11, de sorte que la poudre pénètre directement dans ledit sas après la sortie de la vis d'alimentation. Le sas de chargement 3 est surmonté d'une cheminée 5 et comporte une porte 50 permettant l'introduction de la résine polymère dans ledit sas. Avantageusement la porte 50 est une porte fixée au sas de manière à pouvoir basculer en arrière à l'extérieur du sas, ladite porte comporte en outre des flancs sur les côtés facilitant l'introduction de la résine. Avantageusement, la porte 5 est munie de charnières sur sa base inférieure pour permettre le basculement en arrière vers l'extérieur et les flancs obturent l'intervalle entre le sas et les bords de la porte empêchant à la résine de tomber en dehors du sas.

[0035] Le sas de chargement 3 est muni d'une fermeture sécurisée étanche 4 séparant ledit sas de chargement de la chambre de mélange 6. La fermeture 4 est réalisée par la tête du piston 30 et/ou par une porte prévue à cet effet.

[0036] Par mélangeur, on entend, dans la présente description, un appareillage classiquement utilisé dans l'industrie des matières plastiques pour le mélange à l'état fondu de polymères thermoplastiques et d'additifs en vue de produire des composites. Dans cet appareillage, qui comprend habituellement un rotor pourvu d'ailettes adaptées à coopérer avec des dents montées sur un stator, la composition polymérique et les additifs sont mélangés sous un fort cisaillement. La matière

fondue sort généralement de l'appareillage sous une forme physique solide agglomérée, par exemple sous forme de granulés, ou sous forme de joncs, de bande ou de film.

[0037] Des exemples de mélangeurs utilisables selon l'invention sont les mélangeurs BUSS ® MDK 46 et ceux de la série BUSS ® MKS ou MX, commercialisés par la société BUSS AG, qui sont tous constitués d'un arbre à vis pourvu d'ailettes, disposé dans un fourreau chauffant éventuellement constitué de plusieurs parties et dont la paroi interne est pourvue de dents de malaxage adaptées à coopérer avec les ailettes pour produire un cisaillement de la matière malaxée. L'arbre est entraîné en rotation, et pourvu d'un mouvement d'oscillation dans la direction axiale, par un moteur. Ces mélangeurs peuvent être équipés d'un système de fabrication de granulés, adaptés par exemple à leur orifice de sortie, qui peut être constitué d'une vis d'extrusion ou d'une pompe.

[0038] De manière avantageuse, le mélangeur est un mélangeur interne à deux vis (non représentées sur les schémas), permettant un mélange optimal des composants.

[0039] Le mélangeur 2 est également muni, à son extrémité inférieure, d'une trappe de vidange 7 située à l'aplomb d'une trémie de réception 21. Ainsi, lorsque l'étape de mélange de la résine élastomère et de la poudre comprenant des NTC est terminée, la trappe de vidange 7 est ouverte et le matériau composite nouvellement formé tombe dans la trémie de réception 21. La trappe de vidange et la trémie de réception sont séparées par un tiroir de sécurité 20 empêchant notamment le contenu de la chambre de mélange 6 de tomber dans la trémie de réception 21 lorsque la trappe de vidange a été ouverte par erreur. Lorsque le matériau composite est formé et que l'étape de mélange est terminée, le tiroir de sécurité 20 et la trappe de vidange 21 s'ouvrent, permettant le transfert du matériau composite depuis la chambre de mélange 6 jusqu'à la trémie de réception 21. Le tiroir de sécurité 20 peut être ouvert avant ou simultanément à l'ouverture de la trappe de vidange 21.

[0040] Le dispositif de mélange 1 pour la fabrication du matériau composite comprend en outre un piston 30 comportant un corps 31 et une base 32. Le corps 31 du piston traverse l'extrémité supérieure de la chambre de mélange 6, de sorte qu'une partie du corps du piston se trouve dans la chambre et une autre partie se

trouve dans la cheminée 5 de ladite chambre. Ainsi, le piston 30 est apte à se déplacer dans la cheminée 5 du mélangeur 2 jusqu'à la chambre de mélange 6 entre au moins une première position, dite position haute illustrée par la figure 2, et au moins une deuxième position, dite position basse illustrée par la figure 3. En position

5 haute, le piston 30 n'est pas en contact avec le mélange résine élastomère – poudre comprenant des NTC.

[0041] Lorsque le piston 30 est en position haute, comme représenté sur la Figure 2, le mélange résine élastomère – poudre comprenant des NTC occupe un volume VM_i , ou volume de mélange résine-poudre à la i -ème introduction de poudre, défini

10 par sa longueur L , sa largeur l , et sa hauteur h . Ce volume est susceptible de varier, pendant la mise en œuvre du procédé de fabrication selon l'invention, entre un volume VM_0 correspondant au volume de mélange résine-poudre initial lorsque seule la résine polymère a été introduite dans la chambre de mélange, et un volume VM_f correspondant au volume de mélange final lorsque la totalité de la poudre

15 comprenant des NTC a été introduite dans ladite chambre de mélange.

[0042] Lorsque le piston 30 est en position basse, comme représenté sur la Figure 3, une partie inférieure du piston, incluant la base 32, est immergée dans le mélange résine polymère – poudre. Au volume VM_i occupé par le mélange résine polymère – poudre à la i -ème introduction de poudre vient s'ajouter le volume de la partie du

20 piston immergée dans ledit mélange notée VP , de sorte que le volume total à la i -ème introduction de poudre noté VT_i est tel que $VT_i = VM_i + VP$. Ce volume VT_i est défini par sa longueur L , sa largeur l , et sa hauteur H , avec H supérieure à h .

[0043] La résine élastomère est introduite de préférence en une fois dans le sas de chargement 3 par la porte 50, puis dans la chambre de mélange 6 suite à l'ouverture

25 de la porte sécurisée 4 du sas de chargement 3 et/ou piston en position haute. Il est également possible d'introduire la résine élastomère en plusieurs fois. Dans tous les cas, la totalité de la résine élastomère est introduite dans la chambre de mélange 6 du mélangeur 2 avant l'introduction de la poudre comprenant des NTC dans ledit mélangeur.

[0044] La résine élastomère est introduite sous la forme solide, par exemple sous

30 forme de particules broyées dans le mélangeur 2 et liquéfiée dans le mélangeur par

le chauffage et le cisaillement avant l'introduction des NTC, la température de la résine se réchauffant et passant à une valeur de 40°C à 60°C.

[0045] La poudre comprenant des NTC est introduite dans le mélangeur 2 de manière séquentielle, c'est-à-dire selon une ou plusieurs séquences d'introduction d'un volume de poudre correspondant à une fraction du volume total de poudre à introduire. Chaque séquence peut comprendre une ou plusieurs introductions de poudre. Le volume de poudre ajouté à chaque introduction peut être identique ou différent d'une introduction à une autre. De préférence, le volume de poudre ajouté à chaque introduction est identique d'une introduction à une autre. De même, le volume de poudre introduit à chaque séquence peut être identique ou différent d'une séquence à une autre. De préférence, le volume de poudre introduit à chaque séquence est différent d'une séquence à une autre.

[0046] Entre chaque introduction de poudre dans la chambre de mélange 6, le piston 30 est descendu en position basse et est alors en contact avec le mélange résine-poudre. La descente du piston, en contact avec le mélange de volume V_{Mi} , provoque une montée du niveau dudit mélange, le volume total occupé par le mélange et le piston étant $V_{Ti} = V_{Mi} + V_P$, et la hauteur passant de h à H , avec H supérieure ou égale à h . Le déplacement du piston 30 et la montée du niveau du mélange permet d'une part de mélanger, avec la résine élastomère, les NTC qui peuvent s'être déposés sur les parois de la chambre 6 du mélangeur. Cela permet de limiter les pertes de NTC non incorporés dans la résine après mélange, et contribue à l'obtention d'un volume de poudre effectivement mélangée avec la résine sensiblement égal au volume total de poudre introduit dans le dispositif de mélange.

[0047] D'autre part, le mélange résine-poudre est surtout mélangé à proximité des vis du mélangeur. La partie dudit mélange qui est éloignée desdites vis est beaucoup moins mélangée. Cela aboutit à un mélange hétérogène. Le déplacement du piston 30, induisant la compression du mélange et la variation de la hauteur dudit mélange, permet de mélanger de manière optimale l'ensemble du volume dudit mélange, et donc d'obtenir un matériau composite homogène, avec une très bonne dispersion de la poudre, et en particulier de NTC, dans la résine élastomère.

[0048] Le contrôle et la régulation du débit d'introduction de la poudre comprenant des NTC dans le mélangeur 2 par le système d'alimentation 10, et le déplacement

du piston 30 dans ledit mélangeur venant compresser le mélange résine élastomère-poudre, permettent d'obtenir un matériau composite homogène, avec un nombre de défauts réduits par rapport aux techniques connues de l'homme du métier, et avec de bonnes propriétés notamment mécaniques et électriques.

5 [0049] Le dispositif de mélange 1 selon l'invention peut comprendre en outre des moyens d'extraction comportant notamment des préfiltres et des filtres, permettant de minimiser les pertes de charge au niveau des flux d'air, et ainsi de réduire les risques pour un opérateur lors de l'utilisation d'un tel dispositif de mélange. Les moyens d'extractions sont prévus au niveau du sas de chargement, de la chambre
10 de mélange, du tiroir de sécurité, et de la trémie de réception, et sont respectivement numérotés 23, 24, 25, 26 sur la Figure 1. Les moyens d'extraction sont généralement prévus à chaque étape du procédé de fabrication du matériau composite jusqu'au transfert dudit matériau composite dans la trémie de réception 21, sauf au niveau du système d'alimentation 10 de la poudre où ils ne sont pas nécessaires du fait de la
15 présence du dispositif de couplage à double vanne 19.

[0050] Lors de l'introduction de la résine élastomère dans le sas de chargement 3, puis dans la chambre de mélange 6 après ouverture par ouverture de la porte sécurisée 4 et/ou piston en position haute, les moyens d'extraction 23 dudit sas de chargement sont mis en marche, avec un débit d'extraction élevé, afin d'éviter tout
20 contact des particules de résine pouvant être présentes dans l'air avec l'opérateur. Puis le débit d'extraction est réduit lors de l'introduction de la poudre dans le sas de chargement 3, puis dans la chambre de mélange 6, afin d'éviter de former un nuage de particules de poudre en suspension dans ledit sas de chargement.

[0051] Les moyens d'extraction 24 de la chambre de mélange 6 sont mis en marche
25 lors de l'introduction de la poudre et/ou de la résine élastomère dans ladite chambre, et fonctionnent de préférence pendant toute la durée de l'étape de mélange.

[0052] Les moyens d'extraction 25 du tiroir de sécurité 20 et de la trémie de réception 21 sont mis en marche lors de la vidange de la chambre de mélange 6 du mélangeur, et fonctionnent de préférence jusqu'à ce que la trémie de réception ne
30 contienne plus de matériau composite.

[0053] Lorsque l'étape de mélange est terminée, et que le matériau composite, a été obtenu et transféré depuis la chambre de mélange 6 jusqu'à la trémie de

réception 21, ledit matériau composite est susceptible de subir plusieurs étapes de transformation notamment par calandrage, par passages dans des calandres 22, afin d'être mis sous une forme appropriée à une utilisation ultérieure. De préférence, le matériau composite subit une ou plusieurs étapes de calandrage afin de former des plaques. De manière davantage préférée, ces plaques ont une longueur égale à 1 mètre, une largeur égale à 1 mètre, et une faible épaisseur de sorte que lesdites plaques sont aptes à être découpées par un utilisateur sans utilisation de moyens de découpage industriels, par exemple avec un cutter.

[0054] Il est également possible de mettre en forme le matériau composite afin d'obtenir des rubans, des emballages, ou toute autre pièce structurée ou semi-structurée susceptible d'être obtenue par mise en forme d'un tel matériau composite.

[0055] Le matériau composite obtenu peut être mis en forme selon toute technique appropriée, notamment par injection, extrusion, compression ou moulage, suivie d'un traitement de vulcanisation. Un agent de vulcanisation peut être ajouté au matériau composite. L'ajout de l'agent de vulcanisation peut être réalisé pendant l'étape de mélange (dans le cas où sa température d'activation est supérieure à la température de mélange). On préfère toutefois qu'il soit ajouté au matériau composite immédiatement avant ou pendant sa mise en forme, de façon à disposer de plus de latitude pour ajuster les propriétés du composite.

[0056] En variante, le matériau composite selon l'invention peut être utilisé comme mélange-maître et donc dilué dans une matrice polymère pour former un produit composite après mise en forme. Là encore, l'agent de vulcanisation peut être introduit soit pendant l'étape de mélange, soit préférentiellement dans la matrice polymère, c'est-à-dire au cours de la formulation de cette dernière ou lors de sa mise en forme. Dans cette forme d'exécution de l'invention, le produit composite final peut par exemple contenir de 0,01% à 35% en poids de NTC, de préférence de 1,5 à 20% en poids de NTC.

[0057] La matrice polymère contient généralement au moins un polymère choisi parmi les homo- ou copolymères à gradients, à blocs, statistiques ou séquencés, thermodurcissables. On utilise de préférence selon l'invention au moins un polymère choisi parmi ceux listés précédemment. Avantageusement, le polymère inclus dans la matrice polymère appartient à la même classe chimique (résine nitrile, résine

siliconée ou polymère fluorocarboné, par exemple) que l'un au moins des polymères de la résine élastomérique obtenue par le procédé de fabrication selon l'invention.

[0058] La matrice polymère peut en outre renfermer au moins un agent de vulcanisation tels que des dérivés du soufre ou des peroxydes organiques, et éventuellement un accélérateur de vulcanisation, ainsi que divers adjuvants et additifs tels que des antioxydants, des lubrifiants, des pigments (oxyde de zinc, lithopone par exemple), des stabilisants, des charges ou renforts, des agents anti-statiques, des fongicides, des agents ignifugeants, des agents de texture, des agents améliorant la conductivité électrique (noir de carbone structuré par exemple) et des solvants.

[0059] Le produit composite ainsi obtenu peut notamment être utilisé pour la fabrication de joints de carrosserie ou d'étanchéité, de pneus, de plaques anti-bruit, de dissipateurs de charges statiques, de couche conductrice interne pour des câbles à haute et moyenne tension, ou de systèmes anti-vibratoires tels que des amortisseurs automobiles, ou encore dans la fabrication d'éléments de structure de gilets pare-balles.

[0060] Selon la présente invention le procédé de fabrication d'un matériau composite comprenant au moins une poudre nanocharges carbonées, et au moins une résine élastomère, est mis en œuvre par le dispositif de mélange 1 précédemment décrit et comprend les étapes suivantes :

a) Introduction de la résine élastomère dans le mélangeur 2,

b) Introduction de la poudre dans le mélangeur 2 via le système d'alimentation 10 et contrôle du débit d'introduction par un réglage de la vitesse de rotation de la vis d'alimentation,

c) Mélange de la résine élastomère et de la poudre dans le mélangeur afin d'obtenir un matériau composite,

d) Mise en forme du matériau composite obtenu à l'étape c).

La poudre comporte des nanotubes de carbone (NTC).

[0061] Les quantités de résine élastomère et de poudre introduites lors des étapes a) et b) sont telles qu'elles permettent d'obtenir un matériau composite lors de l'étape

c) dont le pourcentage massique en NTC est dans la gamme de 1% à 60% et de préférence supérieur à 10% dans cette gamme. Le pourcentage massique en NTC est préférentiellement supérieur à 20%, et de manière davantage préférée supérieur à 30%. Avantageusement, le pourcentage massique en NTC est inférieur à 60%, de préférence inférieur à 50%, et de manière davantage préférée inférieur à 40%. Dans un exemple préféré, le pourcentage massique de NTC dans le matériau composite est compris entre 30% et 40%.

[0062] Le procédé selon l'invention peut comprendre, préalablement à l'étape b), une étape de mélange de la résine élastomère, alors seule dans le mélangeur. Le temps de mélange de la résine élastomère est compris 1 minute et 15 minutes, de préférence entre 1 minute et 10 minutes, de manière davantage préférée, le temps de mélange de la résine élastomère est égal à 5 minutes et la température de mélange de la résine élastomère est dans une gamme de 100°C à 160°C, la résine ayant une température dans une gamme de 40 à 60 °C avant l'introduction des NTC (nanocharges carbonées).

[0063] Lors de l'étape b), la poudre est introduite dans le mélangeur via le système d'alimentation selon un nombre entier n de séquences, chaque séquence comprenant un nombre entier i d'introductions de poudre. De préférence, n est compris entre 1 et 5, et avantageusement entre 2 et 3. De préférence, i est compris entre 1 et 10, et avantageusement entre 4 et 8.

[0064] Chaque séquence est caractérisée par son nombre d'introductions i, et son temps nécessaire pour réaliser toutes les introductions qu'elle comporte. Par exemple, et comme illustré à l'exemple 1 dans la suite, l'étape b) d'introduction de la poudre peut comprendre une première séquence de 15 minutes comportant 5 introductions de poudre, et une deuxième séquence de 20 minutes comportant 2 introductions de poudre. Ainsi, il faudra 15 minutes pour réaliser les 5 introductions de la première séquence, puis 20 minutes pour réaliser les 2 introductions de la deuxième séquence.

[0065] Le temps d'une séquence est généralement compris entre 5 minutes et 30 minutes, de préférence entre 5 minutes et 15 minutes.

[0066] Par ailleurs, la quantité de poudre introduite à chaque introduction, dans une séquence donnée, est identique ou différente d'une introduction à une autre. De

même, la quantité de poudre introduite à chaque séquence est identique ou différente d'une séquence à une autre.

[0067] Le temps d'une séquence est identique ou différent d'une séquence à une autre. De préférence, le temps d'une séquence est différent d'une séquence à une autre. De même, le temps d'une introduction, pour une séquence donnée, est identique ou différent d'une introduction à une autre. De préférence, le temps d'une introduction, pour une séquence donnée, est identique d'une introduction à une autre.

[0068] Le débit d'introduction de la poudre dans le mélangeur lors de l'étape b), dépendant en particulier de la vitesse de rotation de la vis d'alimentation, du degré d'ouverture et du temps d'ouverture du dispositif double vanne, est ainsi adapté en conséquence.

[0069] Entre chaque introduction d'une séquence donnée, et après la dernière introduction d'une séquence donnée, le piston 30 est descendu afin de compresser le mélange et permettre une meilleure incorporation de la poudre dans la résine élastomère. Le piston 30 et le moteur 13 d'entraînement de la vis d'alimentation 11 sont pilotés au moyen d'un automate programmé à cet effet.

[0070] Lors du mélange de la résine élastomère et de la poudre à l'étape c), la vitesse de rotation du mélangeur est comprise entre 10 tours/minute et 40 tours/minute, de préférence entre 20 tours/minute et 30 tours/minute. En outre, l'étape de mélange est généralement mise en œuvre à une température qui est supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) pour les polymères amorphes et à la température de fusion pour les polymères semi-cristallins. Cette température est fonction du polymère spécifiquement utilisé et généralement mentionnée par le fournisseur du polymère. A titre d'exemple, la température de mélange peut aller de la température ambiante à 260°C, par exemple de 80 à 260°C, de préférence de 100 à 220°C, et plus préférentiellement de 100 à 150°C.

[0071] De préférence, la chambre du mélangeur n'est pas chauffée et le mélange est réalisé à température ambiante, ou à une température supérieure à la température ambiante suite à l'échauffement provoqué par le cisaillement des composants lors du mélange.

[0072] Lorsque la totalité de la poudre a été introduite dans le mélangeur selon l'étape c), la vitesse de rotation du mélangeur est augmentée de manière à ce que la température du mélange soit supérieure ou égale à 150°C. Le tiroir de sécurité 20 et la trappe de vidange 7 sont alors ouverts de manière à vidanger la chambre de mélange 6 et à transférer le matériau composite dans la trémie de réception 21.

Exemples de mise en œuvre du procédé de fabrication du matériau composite avec le dispositif selon l'invention

[0073] Les exemples suivants concernent un protocole non optimisé (Exemple 1) et un protocole optimisé (Exemple 2) de fabrication d'un matériau composite, et montrent l'impact du séquençage d'introduction de la poudre comprenant des NTC dans le mélangeur.

Exemple 1 : Protocole non optimisé pour l'introduction de la poudre comprenant des NTC

[0074] On introduit 12 kg d'une résine élastomère fluorée dans la chambre de mélange du mélangeur via le sas de chargement. La totalité de la résine élastomère fluorée est introduite en une fois. La résine est mélangée pendant 30 minutes à une température comprise entre 30°C et 40°C. On introduit ensuite en plusieurs fois, c'est-à-dire en plusieurs séquences d'introduction, 3.2 kg d'une poudre de nanotubes de carbone (NTC) C100 de la marque Graphistrength® fabriquée par la société ARKEMA, et conditionnée dans des fûts métalliques de 60 litres. Les séquences d'introduction de la poudre de NTC dans le mélangeur sont les suivantes :

- 5 introductions, 15 minutes de mélange après chaque introduction
- 2 introductions, 20 minutes de mélange après chaque introduction

[0075] Le piston descend en position basse puis remonte en position haute entre chaque introduction de poudre. La vitesse de rotation du mélangeur est comprise entre 20 tours/minute et 30 tours/minute. La température du mélange est d'environ 120°C. Après la dernière introduction de poudre, le piston est descendu puis remonté trois fois afin d'optimiser le mélange de la poudre et de la résine élastomère. On augmente la vitesse de rotation du mélangeur jusqu'à ce que la température du mélange soit environ égale à 150°C, puis on vidange le mélangeur.

[0076] Le matériau composite obtenu subit plusieurs étapes de calandrage jusqu'à l'obtention d'une plaque homogène, aisément manipulable, et simple et rapide à découper. La plaque est analysée au microscope optique, et l'image représentée sur la Figure 4 est obtenue. Au niveau macroscopique, la plaque est régulière ce qui implique un mélange relativement homogène de la poudre et de la résine élastomère. Cependant, la microscopie optique révèle une plaque parsemée de tâches 40 correspondant aux NTC encapsulés dans la résine élastomère. La dispersion est donc satisfaisante car la plaque obtenue possède de bonnes propriétés, notamment mécaniques et électriques, mais n'est pas optimale.

Exemple 2 : Protocole optimisé pour l'introduction de la poudre comprenant des NTC

[0077] On introduit 12 kg d'une résine élastomère fluorée dans la chambre de mélange du mélangeur via le sas de chargement. La totalité de la résine élastomère fluorée est introduite en une fois. La résine est mélangée pendant 30 minutes à une température comprise entre 20°C et 30°C. On introduit ensuite en plusieurs fois, c'est-à-dire en plusieurs séquences d'introduction, 3.2 kg d'une poudre de nanotubes de carbone (NTC) C100 de la marque Graphistrength® fabriquée par la société ARKEMA, et conditionnée dans des fûts métalliques de 60 litres. Les séquences d'introduction de la poudre de NTC dans le mélangeur sont les suivantes :

- 8 introductions, 6 minutes de mélange après chaque introduction
- 5 introductions, 15 minutes de mélange après chaque introduction

[0078] Le piston descend en position basse puis remonte en position haute entre chaque introduction de poudre. La vitesse de rotation du mélangeur est comprise entre 20 tours/minute et 30 tours/minute. La température du mélange est d'environ 100°C. Après la dernière introduction de poudre, le piston est descendu puis remonté trois fois afin d'optimiser le mélange de la poudre et de la résine élastomère. On augmente la vitesse de rotation du mélangeur jusqu'à ce que la température du mélange soit environ égale à 150°C, puis on vidange le mélangeur.

[0079] Le matériau composite obtenu subit plusieurs étapes de calandrage jusqu'à l'obtention d'une plaque homogène, aisément manipulable, et simple et rapide à

découper. La plaque est analysée au microscope optique, et l'image représentée sur la Figure 5 est obtenue.

[0080] Au niveau macroscopique, la plaque est régulière ce qui implique un mélange relativement homogène de la poudre et de la résine élastomère, et une dispersion satisfaisante de ladite poudre dans ladite résine élastomère. La microscopie optique confirme cette impression par l'absence de tâches de NTC. On a donc une très bonne dispersion de la poudre de NTC dans la résine élastomère, et la plaque obtenue possède de bonnes propriétés, notamment mécaniques et électriques.

[0081] Ces exemples montrent l'influence de la régulation de l'introduction de la poudre comprenant des NTC, en particulier l'influence du nombre de séquences d'introduction de ladite poudre dans le mélangeur.

REVENDEICATIONS

1. Dispositif de mélange (1) pour la fabrication d'un matériau composite à partir d'au moins une poudre comprenant des nanocharges carbonées, et d'au moins une résine élastomère, caractérisé en ce qu'il comprend :
- un mélangeur (2) permettant de mélanger la poudre avec la résine élastomère, ledit mélangeur comportant une cheminée (5) et une chambre de mélange (6),
 - un système d'alimentation (10) permettant d'introduire la poudre dans le mélangeur (2), ledit système d'alimentation comprenant un dispositif de chargement (14) de la poudre coopérant avec une vis d'alimentation (11) débouchant dans le mélangeur (2),
 - un piston (30) apte à se déplacer dans la cheminée (5) et dans la chambre de mélange (6) du mélangeur (2) et contribuant avec ledit mélangeur au mélange de la poudre avec la résine élastomère dans la chambre de mélange (6).
2. Dispositif de mélange pour la fabrication d'un matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dispositif de chargement (14) comprend un récipient (18) raccordé à un dispositif de couplage à double vanne (19) assurant le passage de la poudre dans la vis d'alimentation (11) de manière sécurisée.
3. Dispositif de mélange pour la fabrication d'un matériau composite selon la revendication 2, caractérisé en ce que le dispositif de couplage (19) comprend une vanne active (15) connectée au récipient (18) et une vanne passive (16) connectée à une entrée (110) d'introduction de la poudre dans la vis d'alimentation (11), la vanne active et la vanne passive étant destinées à être raccordées pour permettre le transfert de la poudre du récipient (18) dans la vis d'alimentation (11).
4. Dispositif de mélange pour la fabrication d'un matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que la vis d'alimentation (11) du système d'alimentation (10) possède un rapport Longueur/Diamètre, dit rapport L/D, allant de 10 à 70, de préférence de 20 à 70 et préférentiellement de 40 à 60.
5. Dispositif de mélange pour la fabrication d'un matériau composite selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélangeur (2)

- comprend un sas de chargement (3) constituant l'entrée dudit mélangeur, le sas de chargement étant relié à la vis d'alimentation (11), de sorte que la poudre pénètre directement dans ledit sas (3) après la sortie de la vis d'alimentation, la chambre de mélange (6) étant située sous le sas de chargement (3) et susceptible de communiquer avec ledit sas, ledit sas de chargement (3) étant surmonté par la cheminée (5).
6. Dispositif de mélange pour la fabrication d'un matériau composite selon la revendication 5, caractérisé en ce que le sas de chargement (3) est muni d'une fermeture (4) sécurisée étanche séparant ledit sas de chargement de la chambre de mélange (6).
7. Dispositif de mélange pour la fabrication d'un matériau composite selon les revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que le sas de chargement (3) comporte une porte (50) permettant l'introduction de la résine polymère dans ledit sas (3).
8. Dispositif de mélange pour la fabrication d'un matériau composite selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélangeur (2) comporte des moyens d'extraction (23, 24, 25, 26) comprenant des préfiltres et des filtres.
9. Procédé de fabrication d'un matériau composite comprenant au moins une poudre comprenant des nanocharges carbonées, et au moins une résine élastomère, ledit procédé étant mis en œuvre par le dispositif de mélange (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- a) Introduction de la résine élastomère dans le mélangeur (2),
 - b) Introduction de la poudre dans le mélangeur (2) via le système d'alimentation (10) et contrôle du débit d'introduction par un réglage de la vitesse de rotation de la vis d'alimentation (11),
 - c) Mélange de la résine élastomère et de la poudre dans le mélangeur (2) afin d'obtenir un matériau composite,
 - d) Mise en forme du matériau composite obtenu à l'étape c).

10. Procédé de fabrication d'un matériau composite selon la revendication 9, caractérisé en ce que la poudre comprenant des nanocharges carbonées comporte des nanotubes de carbone (NTC) ou des nanofibres de carbone ou du graphène, ou du noir de carbone, ou un mélange des dites nanocharges carbonées, ou de préférence des nanotubes de carbone seuls ou en association avec une autre nanocharge.
11. Procédé de fabrication d'un matériau composite selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que la poudre comprenant des nanocharges carbonées, introduite dans le mélangeur (2), comprend en outre au moins un agent de vulcanisation.
12. Procédé de fabrication d'un matériau composite selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que la poudre comprenant des nanocharges carbonées introduite dans le mélangeur (2) comprend en outre au moins un additif.
13. Procédé de fabrication d'un matériau composite selon les revendications 9 à 12 caractérisé en ce que les quantités de résine élastomère et de poudre introduites lors des étapes a) et b) sont telles qu'elles permettent d'obtenir un matériau composite lors de l'étape c) dont le pourcentage massique en NTC est dans la gamme de 1% à 60%, de préférence supérieur à 10% dans cette gamme ; préférentiellement supérieur à 20%, et de manière davantage préférée supérieur à 30%.
14. Procédé de fabrication d'un matériau composite selon la revendication 13, caractérisé en ce que le pourcentage massique de NTC dans le matériau composite est inférieur à 60%, de préférence inférieur à 50%, et de manière davantage préférée inférieur à 40%.
15. Procédé de fabrication d'un matériau composite selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que le pourcentage massique de NTC dans le matériau composite est compris entre 30% et 40%.
16. Procédé de fabrication d'un matériau composite selon la revendication 9, caractérisé en ce que lors de l'étape b), la poudre est introduite dans le mélangeur (2) de manière séquencée, selon une ou plusieurs séquences d'introduction d'un volume de poudre correspondant à une fraction du volume total de poudre à introduire, chaque séquence comprenant une ou plusieurs introductions de poudre.
17. Procédé de fabrication d'un matériau composite selon la revendication 9, caractérisé en ce que la poudre est introduite dans le mélangeur (2) via le système

d'alimentation (10) selon un nombre entier n de séquences, chaque séquence comprenant un nombre entier i d'introductions de poudre, de préférence, n est compris entre 1 et 5, et avantageusement entre 2 et 3 et de préférence, i est compris entre 1 et 10, et avantageusement entre 4 et 8.

- 5 **18.** Procédé de fabrication d'un matériau composite selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend, préalablement à l'étape b), une étape de mélange de la résine élastomère, alors seule dans le mélangeur (2) pendant une durée comprise entre 1 minute et 15 minutes, de préférence entre 1 minute et 10 minutes, de manière davantage préférée, le temps de mélange de la résine élastomère est égal à 5 minutes
10 et la température de mélange de la résine élastomère est dans une gamme de 40°C à 60°C.

- 15 **19.** Procédé de fabrication d'un matériau composite selon la revendication 9, caractérisé en ce que lors des étapes b) et c) la température du mélange résine et poudre de nanocharges carbonées est de 40°C à 160°C, et de manière préférée de 100°C à 150°C.

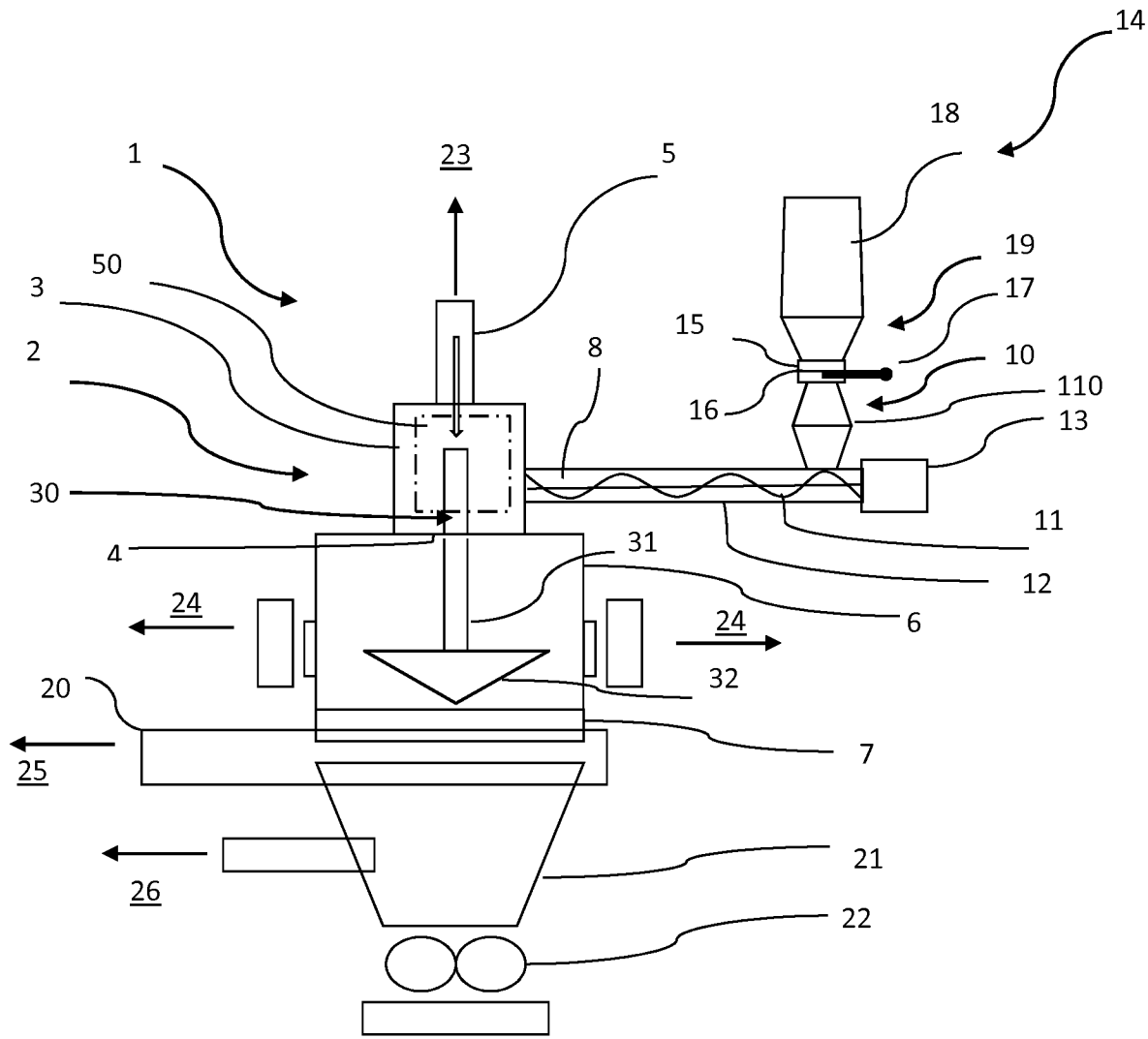


FIG. 1

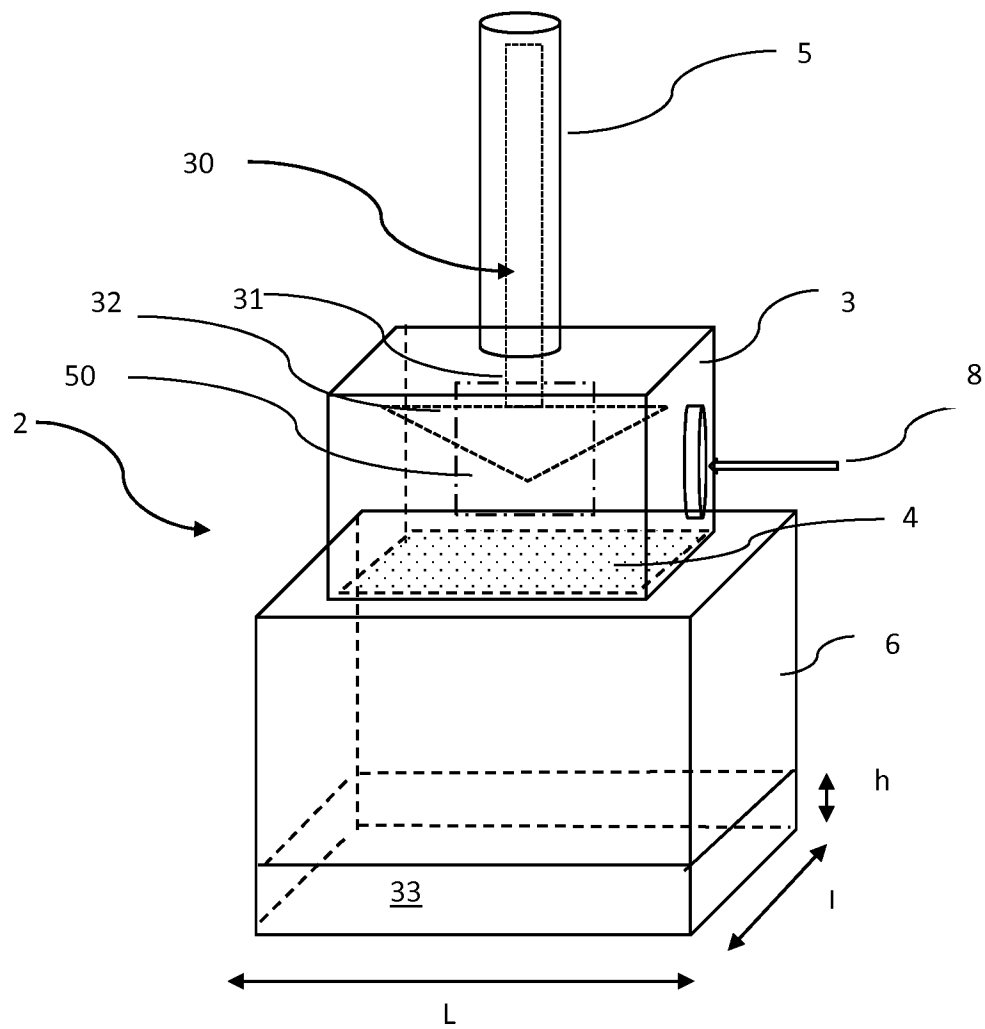


FIG. 2

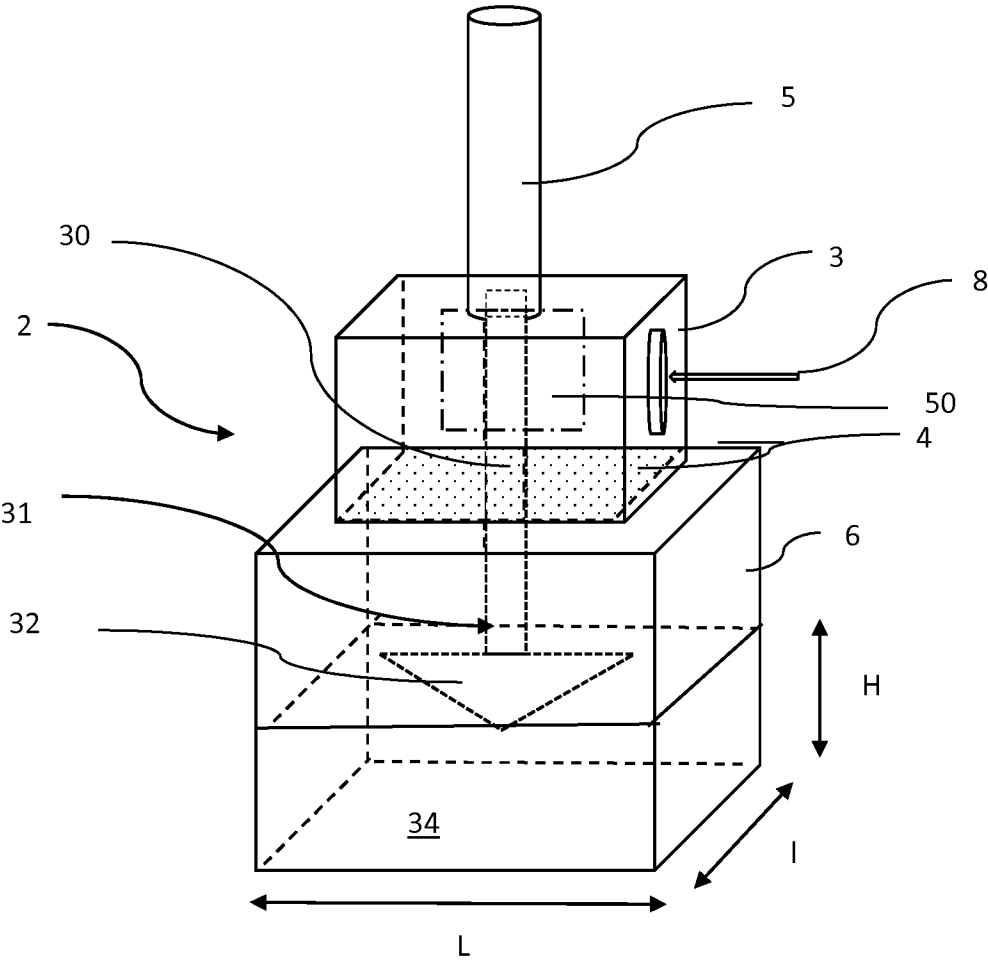


FIG. 3

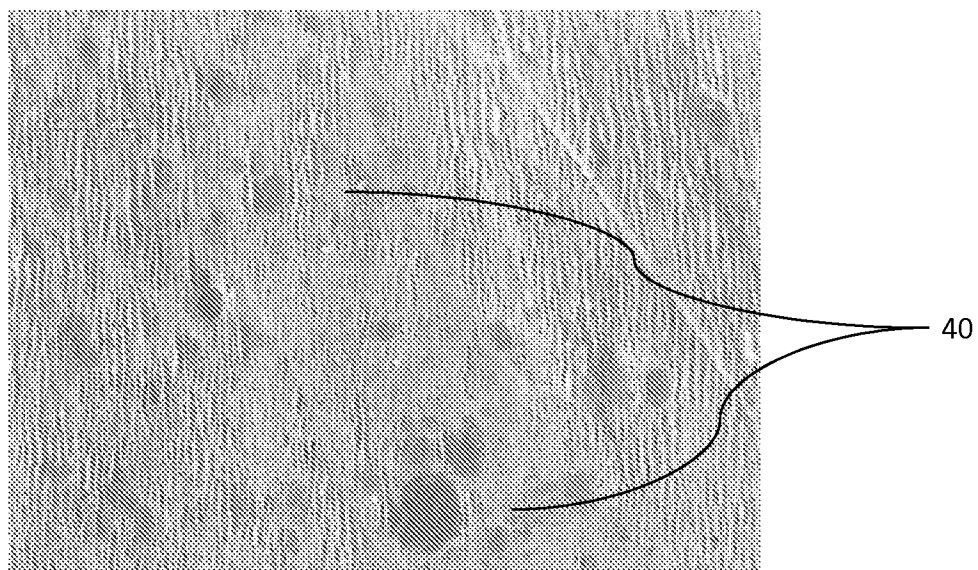


FIG. 4

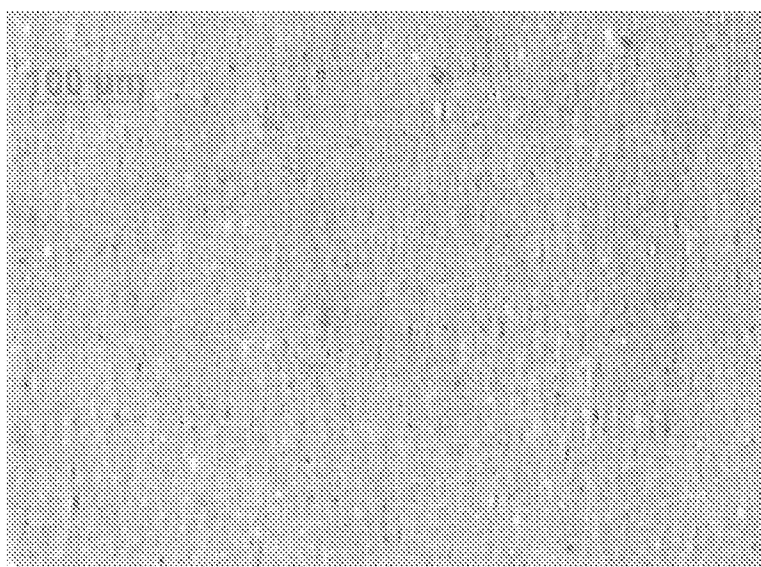


FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/053415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B29B7/08 B29B7/12 B29B7/18 B29B7/22 C08J3/20 C08J5/10 C08K3/04 C08K7/00 ADD. B29B7/24 B29B7/82		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B29B C08J C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 022 440 A (KAWAMURA Y [JP] ET AL) 10 May 1977 (1977-05-10)	1-8
Y	column 7, line 18 - column 8, line 39 abstract; figure 1	9-19

X	US 5 297 865 A (ENGEL W [DE] ET AL) 29 March 1994 (1994-03-29)	1-8
Y	column 1, lines 7-13 column 2, line 36 - column 3, line 61 abstract; figure 1	9-19

A	DE 10 2007 054549 A1 (KLEINE WOOD & FIBRE GMBH & CO [DE]) 20 May 2009 (2009-05-20) abstract; figures 1a-1d	1-19

-/--		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
7 March 2016	17/03/2016	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Brunold, Axel	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/053415

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	BUSS AG (CH): "Operating principle of the BUSS Kneader", 28 January 2015 (2015-01-28), page (1 page), XP002748801, Retrieved from the Internet: URL:https://web.archive.org/web/20150128115047/http://www.busscorp.com/en/operatingprinciple.htm [retrieved on 2015-10-27] page 1	
Y	----- FR 2 991 332 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 6 December 2013 (2013-12-06)	9-19
A	page 1, lines 6-10 page 5, lines 19-22 page 9, lines 8-11 page 10, line 10 - page 11, line 3 line 6 - page 15, line 26 abstract	1-8
Y	----- US 2011/201731 A1 (KORZHENKO A [FR] ET AL) 18 August 2011 (2011-08-18)	9-19
A	paragraphs [0001] - [0004], [0017] - [0026], [0029], [0030], [0033] abstract	1-8
Y	----- FR 2 967 417 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 18 May 2012 (2012-05-18)	9-19
A	page 1, lines 2-12 page 11, line 8 - page 13, line 16 page 15, line 13 - page 16, line 8 abstract	1-8
Y	----- FR 2 992 321 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 27 December 2013 (2013-12-27)	9-19
A	page 11, line 14 - page 12, line 37 abstract	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/053415

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4022440	A	10-05-1977	NONE
US 5297865	A	29-03-1994	DE 4028064 A1 12-03-1992 EP 0473922 A1 11-03-1992 JP H04244224 A 01-09-1992 US 5297865 A 29-03-1994
DE 102007054549	A1	20-05-2009	NONE
FR 2991332	A1	06-12-2013	EP 2855569 A1 08-04-2015 FR 2991332 A1 06-12-2013 US 2015118430 A1 30-04-2015 WO 2013182794 A1 12-12-2013
US 2011201731	A1	18-08-2011	CN 102264809 A 30-11-2011 EP 2344575 A1 20-07-2011 FR 2937323 A1 23-04-2010 FR 2937324 A1 23-04-2010 JP 2012506475 A 15-03-2012 KR 20110057254 A 31-05-2011 US 2011201731 A1 18-08-2011 WO 2010046606 A1 29-04-2010
FR 2967417	A1	18-05-2012	FR 2967417 A1 18-05-2012 WO 2012066244 A1 24-05-2012
FR 2992321	A1	27-12-2013	CN 104379639 A 25-02-2015 EP 2864399 A1 29-04-2015 FR 2992321 A1 27-12-2013 US 2015336338 A1 26-11-2015 WO 2013190224 A1 27-12-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053415

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B29B7/08 B29B7/12 B29B7/18 B29B7/22 C08J3/20 C08J5/10 C08K3/04 C08K7/00 ADD. B29B7/24 B29B7/82		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B29B C08J C08K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 022 440 A (KAWAMURA Y [JP] ET AL) 10 mai 1977 (1977-05-10)	1-8
Y	colonne 7, ligne 18 - colonne 8, ligne 39 abrégé; figure 1	9-19

X	US 5 297 865 A (ENGEL W [DE] ET AL) 29 mars 1994 (1994-03-29)	1-8
Y	colonne 1, lignes 7-13 colonne 2, ligne 36 - colonne 3, ligne 61 abrégé; figure 1	9-19

A	DE 10 2007 054549 A1 (KLEINE WOOD & FIBRE GMBH & CO [DE]) 20 mai 2009 (2009-05-20) abrégé; figures 1a-1d	1-19

-/--		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 7 mars 2016	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/03/2016	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Brunold, Axel	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
T	BUSS AG (CH): "Operating principle of the BUSS Kneader", 28 janvier 2015 (2015-01-28), page (1 page), XP002748801, Extrait de l'Internet: URL:https://web.archive.org/web/20150128115047/http://www.busscorp.com/en/operatingprinciple.htm [extrait le 2015-10-27] page 1	
Y	----- FR 2 991 332 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 6 décembre 2013 (2013-12-06)	9-19
A	page 1, lignes 6-10 page 5, lignes 19-22 page 9, lignes 8-11 page 10, ligne 10 - page 11, ligne 3 ligne 6 - page 15, ligne 26 abrégé	1-8
Y	----- US 2011/201731 A1 (KORZHENKO A [FR] ET AL) 18 août 2011 (2011-08-18)	9-19
A	alinéas [0001] - [0004], [0017] - [0026], [0029], [0030], [0033] abrégé	1-8
Y	----- FR 2 967 417 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 18 mai 2012 (2012-05-18)	9-19
A	page 1, lignes 2-12 page 11, ligne 8 - page 13, ligne 16 page 15, ligne 13 - page 16, ligne 8 abrégé	1-8
Y	----- FR 2 992 321 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 27 décembre 2013 (2013-12-27)	9-19
A	page 11, ligne 14 - page 12, ligne 37 abrégé	1-8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053415

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4022440	A	10-05-1977	AUCUN	
US 5297865	A	29-03-1994	DE 4028064 A1 EP 0473922 A1 JP H04244224 A US 5297865 A	12-03-1992 11-03-1992 01-09-1992 29-03-1994
DE 102007054549	A1	20-05-2009	AUCUN	
FR 2991332	A1	06-12-2013	EP 2855569 A1 FR 2991332 A1 US 2015118430 A1 WO 2013182794 A1	08-04-2015 06-12-2013 30-04-2015 12-12-2013
US 2011201731	A1	18-08-2011	CN 102264809 A EP 2344575 A1 FR 2937323 A1 FR 2937324 A1 JP 2012506475 A KR 20110057254 A US 2011201731 A1 WO 2010046606 A1	30-11-2011 20-07-2011 23-04-2010 23-04-2010 15-03-2012 31-05-2011 18-08-2011 29-04-2010
FR 2967417	A1	18-05-2012	FR 2967417 A1 WO 2012066244 A1	18-05-2012 24-05-2012
FR 2992321	A1	27-12-2013	CN 104379639 A EP 2864399 A1 FR 2992321 A1 US 2015336338 A1 WO 2013190224 A1	25-02-2015 29-04-2015 27-12-2013 26-11-2015 27-12-2013