

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 87401902.9

51 Int. Cl.⁴: H 01 C 7/02
 H 05 B 3/14

22 Date de dépôt: 19.08.87

30 Priorité: 21.08.86 FR 8611945

43 Date de publication de la demande:
 02.03.88 Bulletin 88/09

84 Etats contractants désignés:
 AT BE CH DE ES GB GR IT LI LU NL SE

71 Demandeur: ELECTRICITE DE FRANCE Service National
 2, rue Louis Murat
 F-75008 Paris (FR)

72 Inventeur: Dalle, Bernard Michel
 23 Résidence d'Estienne d'Orves
 F-91120 Palaiseau (FR)

Caillot, Claude
 18 Rue Fourcroy
 F-75017 Paris (FR)

Legros, François
 20 Rue Chapon
 F-75003 Paris (FR)

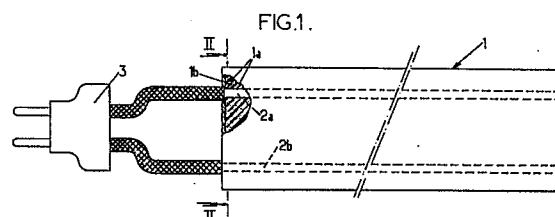
74 Mandataire: Koch, Gustave et al
 Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam
 F-75009 Paris (FR)

54 Elément chauffant autorégulant et son procédé de préparation.

57 Elément chauffant autorégulant (1) comprenant un copolymère réticulé, à base d'éthylène et d'un comonomère constitué par l'acétate de vinyle, dans lequel la proportion d'acétate de vinyle est inférieure à 10% et supérieure à 2% en poids, plus particulièrement de 9 à 2% en poids et, dans la pratique, de 9 à 5% en poids, ledit copolymère comportant de 13 à 30% en poids de noir de carbone et présentant un rapport

$\frac{P_{max}}{P_{amb}}$

supérieur à 10^4 .



Description

Élément chauffant autorégulant et son procédé de préparation

L'invention a pour objet un élément chauffant autorégulant.

Elle vise également le procédé de préparation dudit élément.

Il est rappelé que, par éléments chauffants autorégulants, on désigne des structures, notamment du type câble ou bande, établies en un matériau synthétique polymère auquel on confère, par incorporation de charges conductrices, notamment du noir de carbone, une résistivité qui croît depuis la température ambiante --elle présente alors une valeur appelée ρ_{amb} -- jusqu'à une température dite "de commutation" à partir de laquelle elle augmente très rapidement jusqu'à une valeur maximum appelée ρ_{max} .

On dit que les éléments chauffants autorégulants en question présentent un coefficient de température positif, par abréviation CTP.

Dans la pratique, la température de commutation n'est pas très éloignée de la température de fusion du polymère et l'expérience a montré que, pour des températures supérieures à la température de fusion, certains polymères présentaient un coefficient de température négatif, par abréviation CTN, correspondant à une diminution rapide de la résistivité.

Il est connu d'éliminer le CTN par réticulation du polymère.

Les propriétés des éléments chauffants autorégulants découlent du CTP et de la température de commutation.

Ainsi, en appliquant une tension donnée, par exemple celle du réseau, à deux points d'un élément du genre en question, l'énergie calorifique dissipée par effet Joule au sein de l'élément dépendra de la température à laquelle celui-ci se trouve et, en tout cas, diminuera au fur et à mesure que cette température augmente ; cette diminution devient plus rapide lorsqu'est dépassée la température de commutation.

Ce comportement est mis à profit dans les applications des éléments chauffants autorégulants, applications dont on rappellera, pour fixer les idées, par exemple celle consistant à mettre les éléments en question en oeuvre dans le gainage de canalisations devant être maintenues à une température donnée, ou celle consistant à avoir recours auxdits éléments pour des articles du type couverture chauffante ; l'élément chauffant autorégulant maintiendra, si l'on prend l'exemple du gainage des canalisations, les canalisations "gainées" à une température constante.

En effet, par application de la tension dont il a été question plus haut, la température de l'élément chauffant augmente, par effet Joule, jusqu'à une température à partir de laquelle il passe très peu de courant électrique dans l'élément ; celui-ci se refroidit, sa résistivité diminue, davantage de courant passe, la température remonte et ainsi de suite.

Il apparaît donc clairement que, pour une application donnée, nécessitant le maintien d'une tempéra-

ture donnée, il importe de disposer d'un élément chauffant autorégulant ayant une température de commutation donnée.

Ces généralités étant rappelées, il est précisé que l'invention concerne plus particulièrement les éléments chauffants autorégulants à base de copolymères d'une température de fusion T_{f1} , obtenus à partir d'une oléfine, notamment l'éthylène, et d'un comonomère constitué par l'acétate de vinyle, lesdits copolymères comportant des charges conductrices constituées par notamment du noir de carbone, les éléments chauffants en question étant préparés, selon l'art antérieur, par un procédé comportant plusieurs étapes, à savoir essentiellement :

- une étape consistant à établir un mélange intime du copolymère et de la charge conductrice,
- une étape consistant à former par, notamment, extrusion l'élément conducteur du type câble ou bande, avec mise en place au moment de l'extrusion de deux fils métalliques parallèles destinés à être raccordés à la source de potentiel,
- une étape consistant à gainer le susdit élément par un deuxième polymère de température de fusion T_{f2} plus élevée que T_{f1} ,
- une étape de recuit à une température T_R comprise entre T_{f1} et T_{f2} et
- une étape consistant à réticuler l'élément notamment par irradiation.

Des éléments de ce genre à base d'éthylène et d'acétate de vinyle sont décrits dans le brevet français n° 77 37496 et contiennent au moins 10% d'acétate de vinyle.

L'inconvénient majeur qu'ils présentent réside dans le fait que la température de commutation n'est pas bien définie.

En d'autres termes, la résistivité des éléments en question n'augmente pas brutalement à partir d'une température donnée ; elle augmente simplement plus vite à partir d'un certain domaine de température englobant la température de commutation.

C'est à cet inconvénient que les Inventeurs se sont appliqués à remédier.

Et ils ont eu le mérite de trouver, à l'issue de recherches approfondies, qu'il était possible de conférer aux éléments chauffants autorégulants du genre en question, une température de commutation plus franche à partir de laquelle la résistivité augment si rapidement --cette augmentation est de l'ordre de 10^2 - $10^3 \Omega\text{-cm}$ pour 30°C --qu'il ne passe pratiquement plus de courant dans l'élément, dès lors que la proportion d'acétate de vinyle dans le copolymère constitutif desdits éléments est abaissée en dessous de 10 %.

Il s'ensuit que l'élément chauffant autorégulant conforme à l'invention comprend un copolymère réticulé à base d'éthylène et d'acétate de vinyle dans lequel la proportion d'acétate de vinyle est inférieure à 10% et supérieure à 2% en poids, plus particulièrement de 9 à 2% en poids et, dans la pratique, de 9 à 5% en poids, ledit copolymère comportant de 13

à 30% en poids de noir de carbone choisi parmi ceux dont

. la surface spécifique est comprise entre 40 et 270,

. l'indice de structure est compris entre 100 et 270,

. le contenu volatil est inférieur à 2 %,

. la granulométrie est comprise entre 10 et 40 nm.

Le procédé conforme à l'invention pour la fabrication du susdit élément chauffant autorégulant est caractérisé par le fait qu'il comprend successivement :

- une étape de préparation d'un copolymère éthylène-acétate de vinyle à moins de 10% et plus de 2% en poids d'acétate de vinyle,

- une étape de mélange dudit copolymère et de 13 à 30% de noir de carbone choisi parmi ceux dont

. la surface spécifique est comprise entre 40 et 270,

. l'indice de structure est compris entre 100 et 270,

. le contenu volatil est inférieur à 2 %,

. la granulométrie est comprise entre 10 et 40 nm,

- une étape d'extrusion du copolymère ainsi chargé en noir de carbone, notamment sous forme de ruban ou de câble, avec mise en place dans le sens de la longueur de deux fils métalliques parallèles noyés au sein du copolymère,

- une étape de réticulation du copolymère, notamment par irradiation.

L'invention vise encore d'autres dispositions qui s'appliquent de préférence en même temps et dont il sera plus explicitement question ci-après.

Et elle pourra, de toute façon, être bien comprise à l'aide du complément de description qui suit et du dessin, relatifs à des modes avantageux de réalisation de l'invention.

Les figures 1 et 2 du dessin montrent respectivement en plan et en coupe selon II-II fig. 1, un élément chauffant établi conformément à l'invention.

Se proposant donc d'établir un élément chauffant autorégulant du genre en question, conformément à l'invention on s'y prend comme suit ou de façon équivalente.

On prépare tout d'abord et cela d'une manière en elle-même connue, un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle comportant moins de 10% et plus de 2% en poids d'acétate de vinyle.

La proportion d'acétate de vinyle est de préférence de 9 à 2% et, dans la pratique, de 9 à 5%.

Dans un malaxeur monovis constitué par exemple par celui connu sous la marque Ko-Malaxeur PR 46 commercialisé par la Société Buss, on mélange intimement, à une température de 110-130°C et pendant 2 heures et 30 minutes, le susdit copolymère et 13 à 30% en poids de noir de carbone sélectionné parmi ceux dont

. la surface spécifique est comprise entre 40 et 270,

. l'indice de structure est compris entre 100 et 270,

. le contenu volatil est inférieur à 2 %,

. la granulométrie est comprise entre 10 et 40 nm, étant rappelé que

- la surface spécifique, qui est mesurée par absorption d'azote, s'exprime en m²/g et renseigne sur la microporosité et sur la taille de l'agrégat de base du noir de carbone,

- l'indice de structure, qui est mesuré par absorption de dibutylphthalate, s'exprime en cm³/100 g et renseigne sur le nombre de particules élémentaires dans l'agrégat ainsi que sur la forme de celui-ci,

- le contenu volatil, exprimé en %, traduit la chimie de surface et renseigne sur la chimisorption et la formation de complexes en surface de l'agrégat.

L'expérience a montré que l'augmentation de la surface spécifique et de l'indice de structure entraîne la diminution de la résistivité alors que celle-ci s'accroît avec l'augmentation du contenu volatil.

Les susdits critères de sélection conduisent à retenir, parmi les noirs de carbone actuellement disponibles dans le commerce, par exemple ceux commercialisés sous les marques

- VULCAN P (commercialisé par la Société Cabot)

- VULCAN XC 72 (commercialisé par la Société Cabot).

La proportion avec laquelle ces noirs de carbone sont dispersés dans le copolymère est de préférence de 23 à 27% en poids et notamment de 25% en poids.

Il peut également être utile d'ajouter au mélange en question d'autres additifs, notamment pour stabiliser les compositions contre l'oxydation.

A titre d'exemple, on signale l'agent antioxydant à base de 4,4'-thiobis-(6-tert.-butyl-3-méthylphénol) connu sous la marque SANTONOX.

Le mélange intime une fois obtenu est extrudé d'une manière en soi connue sous forme d'un câble ou d'un ruban dans lequel sont noyés dans le sens longitudinal et sensiblement parallèles l'un à l'autre, deux fils conducteurs par exemple en cuivre, cuivre étamé ou cuivre nickelé.

Sur les figures 1 et 2, on a représenté le ruban globalement en 1 et les fils en 2a et 2b.

Comme montré, les deux fils sont connectés aux bornes d'une prise électrique 3.

Le copolymère la constitutif du ruban une fois extrudé et muni de ses fils est réticulé par irradiation ; les charges conductrices réparties dans le copolymère sont représentées en 1b.

L'irradiation peut être réalisée par bombardement électronique (rayonnement β) avec une dose de 15 Mrads.

Il peut être avantageux de recouvrir le ruban 1 d'une gaine 4 en un polymère ou mélange de polymères de température de fusion supérieure à celle du copolymère constitutif du ruban 1, cette dernière étant de 105°C, 102°C et 98°C pour des proportions d'acétate de vinyle respectivement de 5%, 7,5% et 9%.

La température de commutation T_c [qui correspond à l'intersection des segments (quasi linéaires pour les copolymères utilisés conformément à l'invention) rencontrés sur la partie ascendante de la courbe

$$\text{Log } \rho = f(T)$$

(le premier segment étant celui compris entre la température ambiante et la température de commutation, alors que le second est celui traduisant l'augmentation --brutale dans le cas des copolymères utilisés conformément à l'invention-- de la résistivité --au-dessus de la température de commu-

tation]] est déterminée avec une imprécision de seulement $\pm 5^\circ\text{C}$.

Etant donné que les températures T_c mesurées pour les copolymères à 5, 7,5 et 9% d'acétate de vinyle sont respectivement de 75°C , 72°C et 66°C , la plage dans laquelle se situent les températures de commutation pour les copolymères ayant une proportion de 5 à 9% d'acétate de vinyle, est de 61 à 80°C .

A la température ambiante et pour une proportion de noir de carbone d'environ 25%, les éléments conformes à l'invention ont une résistivité de 10^4 à $10^5 \Omega\text{-cm}$, ce qui se traduit par le fait que l'inégalité $2 \times (\text{concentration en noir de carbone}) + 5 \log p \geq 70$ est satisfaite.

La valeur de la résistivité ρ_{max} (exprimée en $\Omega\text{-cm}$) à la température de pic étant d'environ 10^9 alors qu'elle est de $5 \cdot 10^4$ à la température ambiante dans le cas de l'élément conforme à l'invention constitué par un copolymère comportant 9% en poids d'acétate de vinyle et dans lequel 25 % en poids de noir de carbone ont été dispersés, le rapport

$$\frac{\rho_{\text{max}}}{\rho_{\text{amb}}}$$

est d'environ $2 \cdot 10^4$.

Plus généralement ce rapport est supérieur à 10^4 pour tous les éléments chauffants du genre en question conformes à l'invention, ce qui traduit le caractère franc et brutal de l'augmentation de la résistivité au-dessus de la température de commutation, caractère franc que ne présentent pas les éléments chauffants du genre en question selon l'art antérieur.

De plus, la stabilité des éléments chauffants autorégulants conformes à l'invention est remarquable ; on signale que la diminution du rapport de pic est très faible après 100 cycles entre 70 et 130°C .

Grâce à la réticulation du copolymère, les éléments en question ne présentent pas de coefficient de température négatif entre la température de fusion du copolymère et 120°C .

Enfin, le copolymère constitutif des éléments chauffants autorégulants conformes à l'invention ne flue pas selon la norme NFC 32020.

Pour être complet, on signale que si, dans la pratique, on n'a pas recours à des proportions d'acétate de vinyle dans le copolymère inférieures à 5% --bien que de telles proportions très faibles seraient avantageuses du point de vue de l'augmentation de

$$\frac{\rho_{\text{max}}}{\rho_{\text{amb}}}$$

-- c'est en raison du fait que la cristallinité du copolymère augmente alors dans des proportions telles que les qualités mécaniques de l'élément en souffrent.

En suite de quoi et quel que soit le mode de réalisation adopté, on dispose ainsi d'un élément

chauffant autorégulant dont les caractéristiques résultent suffisamment de ce qui précède pour qu'il soit inutile d'insister à leur sujet et qui présentent, par rapport aux éléments chauffants du genre en question qui existent déjà, de nombreux avantages dont notamment celui de présenter une température de commutation particulièrement franche.

Revendications

1. Élément chauffant autorégulant caractérisé par le fait qu'il comprend un copolymère réticulé, à base d'éthylène et d'un comonomère constitué par l'acétate de vinyle, dans lequel la proportion d'acétate de vinyle est inférieure à 10% et supérieure à 2% en poids, plus particulièrement de 9 à 2% en poids et, dans la pratique, de 9 à 5% en poids, ledit copolymère comportant de 13 à 30% en poids de noir de carbone choisi parmi ceux dont

. la surface spécifique est comprise entre 40 et 270,

. l'indice de structure est compris entre 100 et 270,

. le contenu volatil est inférieur à 2 %,

. la granulométrie est comprise entre 10 et 40 nm.

2. Élément chauffant autorégulant selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il présente un rapport

$$\frac{\rho_{\text{max}}}{\rho_{\text{amb}}} > 10^4$$

ce grâce à quoi sa résistivité augmente brutalement, d'environ 10^2 - $10^3 \Omega\text{-cm}$ pour 30°C , au-delà de la température de commutation.

3. Procédé de fabrication de l'élément chauffant autorégulant selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'il comprend successivement :

- une étape de préparation d'un copolymère à partir d'éthylène et d'un comonomère constitué par l'acétate de vinyle, la proportion de ce dernier dans le copolymère final étant de moins de 10% et de plus de 2% en poids,

- une étape de mélange dudit copolymère et de 13 à 30% de noir de carbone choisi parmi ceux dont

. la surface spécifique est comprise entre 40 et 270,

. l'indice de structure est compris entre 100 et 270,

. le contenu volatil est inférieur à 2 %,

. la granulométrie est comprise entre 10 et 40 nm,

- une étape d'extrusion du copolymère ainsi chargé en noir de carbone, notamment sous forme de ruban ou de câble, avec mise en place dans le sens de la longueur de deux fils métalliques sensiblement parallèles noyés au sein du copolymère,

- une étape de réticulation du copolymère

notamment par irradiation.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5

FIG.1.

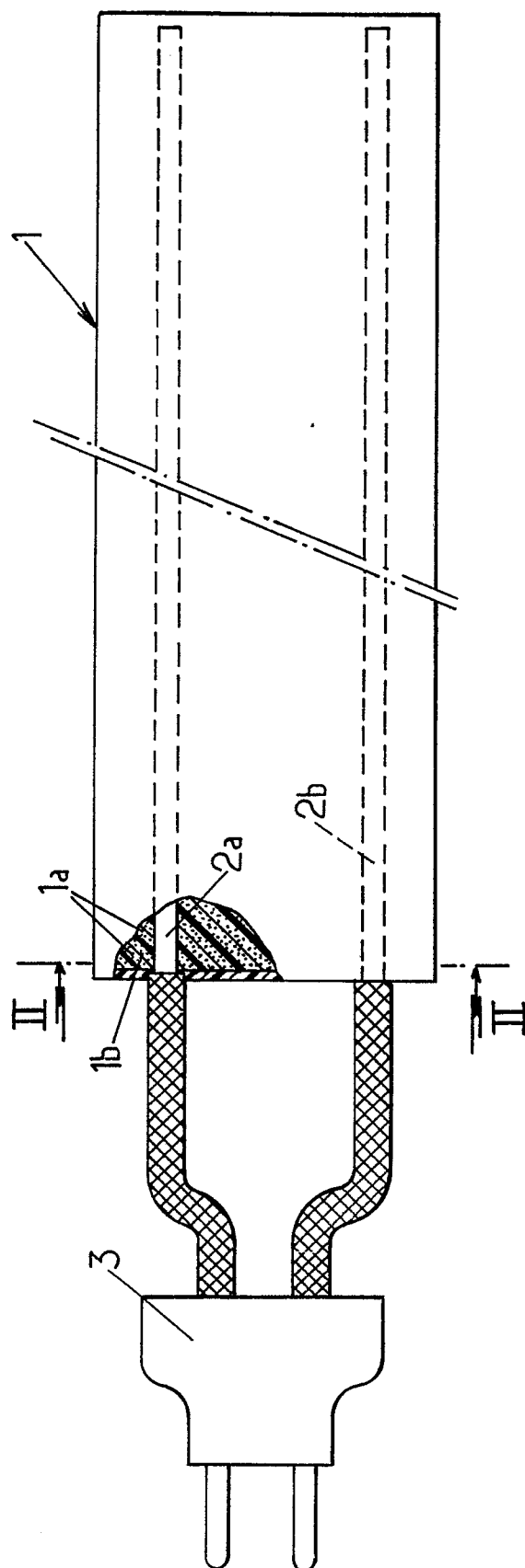
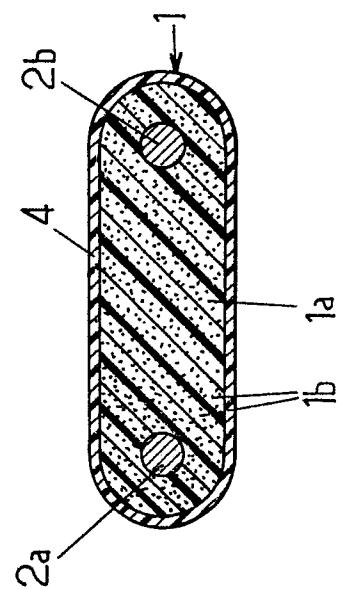


FIG.2.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 87 40 1902

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)
D,Y	FR-A-2 374 357 (RAYCHEM CORP.) * Revendications 1,4,7,8,10,12; page 3, lignes 8-15 *	1	H 01 C 7/02 H 05 B 3/14
A	----	3	
Y	FR-A-2 200 590 (UNION CARBIDE CORP.) * Revendications 1,2,5 *	1	
A	EP-A-0 008 235 (EATON CORP.) * Revendications 1,5-7,10; page 14, lignes 1-26; page 16, lignes 7-19 * -----	1,3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			H 01 C H 05 B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16-11-1987	Examineur DECANNIERE L.J.
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			