

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :  
**MA 39099 A1**

(51) Cl. internationale :  
**C08J 3/22; C08K 13/02;  
H01L 51/00; C08L 101/12;  
C08K 3/04**

(43) Date de publication :  
**29.12.2017**

---

(21) N° Dépôt :  
**39099**

(22) Date de Dépôt :  
**07.06.2016**

(71) Demandeur(s) :  
**MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RABAT DESIGN CENTER, RUE MOHAMED EL JAZOULI, MADINAT AL IRFANE RABAT 10100 (MA)**

(72) Inventeur(s) :  
**BOUHFIID Rachid ; RAJI Marya ; QAISS Abou El Kacem**

(74) Mandataire :  
**ABDELHAQ AMMANI**

---

(54) Titre : **Matériau conducteur électrique à base de mousse de polymère**

(57) Abrégé : La présente invention présente un nouveau matériau polymère conducteur à matrice mousse de polymère dopée de graphène.

**ABREGE**

La présente invention présente un nouveau matériau polymère conducteur à matrice mousse de polymère dopée de graphène.

Matériau conducteur électrique à base de mousse de polymère

5 **Domaine de l'invention :**

La présente invention concerne la mise au point de nouveau matériau conducteur électrique à base de mousse de polymère et du graphène en utilisant l'extrusion et l'injection comme technique de mise en œuvre.

10

**Etat de l'art de l'invention :**

Parmi les nano-charges les plus prometteuses pour le renforcement de polymère [1-3], le graphène a récemment pris une grande popularité en raison de ses propriétés électriques, thermiques et mécaniques extraordinaires [4]. Cependant, certains défis doivent être prises jusqu'à obtenir le maximum d'avantages de ces nano-charges. Ainsi, la haute disponibilité d'une bonne qualité de nanofeuillets de graphène (GNs) et leur dispersion uniforme et la distribution dans les polymères sont les principaux défis.

20 Un nanfeuille de graphène est un atome d'épaisseur et les couches bidimensionnelles de  $sp^2$  hybrides atomes de carbone [5], il est aussi considéré comme la structure de base d'un autre matériau à base de carbone, tel que le graphite, des fullerènes et des nanotubes de carbone [6]. La structure monocouche de graphène montre une percée scientifique et technologique innombrables dans plusieurs applications [6], l'une des applications les plus intrigants de GNs est le polymère / GNs nanocomposite. GNs ont émergé comme renfort excellente nano-charge dans des composites polymères, en raison de ses propriétés mécaniques, électriques et thermiques uniques telles que la résistance mécanique extrêmement élevée et un module (50 GPa) [6], une faible résistivité ( $10^{-6} \Omega\text{cm}$ ) [6] et une conductivité thermique élevée (à 27°C) (5000 W / m K) [6].

30

Graphène nano-feuilles obtenus à partir du graphite brut, les premiers travaux pour produire du graphène étaient basés sur le clivage micromécanique de graphite [7,8]. Depuis lors, de grands efforts ont été fait pour développer de

nouvelles méthodes pour faire une bonne qualité de graphène. Ainsi, les méthodes chimiques semblent avoir le plus grand potentiel pour la production de graphène à grande échelle industrielle [8]. Parmi les meilleures méthodes chimiques connues pour la production de graphène, le procédé basé sur l'oxydation, la sonication et la réduction des mesures qui ont été examinés. Toutefois, ces chercheurs ont constaté que, pour une vitesse et de haute qualité résultent de l'oxydation chimique du graphite suivi d'une exfoliation en phase liquide est un moyen efficace pour produire nanofeuillets de graphène [8].

Comme mentionné précédemment, et afin de tirer d'autres avantages de l'utilisation de GNs l'élaboration d'un matériau composite à base GNs est nécessaire. Les mélanges de polymères composites ont été connus comme un moyen efficace et économique pour préparer des matériaux avec des avantages larges en raison de la combinaison de propriétés de plusieurs composants. Cependant, les propriétés finales de la matrice de polymère sont influencées par de nombreux facteurs tels que les méthodes de composition, la morphologie, les interactions interfaciales, nano-charge et de traitement [9]. En général, les polymères utilisés ne sont pas miscibles en raison de leur poids moléculaire élevé, et leur différence de polarité, ce qui conduit à la formation d'un multi structures de phase. Ces phases multiples sont caractérisées en mélange de polymère et par leurs morphologies, de sorte que deux types de morphologies sont généralement formés ; à savoir la morphologie de la mer-îles et la morphologie co-continue [9].

#### **Description de l'invention :**

La présente invention concerne la préparation d'un nouveau matériau composite à matrice mousse renforcée par des nanofeuillets de graphène, l'utilisation d'une matrice mousse à faible densité permet de minimiser le seuil de percolation électrique, ce qui permet de rendre le polymère conducteur avec une faible concentration de graphène. Cette préparation comprenant les étapes suivantes :

1- La synthèse du graphène.

2- La préparation du masterbatch polymère-graphène (10% graphène / 90% polymère) par voie de solution.

3- Compoundage de mélange polymère, masterbatch et agent moussant par extrusion à l'état fondu, le résultat est un film mince de 1 mm d'épaisseur.

5 4- Expansion de film par presse chauffante dans un moule fermé avec un profil de température permettant le ramoullissement du film dans une première étape puis une température supérieure à la température de décomposition de l'agent moussant.

10

**Exemple de réalisation de l'invention :**

**Préparation d'un matériau composite à matrice polyéthylène haute densité HDPE mousse et du graphène :**

La figure 1 montre la procédure de mise en œuvre.

15 Le graphène a été synthétisé par voie chimique.

Le masterbatch HDPE/graphène a été réalisé par mélange en solution en utilisant le Toluène.

20 Le mélange HDPE, masterbatch et agent moussant a été réalisé par extrusion munie d'une filière plate à une température inférieure à la température de décomposition de l'agent moussant.

L'obtention de la forme finale a été réalisée par presse chauffante dans un moule fermé en suivant le profil de chauffage et de refroidissement indiqué dans la figure 1.

L'agent moussant utilisé est Porofor ADC/L-C2.

25 Le contrôle de pourcentage de porosité est assuré par le volume de film avant moussage par-rapport au volume du moule. Pour cette application le pourcentage de porosité visé est de 50%, soit une densité de produit final de  $0.47\text{g/cm}^3$  sachant que la densité du HDPE est de  $0.95\text{g/cm}^3$ .

Le tableau 1 présente la série de matériaux composites ainsi développés.

30

Specimen HDPE/Agent moussant/Masterbach	HDPE (wt. %)	Agent moussant (wt. %)	Masterbach (wt. %)	Graphène
93/7/0	93	7	0	0
83/7/10	83	7	10	1
63/7/30	63	7	30	3

### Propriétés morphologiques

Les résultats ont montré que la morphologie des pores est sphérique avec une  
5 bonne dispersion des cellules dans la matrice avec une taille moyenne de 500 $\mu$ m.  
D'autant plus l'ajout de graphène a un effet sur la distribution de taille des cellules,  
ce qui peut être expliqué par le rôle que jouent les nano-feuillets en tant qu'agent  
de nucléation.

### 10 Propriétés électriques

La figure 2 montre les résultats des propriétés électriques en termes de  
conductivité suivant l'épaisseur.

Les résultats ont montré que le seuil de percolation a été observé à 1% d'ajout  
de graphène dans le cas de HDPE moussé, portant qu'il n'est observé qu'à une  
15 concentration de 3% dans le cas de HDPE non moussé et qu'est utilisé dans cette  
réalisation juste à titre de référence.

20

25

**Brève description des Figures :**

**Figure 1 :** Schéma de procédure de préparation de matériau polymère mousse dopé de graphène conducteur électrique.

5 **Figure 2 :** Courbe conductivité électrique en fonction du pourcentage de graphène.

**Références :**

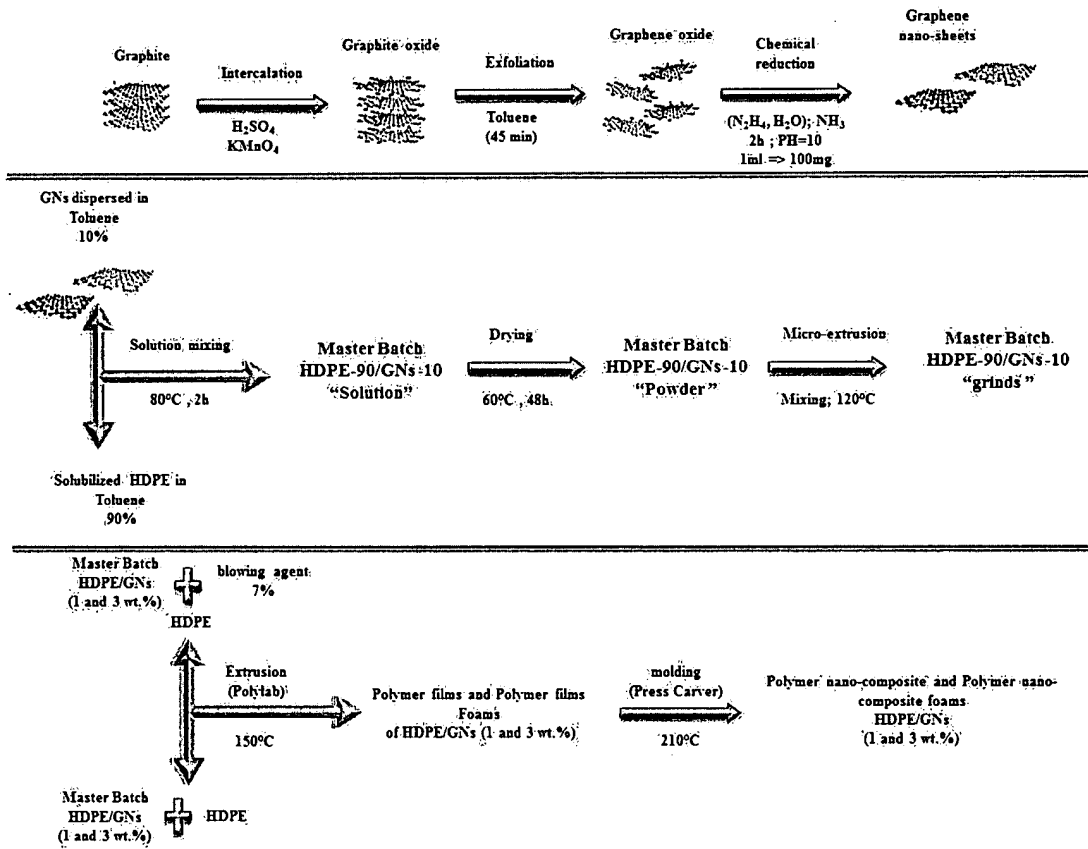
1. M. El Achaby, F.Z. Arrakhiz, S. Vaudreuil, E.M. Essassi, A. Qaiss and M. Bousmina, *J. Appl. Polym. Sci.*, 127, 4697 (2013).
2. R. Bouhfid, F.Z. Arrakhiz, A. Qaiss, *Polym. Comp.*, DOI: 10.1002/pc.23259.
- 5 3. M. El Achaby, F.Z. Arrakhiz, S. Vaudreuil, E.M. Essassi and A. Qaiss, *Appl. Surf. Sci.*, 258, 7668 (2012).
4. B. Saner, F. Okyay and Y. Yürüm, *Fuel*. 89, 1903 (2010).
5. V. Eswaraiah, V. Sankaranarayanan and S. Ramaprabhu, *Macromol. Mater. Eng.* 296, 894 (2011).
- 10 6. S. Basua and P. Bhattacharyya, *Actuator B.*, 173, 1 (2012).
7. M. Qiana, Y.S. Zhou, Y. Gao, T. Feng, Z. Sun, L. Jiang and Y.F. Lu, *Appl. Surf. Sci.*, 258, 9092 (2012).
8. M.M. Gudarzi and F. Sharif, *J. Colloid. Interf. Sci.* 349, 63(2010).
- 15 9. X.Q. Liu, W. Yang, B.H. Xie and M.B. Yang, *Mater. Des.* 34, 355(2012).



**Revendications.**

1. Matériau nanocomposite conducteur électrique **caractérisé en ce qu'il est** sous forme de mousse polymère ayant un pourcentage de vide entre 40 et 60% et renforcée par des charges conductrices dispersées dans ladite mousse polymère.
2. Matériau nanocomposite conducteur électrique selon la revendication 1 caractérisé en ce que les charges conductrices sont de la famille des nanocharges carbonées {Graphène, oxyde de graphène, nanotubes de carbone}.
3. Matériau nanocomposite conducteur électrique selon les revendications 1 et 2 caractérisé en ce que la concentration des nanocharges est comprise entre 1 et 5% en masse.
4. Matériau nanocomposite conducteur électrique selon les revendications 1 et 2 caractérisé en ce que les nanocharges sont préparés sous forme de masterbatch.
5. Matériau nanocomposite conducteur électrique selon les revendications 1 à 4 caractérisé en ce que les nanocharges sous forme de masterbatch est un mélange de nanocharge et matrice polymère avec une concentration des nanocharges comprise entre 10 et 15% en masse.
6. Matériau nanocomposite conducteur électrique selon la revendication 1 caractérisé en ce que la matrice polymérique est choisie parmi les thermoplastiques tels que : Polypropylène (PP), Polyéthylène (PE), Polyéthylène téréphtalate (PET), Polyvinylidène fluoride (PVDF).

7. Matériau nanocomposite conducteur électrique selon les revendications 1 et 6 caractérisé en ce que l'agent moussant est choisi parmi les produits suivants :
- 1- Agent d'expansion basé sur des sphères thermoplastiques encapsulant un gaz de diamètre médian des particules 20-50 $\mu$ m et de température d'utilisation comprise entre 120 et 195°C.
  - 2- Agent d'expansion à base d'acide azodicarbonique diamine.
8. Matériau nanocomposite mousse conducteur électrique selon la revendication 6 caractérisé en ce que la concentration d'agent moussant est comprise entre 3 et 8% de la masse totale.
9. Procédé de fabrication de matériau nanocomposite conducteur électrique caractérisé en ce que la préparation est réalisée en deux étapes :
- Extrusion compoundage du mélange (matrice, masterbatch et agent moussant) sous forme de film,
  - Expansion à chaud avec contrôle de l'épaisseur finale.
10. Procédé de fabrication de matériau nanocomposite selon la revendication 9 caractérisé en ce que la préparation du masterbatch se fait en deux étapes :
- Voie de solution, (mélange de nanocharges et matrice polymère dans un solvant)
  - Mélange par voie fondue pour une meilleure dispersion des nanocharges dans la matrice.



**Figure 1:** Schéma de procédure de préparation de matériau polymère mousse dopé de graphène conducteur électrique.

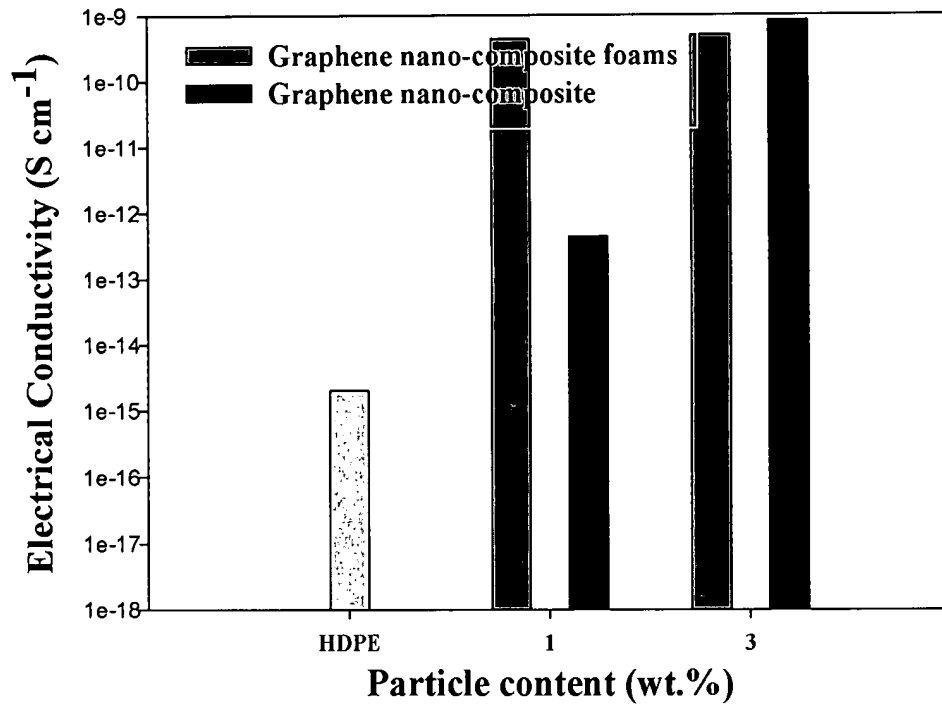


Figure 2 : Courbe conductivité électrique en fonction du pourcentage de graphène.

ROYAUME DU MAROC

\*\*\*\*\*

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE

\*\*\*\*\*



المملكة المغربية

المكتب المغربي  
للحماية الصناعية والتجارية

\*\*\*\*\*

**RAPPORT DE RECHERCHE  
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**  
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et  
complétée par la loi 23-13)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 39099	Date de dépôt : 07/06/2016
Déposant : MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH)	
Intitulé de l'invention : Matériau conducteur électrique à base de mousse de polymère	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site <a href="http://worldwide.espacenet.com">http://worldwide.espacenet.com</a> , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée	
<input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 30/09/2016
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



**Partie 1 : Considérations générales**

*Cadre 1 : base du présent rapport*

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description  
6 Pages
- Revendications  
10
- Planches de dessin  
2 Pages

**Partie 2 : Rapport de recherche**

**Classement de l'objet de la demande :**

CIB : C08L101/12, H01L51/00, C08J3/22, C08K13/02, C08K3/04

CPC :

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	<b>WO2008045109; UNIV VIRGINIA; 2008-04-17</b> Abrégé WPI, description	1-8
X		9-10
A	<b>CN101864098 ; UNIV SICHUAN ; 2010-10-20</b> Abrégé WPI, description	1-8
X		9-10
A	<b>CN103408786 ; UNIV FUDAN ; 20131127</b> Abrégé WPI, description	1-8
X		9-10

**\*Catégories spéciales de documents cités :**

-« 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  
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs  
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

**Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité***Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle*

Nouveauté (N)	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-8 Revendications 9-10	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : WO2008045109

D2 : CN101864098

D3 : CN103408786

**1. Nouveauté (N) :**

Aucun documents de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques contenues dans les revendications 1-10, par conséquent, l'objet des revendications 1-10 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

**2. Activité inventive (AI) :**

Le document D1 considéré comme le document le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue un matériau composite conducteur électrique à base de polymère qui peut être du polyéthylène et des charges conductrices dispersées dans la mousse du polymère. L'objet de la revendication 1 de la présente demande diffère de D1 en ce que la mousse polymère a un pourcentage de vide entre 40 % et 60%.

Le problème que propose de résoudre l'objet de la revendication 1 de la présente demande est la fourniture d'un matériau composite conducteur électrique alternatif.

La solution proposée par l'objet de la revendication 1 de la présente demande peut être considérée comme impliquant une activité inventive pour les motifs suivants : la caractéristique distinctive n'est pas divulguée dans l'état de l'art cité, et l'homme de métier ne trouve aucune incitation de l'état de l'art lui permettant d'arriver au composite de la présente demande partant des documents de l'état de l'art cité.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

L'objet des revendications 2-8 dépendante de la revendication 1 implique lui aussi une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

La revendication 9 relative à un procédé de fabrication de matériau nano composite conducteur électrique n'implique pas une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13. le procédé revendiqué représente une pratique de routine que l'homme de métier peut réaliser sans faire preuve d'esprit inventif.

De même pour l'objet de la revendication 10 qui lui aussi manque d'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

**3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :**

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.