

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt: **79103159.4**

⑤① Int. Cl.³: **H 01 B 7/34, H 01 B 3/44,**
H 01 B 3/42

⑱ Date de dépôt: **27.08.79**

③① Priorité: **07.11.78 FR 7831467**

⑦① Demandeur: **Société Anonyme dite: LES CABLES DE LYON, 170, avenue Jean Jaurès, F-69353 Lyon Cedex 2 (FR)**

④③ Date de publication de la demande: **14.05.80**
Bulletin 80/10

⑦② Inventeur: **Bonicel, Jean-Pierre, 304 rue Garibaldi, F-69007 Lyon (FR)**
Inventeur: **Cottevielle, Christian, 187 rue de Paris, F-93100 Montreuil (FR)**
Inventeur: **Maucolot, Michel, Route de Montlhéry, F-91620 Nozay (FR)**
Inventeur: **Prigent, Madeleine, 10 Allée des Fraises, F-91460 Marcoussis (FR)**

⑧④ Etats contractants désignés: **BE CH DE FR GB IT NL SE**

⑦④ Mandataire: **Weinmiller, Jürgen et al, Zeppelinstrasse 63, D-8000 München 80 (DE)**

⑤④ **Matériau isolant ignifugé pour câble électrique, et câble électrique obtenu à l'aide de ce matériau.**

⑤⑦ Matériau isolant ignifugé pour câble électrique, comprenant une matrice en copolymère de propylène et d'éthylène, en polyéthylène à haute densité ou en polyester thermoplastique, un agent ignifugeant formé par un dérivé cyclique du pentaérythritol, un dérivé aliphatique ou cycloaliphatique, halogéné, stable à la température d'extrusion de la matrice et se décomposant à une température supérieure, et un composé minéral d'antimoine susceptible de réagir avec le brome de l'agent ignifugeant lors d'une combustion.

EP 0 010 586 A1

Matériau isolant ignifugé pour câble électrique, et câble
électrique obtenu à l'aide de ce matériau

La présent invention concerne un matériau isolant ignifugé pour câble électrique, ainsi qu'un câble électrique obtenu à l'aide de ce matériau.

De tels matériaux sont notamment utilisés pour
5 l'isolation des conducteurs électriques assurant les connexions
statiques dans un central téléphonique. Ils doivent satisfaire
à de nombreuses conditions de rigidité diélectrique et de
tenue mécanique, notamment à chaud, et en outre, en cas d'incendie
du central, ils doivent d'une part brûler difficilement, c'est-
10 à-dire présenter un indice d'oxygène élevé, et d'autre part,
s'ils brûlent, ne pas engendrer de vapeurs excessivement corrosives.
On sait que l'indice d'oxygène limite (I.O.L.) (en anglais
"limiting oxygen index") est la teneur en oxygène minimale,
dans un mélange oxygène-azote, pour entretenir la combustion
15 d'un matériau disposé verticalement dans ce mélange et allumé
à sa partie supérieure.

Le matériau isolant est constitué d'une matrice
formée par un polymère organique et d'additifs éventuels,
notamment des agents ignifugeants.

20 Les corps les plus couramment utilisés dans les
centraux téléphoniques étaient jusqu'ici les polychlorures
de vinyle qui ont déjà de par leur structure un indice d'oxygène
élevé mais présentent l'inconvénient de dégager des vapeurs
corrosives d'acide chlorhydrique très gênantes . D'autres
25 matériaux sont susceptibles d'être utilisés - polyamides,
silicones, dérivés fluorés-mais leur prix élevé limite leur
utilisation.

Le polyéthylène réticulé (PRC) peut également être
utilisé, mais la réticulation nécessite des investissements
30 importants si on veut extruder le matériau à grande vitesse.
Les copolymères de propylène et d'éthylène, le polyéthylène
à haute densité et les polyesters thermoplastiques peuvent

également être satisfaisants quant aux propriétés mécaniques et au vieillissement à chaud, mais ce type de matériau comme le précédent nécessite une ignifugation efficace pour être utilisé. L'IOL d'origine des copolymères de propylène et d'éthylène à faible teneur en éthylène est en effet voisin de 18 alors qu'il convient d'obtenir un IOL de 27.

On connaît de nombreux agents ignifugeants, mais le problème de la résistance au feu est rendu complexe par le fait que des conditions très diverses doivent être satisfaites en même temps et que l'action d'un même agent ignifugeant varie en fonction de la matrice et des autres additifs.

On a notamment utilisé l'alumine trihydratée et des matériaux organiques contenant du chlore ou du brome, par exemple l'hexabromocyclododécane, le tétrabromoéthane ou des composés aromatiques halogénés.

On sait par ailleurs que l'addition de petites quantités d'un générateur de radicaux libres peut augmenter l'efficacité de l'agent ignifugeant.

Un article de Eichhorn (Amer.Chem.Soc.Div.Org. Coatings Plastics Chem. Preprints, 23(1), 37(1964) et J.Appl. Polymer Sci., 8,2497(1964)) mentionne l'utilisation de peroxyde de dicumyle avec un agent ignifugeant bromé aliphatique qui est le tétrabromoéthane, dans une matrice de polystyrène.

Le brevet américain n°3.850.882 (Underwood et autres) mentionne l'utilisation d'un générateur de radicaux libres carbone-carbone, c'est-à-dire dont la molécule se rompt entre deux atomes de carbone, avec des agents ignifugeants bromés nombreux et divers, mais qui contiennent tous au moins un noyau aromatique.

Il est à remarquer que l'utilisation d'un générateur de radicaux libres carbone-carbone avec divers composés aromatiques connus comme agents ignifugeants tels que le décabromodiphényloxyde et le 1-2 bis (2,4,6-tribromophénoxyéthane) a également donné des résultats mauvais. On entend ici par résultat mauvais l'obtention d'un indice d'oxygène inférieur à 22 malgré l'adjonction d'une proportion optimale d'oxyde d'antimoine Sb2O3.

La présente invention a pour but la réalisation d'un matériau isolant ignifugé pour câble électrique qui présente à la fois un indice d'oxygène élevé, une faible agressivité chimique des vapeurs dégagées en cas de combustion, de bonnes
5 qualités mécaniques et électriques, notamment à chaud et à froid (enroulement), une bonne résistance au vieillissement thermique et un faible prix de revient.

Elle a pour objet un matériau isolant ignifugé pour câble électrique comportant :

- 10 - une matrice constituée par un polymère synthétique,
- un agent ignifugeant constitué au moins en partie par un corps organique contenant du brome,
- et un composé minéral d'antimoine susceptible de réagir avec le brome de l'agent ignifugeant lors d'une combustion.

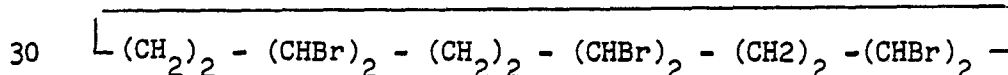
15 Le matériau isolant ignifugé selon l'invention est caractérisé en ce que le polymère synthétique de la matrice est un membre du groupe constitué par les copolymères de propylène et d'éthylène, le polyéthylène à haute densité et les polyesters thermoplastiques, et en ce que l'agent ignifugeant
20 est un dérivé cyclique du pentaérythritol, un dérivé aliphatique ou un dérivé cycloaliphatique, halogéné et stable à la température d'extrusion de la matrice, et se décomposant à une température supérieure, et dans lequel au moins la majorité des substituants halogénés sont des atomes de brome.

25 Il répond en outre de préférence à au moins l'une des caractéristiques suivantes :
- il comprend de plus un générateur de radicaux libres, ce générateur ne se décomposant qu'à une température supérieure à la température d'extrusion de la matrice, et étant susceptible
30 de se couper de façon homolytique entre deux atomes de carbone à ladite température supérieure. Ce générateur de radicaux libres est de préférence un hydrocarbure aliphatique ramifié contenant des noyaux phényles, et plus particulièrement le 2,3 - diméthyl - 2,3 - diphénylbutane ou le 3,4 - diméthyl - 3,4
35 diphénylhexane.

- le composé organique contenant du brome de l'agent ignifugeant contient également du phosphore dans sa molécule, ou bien l'agent ignifugeant est un mélange de composé organique contenant du brome et de phosphore rouge.
- 5 - le composé organique contenant du brome est choisi dans le groupe constitué par le 3,9 - bis (2,3 - dibromopropoxy) - 2,4,8,10 - tétraoxa - 3,9 - diphosphaspiro (5,5) undécane - 3,9 - dioxyde, le 3,9 - bis (2,2 - dibromométhyl - 3 - chloropropoxy) - 2,4,8,10 tétraoxa - 3, 9 - diphosphaspiro -
- 10 (5,5) undécane - 3,9 - dioxyde et l'hexabromocyclododécane. - sa matrice est le polypropylène ou un polyester thermoplastique, et son agent ignifugeant le 3,9 - bis (2,2 - dibromométhyl- 3 - chloropropoxy) - 2,4,8,10 tétraoxa - 3,9 diphosphaspiro (5,5) undécane - 3,9 dioxyde, ou bien sa matrice est un copolymère
- 15 de propylène et d'éthylène contenant moins de 10% en poids d'éthylène, et son agent ignifugeant le 3,9- bis (2,3 - dibromopropoxy) 2,4-8,10 -tétraoxa- 3,9 - diphosphaspiro (5,5) undécane -3,9 - dioxyde ou l'hexabromocyclododécane. - la proportion d'agent ignifugeant est comprise entre 2%
- 20 et 30% en poids de la matrice. - il contient en outre du noir de carbone - il présente une structure cellulaire obtenue par décomposition d'un agent poroforme se décomposant à la température d'extrusion de la matrice, de préférence l'azodicarbonamide.
- 25 L'invention s'étend en outre à un câble électrique comprenant au moins une gaine en un matériau tel que défini ci-dessus, et de préférence une gaine interne et une gaine externe en ledit matériau, séparées par une enveloppe de soie de verre ou de mica.
- 30 Dans le cas d'une matrice constituée de polypropylène ou d'un polyester thermoplastique, on utilisera de préférence comme agent ignifugeant le 3,9 - bis (2,2 - dibromométhyl- 3 - chloropropoxy) - 2,4,8,10 - tétraoxa -3,9 - diphosphaspiro (5,5) undécane -3,9 - dioxyde, qui sera désigné ci-après l'agent
- 35 ignifugeant A. On notera que ce composé contient du phosphore

dans sa molécule. Le rôle du phosphore paraît être de ralentir la propagation de la flamme, qu'il soit incorporé à la molécule de l'agent ignifugeant organique ou ajouté à celui-ci sous forme de phosphore rouge. Comme polyester thermoplastique formant la matrice, on peut utiliser notamment le polytéréphtalate de butane- 1,4 - diol et de tétraméthylène glycol commercialisé sous la désignation commerciale Hytrel par la Société DU PONT DE NEMOURS ou celui commercialisé sous la désignation 1010-5 par la Société KOPPERS. A titre d'exemple, un mélange de polypropylène et de 12,5% en poids de l'agent ignifugeant A, intimement mélangés dans un malaxeur puis soumis à un moulage par injection, donne un indice d'oxygène I.O.L. de 25,5 à l'essai selon la norme américaine ASTM D-2863 de 1970. Après addition de 0,5 partie en poids de 2,3 - diméthyl-2,3 - diphénylbutane (générateur de radicaux libres) on obtient un indice d'oxygène de 30. Un indice d'oxygène de 27 est généralement considéré comme très satisfaisant. Il convient en pratique d'ajouter au mélange un composé minéral d'antimoine, tel que de l'oxyde d'antimoine, pour fixer le brome, le chlore, l'acide bromhydrique ou l'acide chlorhydrique dégagés par la décomposition de l'agent ignifugeant.

Dans le cas d'une matrice constituée d'un copolymère de propylène et d'éthylène, dans lequel la proportion d'éthylène est de préférence inférieure à 10% en poids, on utilisera de préférence comme agent ignifugeant le 3,9 - bis (2,2 - dibromométhyl) - 3 chloro-propoxy) 2,4,8,10 - tétraoxa - 3,9 - diphosphaspiro (5,5) undécane-3,9 - dioxyde, qui sera désigné ci-après l'agent ignifugeant B, ou l'hexabromocyclododécane de formule



qui sera désigné ci-après l'agent ignifugeant C. A titre d'exemple, un mélange de 100 parties d'un copolymère de propylène et d'éthylène à 2,8% d'éthylène, de 15 parties de l'agent ignifugeant

B ou C et de 10 parties d'oxyde d'antimoine, additionnés des antioxydants et anticuivres connus nécessaires à la mise en oeuvre et au bon vieillissement du matériau (par exemple les dérivés phénoliques commercialisés sous les désignations

5 Irganox 10 -10 ou 10-76 par la société CIBA GEIGY)est intimement malaxé vers 160°C pendant quelques minutes, puis granulé et extrudé autour d'un fil conducteur. On obtient des indices d'oxygène de 24,5 avec l'agent ignifugeant B et de 29 avec l'agent ignifugeant C. En répétant l'essai avec addition au

10 mélange comme générateur de radicaux libres de 0,4% en poids de 2,3 - diméthyl 2,3 - diphenylbutane avec l'agent ignifugeant B et de 0,5% en poids du même composé avec l'agent ignifugeant C, on obtient respectivement des indices d'oxygène de 29,5 et 32. Avec un mélange de 100 parties d'un copolymère de propylène

15 et d'éthylène à 2,8% d'éthylène, de 6 parties de l'agent ignifugeant C et de 6 parties d'oxyde d'antimoine, additionné des mêmes antioxydants et anticuivres, extrudé autour d'un fil conducteur de la même manière, on obtient des indices d'oxygène de 25 lorsque le mélange ne comporte pas de générateur

20 de radicaux libres, et de 31 lorsqu'il est additionné de 0,4% en poids de 2,3 - diméthyl - 2,3 diphenylbutane .

Les fils gainés à l'aide des matériaux ci-dessus répondent par ailleurs aux qualités chimiques, électriques et mécaniques requises par les câbles utilisés dans les centraux téléphoniques, notamment

25

- un point éclair supérieur à 350°C
- une agressivité chimique après combustion faible
- une bonne rigidité diélectrique
- un maintien satisfaisant des propriétés mécaniques après

30 vieillissement de 5 jours à 100°C

- une bonne résistance mécanique à- 10°C
- un enroulement sans fissure ni déformation d'un fil de diamètre 1mm sur un mandrin de diamètre 20mm pendant une heure à 135°C

35

- une bonne résistance aux solvants, aux acides et aux bases.

Les matériaux dont l'agent ignifugeant organique ne comporte pas de phosphore dans sa molécule, notamment contenant l'agent C, ne présentent pas une résistance à la propagation de la flamme très élevée, mais on peut l'améliorer par addition d'une petite quantité, de l'ordre de 2% en poids, de phosphore rouge, ou bien par addition d'une autre charge minérale, telle qu'un gel de silice ou d'alumine ou de la magnésie, dans la mesure où elle est compatible avec le polymère constituant la matrice (la magnésie ne convenant par exemple pas avec les copolymères de propylène et d'éthylène).

La résistance au gouttage, quand elle est requise, peut être améliorée par addition de noir de carbone.

Le matériau peut être rendu alvéolaire par addition de grains très fins d'un composé chimique se décomposant à sa température d'extrusion avec dégagement d'un gaz, notamment l'azodicarbonamide, et éventuellement d'un agent de nucléation.

On peut enfin améliorer encore la résistance à la flamme des câbles gainés avec le matériau ci-dessus en les munissant de deux gaines coaxiales en ce matériau séparées par une enveloppe en soie de verre ou de mica, formée par exemple par un ruban enroulé autour de la gaine intérieure.

On comprendra que diverses modifications peuvent être apportées au matériau et au câble qui viennent d'être décrits sans sortir du cadre de l'invention, notamment par incorporation au matériau d'additifs destinés à lui conférer des propriétés particulières.

REVENDICATIONS

1. Matériau isolant ignifugé par câble électrique comprenant
 - a) une matrice formée par un polymère synthétique
 - 5 b) un agent ignifugeant constitué au moins en partie par un composé organique contenant du brome, et
 - c) un composé minéral d'antimoine susceptible de réagir avec le brome de l'agent ignifugeant lors d'une combustion, caractérisé en ce que :
 - 10 a) le polymère synthétique de la matrice est un membre du groupe constitué par les copolymères de propylène et d'éthylène, le polyéthylène à haute densité et les polyesters thermoplastiques
 - b) l'agent ignifugeant est un dérivé cyclique du pentaérythritol, un dérivé aliphatique ou un dérivé cycloaliphatique, halogéné et stable à la température d'extrusion de la matrice, et se décomposant à une température supérieure, et dans lequel au moins la majorité des substituants halogénés sont des atomes de brome.
- 20 2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre en générateur de radicaux libres, ce générateur ne se décomposant qu'à une température supérieure à la température d'extrusion de la matrice, et étant susceptible
25 de se couper de façon homolytique entre deux atomes de carbone à ladite température supérieure.
3. Matériau selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit générateur de radicaux libres est un hydrocarbure
30 aliphatique ramifié contenant des substituants phényle.
4. Matériau selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit hydrocarbure aliphatique ramifié est le 2, 3 diméthyl-2,3 - diphénylbutane ou le 3,4 - diméthyl- 3,4 - diphénylhexane.

5. Matériau selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé organique contenant du brome de l'agent ignifugeant contient également du phosphore dans sa molécule.
- 5 6. Matériau selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent ignifugeant est un mélange de composé organique contenant du brome et de phosphore rouge.
- 10 7. Matériau selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composé organique contenant du brome est choisi dans le groupe constitué par le 3,9 - bis (2,3 - dibromopropoxy) - 2,4,8,10 - tétraoxa - 3,9 - diphosphaspiro (5,5) undécane - 3,9 - dioxyde, le 3,9 - bis (2,2 - dibromométhyl - 3 - chloropropoxy) - 2,4,8,10 tétraoxa - 3, 9 - diphosphaspiro (5,5) undécane - 3,9 - dioxyde et l'hexabromocyclododécane.
- 15 8. Matériau selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que sa matrice est le polypropylène ou un polyester thermoplastique et son agent ignifugeant le 3,9 - bis (2,2 - dibromométhyl - 3 - chloropropoxy) - 2,4,8,10 - tétraoxa - 3,9 diphosphaspiro (5,5) undécane - 3,9 dioxyde.
- 20 9. Matériau selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que sa matrice est un copolymère de propylène et d'éthylène contenant moins de 10% en poids d'éthylène, et son agent ignifugeant le 3,9- bis (2,3 - dibromopropoxy) 2,4-8,10 -tétraoxa- 3,9 - diphosphaspiro (5,5) undécane - 3,9 - dioxyde ou l'hexabromocyclododécane.
- 25 10. Matériau selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la proportion d'agent ignifugeant est comprise entre 2% et 30% du poids de la matrice.
- 30 11. Matériau selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il contient en outre du noir de carbone.
- 35

12. Matériau selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il présente une structure cellulaire obtenue par décomposition d'un agent poroforme se décomposant à la température d'extrusion de la matrice, de préférence l'azodi-carbonamide.
- 5
13. Câble électrique comprenant au moins une gaine en un matériau selon l'une des revendications 1 à 12, et de préférence une gaine interne et une gaine externe en ledit matériau, séparées par une enveloppe de soie de verre ou de mica.
- 10



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0010586

Numéro de la demande

EP 79 10 3159

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
	<u>FR - A - 2 314 239</u> (GENERAL ELECTRIC) * Revendication 4 et pages 4-6 * -- <u>FR - A - 2 303 044</u> (GENERAL ELECTRIC) * Revendication 1 et page 1, dernier alinéa; page 2 * --	1,2,10,13 1,2,10	H 01 B 7/34 3/44 3/42
A.	<u>FR - A - 2 310 619</u> (NORTHERN TELECOM. LTD.) * Revendications 1,10 * --	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3) H 01 B 7/34 3/44 C 09 K 3/28 C 08 L 23/16 23/02 H 01 B 7/28 3/42
A	<u>FR - A - 2 411 475</u> (THOMSON-BRANDT) * Revendications 5,6 * --	1	
A	<u>FR - A - 2 396 393</u> (GENERAL ELECTRIC) * Revendication 3 * --	1	
A	<u>US - A - 3 908 067</u> (GENERAL ELECTRIC) * Revendications 1,17 * ----	1	CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			&: membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 06-02-1980	Examineur WITZTHUM VON ECKSTAEDT