



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
12.09.2012 Bulletin 2012/37

(51) Int Cl.:
H01B 3/44 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **12158589.7**

(22) Date de dépôt: **08.03.2012**

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA ME

- **Marty, Jean-Michel**
69110 Sainte Foy Les Lyon (FR)
- **Goutille, Yannick**
69100 Villeurbanne (FR)
- **Allais, Arnaud**
69400 Limas (FR)

(30) Priorité: **08.03.2011 FR 1151893**

(71) Demandeur: **Nexans**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **Alric, Jérôme**
38080 L'Isle D'Abeau (FR)

(74) Mandataire: **Peguet, Wilfried et al**
Feray Lenne Conseil
Le Centralis
63, avenue du Général Leclerc
92340 Bourg-la-Reine (FR)

Remarques:

Revendications modifiées conformément à la règle
137(2) CBE.

(54) **Câble électrique à moyenne ou haute tension**

(57) La présente invention concerne un câble électrique (1) comprenant un conducteur électrique (2), une première couche (3) semi-conductrice entourant le conducteur électrique (2), une deuxième couche (4) électriquement isolante, entourant la première couche (3), et une troisième couche (5) semi-conductrice entourant la deuxième couche (4), au moins une de ces trois couches (3, 4, 5) étant une couche réticulée obtenue à partir d'une composition réticulable comprenant au moins une polyoléfine et un peroxyde organique en tant qu'agent de réticulation, caractérisé en ce que la composition comprend en outre un coagent de réticulation comprenant au moins deux insaturations, l'une de ces deux insaturations étant une fonction vinylique.

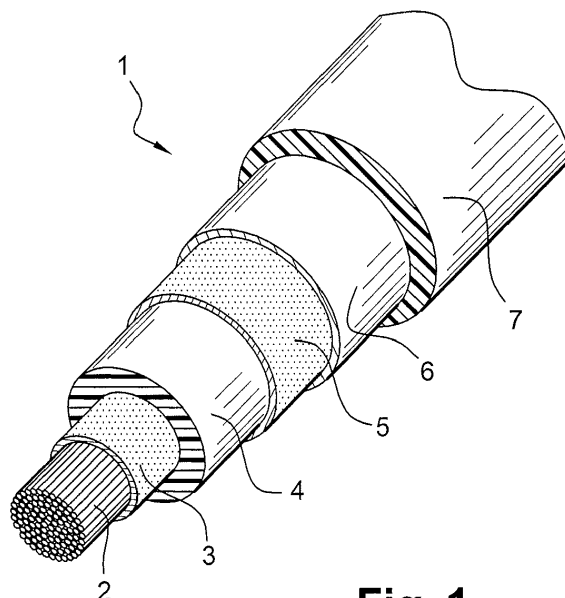


Fig. 1

Description

[0001] La présente invention se rapporte à un câble électrique. Elle s'applique typiquement, mais non exclusivement, aux domaines des câbles d'énergie à moyenne tension (notamment de 6 à 45-60 kV) ou à haute tension (notamment supérieur à 60 kV, et pouvant aller jusqu'à 800 kV), qu'ils soient à courant continu ou alternatif.

[0002] Les câbles d'énergie à moyenne ou haute tension comprennent typiquement un conducteur électrique central et, successivement et coaxialement autour de ce conducteur électrique, une couche interne semi-conductrice, une couche intermédiaire électriquement isolante, une couche externe semi-conductrice, ces trois couches étant réticulées par des techniques bien connues de l'homme du métier.

[0003] Classiquement, ces trois couches réticulées sont obtenues à partir d'une composition à base d'une matrice polymère de polyéthylène associée à un peroxyde organique du type peroxyde de dicumyle ou peroxyde de tert-butyle cumyle. Lors de la réticulation desdites compositions, ce type de peroxyde se décompose et forme des sous-produits de réticulation tels que notamment du méthane, de l'acétophénone, de l'alcool cumylique, de l'acétone, du tertibutanol, de l'alpha-méthyle styrène et/ou de l'eau. Ces deux derniers sous-produits se forment par la réaction de déshydratation de l'alcool cumylique.

[0004] Si le méthane formé au cours de l'étape de réticulation n'est pas évacué des couches réticulées, des risques liés à l'explosivité du méthane et à sa capacité à s'enflammer ne doivent pas être ignorés. Ce gaz peut également occasionner des dégâts une fois le câble mis en service. Lorsque la couche externe semi-conductrice est entourée par un écran métallique, ce qui est généralement le cas dans la structure des câbles moyenne et haute tensions, celui-ci ne peut se diffuser que longitudinalement le long du câble jusqu'aux jonctions et aux terminaisons de l'installation électrique (i.e. accessoires d'énergie). Le méthane peut donc s'accumuler et exercer une pression sur les accessoires d'énergie, ce qui peut provoquer un claquage électrique. Même si des solutions existent pour limiter la présence de méthane au sein du câble, telles que par exemple traiter le câble thermiquement afin d'accélérer la diffusion de méthane en dehors du câble, elles deviennent longues et coûteuses lorsque l'épaisseur des couches isolantes est importantes.

[0005] Le document US 5 252 676 présente une isolation tricouche pour câble d'énergie. Cette isolation tricouche est obtenue à partir de compositions comprenant un copolymère d'éthylène, un peroxyde organique en tant qu'agent de réticulation, et un additif du type isopropenyl benzène ou un de ses dérivés. Afin de limiter la quantité de gaz libérée pendant la décomposition de l'agent de réticulation, ce document préconise la diminution de la quantité d'agent de réticulation.

[0006] Toutefois, les compositions réticulables mises en oeuvre dans ce document ne sont pas optimisées pour limiter la quantité de sous-produits de réticulation, tout en garantissant des propriétés thermomécaniques satisfaisantes une fois les compositions réticulées.

[0007] Le but de la présente invention est de pallier les inconvénients des techniques de l'art antérieur en proposant un câble électrique à moyenne ou haute tension, comprenant une couche réticulée dont la fabrication limite de façon significative la présence de sous-produits de réticulation, tel que le méthane, tout en garantissant des propriétés thermomécaniques optimales, telles que le fluage à chaud, caractéristiques de la bonne réticulation de ladite couche.

[0008] La présente invention a pour objet un câble électrique comprenant un conducteur électrique, une première couche semi-conductrice entourant le conducteur électrique, une deuxième couche électriquement isolante, entourant la première couche, et une troisième couche semi-conductrice entourant la deuxième couche, au moins une de ces trois couches étant une couche réticulée obtenue à partir d'une composition réticulable comprenant au moins une polyoléfine et un peroxyde organique en tant qu'agent de réticulation, caractérisé en ce que la composition comprend en outre un coagent de réticulation comprenant au moins deux insaturations, l'une de ces deux insaturations étant une fonction vinylique, la fonction vinylique étant de préférence une fonction éthylénique du type $\text{CH}_2=\text{CH}-$.

[0009] Le coagent de réticulation de l'invention, qui est différent de l'agent de réticulation, est de type multifonctionnel puisqu'il comprend au moins deux insaturations.

[0010] Les au moins deux insaturations sont plus particulièrement des fonctions réactives de type double liaisons carbone-carbone, qui sont aptes d'une part à se greffer à la polyoléfine, et d'autre part à participer à la réticulation de la polyoléfine (i.e. à la formation du réseau tridimensionnel de la polyoléfine réticulée).

[0011] Le coagent de réticulation permet avantageusement de réduire de manière significative la proportion de peroxyde organique à utiliser dans la composition réticulable, et donc de diminuer la quantité de méthane issu des sous-produits de réticulation provenant dudit peroxyde, tout en maintenant de bonnes propriétés thermomécaniques telles que le fluage à chaud, ainsi qu'une vitesse de réticulation satisfaisante. Les propriétés thermomécaniques pour la couche réticulée selon l'invention peuvent avantageusement se traduire par un allongement maximal à chaud sous contrainte selon la norme NF EN 60811-2-1 d'au plus 100%, de préférence d'au plus 80%, et de façon particulièrement préférée allant de 60 à 80%.

[0012] De préférence, on utilisera un coagent dont la température d'ébullition est suffisamment élevée de sorte qu'il ne se volatilise pas lors de l'étape de mise en oeuvre de la composition réticulable, notamment par extrusion.

[0013] A titre d'exemple, le coagent de réticulation peut être choisi parmi le 1,3-hexadiène ; 1,4-hexadiène ; 1,5-

hexadiene ; 2,3-dimethyl-1,3-butadiene ; 2-methyl-1,4-pentadiene ; 3-methyl-1,3-pentadiene ; 4-methyl-1,3-pentadiene ; 1,6-heptadiene ; 2,4-dimethyl-1,3-pentadiene ; 2-methyl-1,5-hexadiene ; 4-vinyl-1-cyclohexene ; 1,7-octadiene ; 2,5-dimethyl-1,5-hexadiene ; 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene ; 5 vinyl-2 norbornene ; 1,8-nonadiene ; 7-methyl-1,6-octadiene ; 1,4,9-decatriene ; 2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene ; dipentene ; 7-methyl-3-methylene-1,6-octadiene ; 1,9-decadiene ; 3,9-divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane ; 1,2,4-trivinylcyclohexane ; 1,13-tetradecadiene ; 2,3-diphenyl-1,3-butadiene ; trans,trans-1,4-diphenyl-1,3-butadiene ; 1,15-hexadecadiene ; 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene ; 2,3-dibenzyl-1,3-butadiene ; et polybutadiène ; ou un de leurs mélanges.

[0014] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, les au moins deux insaturations du coagent de réticulation sont des fonctions vinyliques, notamment des fonctions éthyléniques du type $\text{CH}_2=\text{CH}-$.

[0015] Dans ce cas, le coagent de réticulation peut être choisi parmi 1,5-hexadiene ; 1,6-heptadiene ; 1,7-octadiene ; 1,8-nonadiene ; 1,4,9-decatriene ; 1,9-decadiene ; 3,9-divinyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane ; 1,2,4-trivinylcyclohexane ; 1,13-tetradecadiene ; 1,15-hexadecadiene ; .

[0016] La concentration du coagent est de préférence limitée de telle façon à ne pas perturber le processus d'extrusion de la composition réticulable de l'invention. Par exemple, la composition réticulable pourra comprendre au plus 3 parties en poids de coagent de réticulation pour 100 parties de polymère(s) dans la composition réticulable. On préférera utiliser de 0,5 à 2 parties en poids de coagent pour 100 parties en poids de polymère(s) dans la composition réticulable.

[0017] Le peroxyde organique selon l'invention peut être choisi parmi les peroxydes organiques bien connus de l'homme du métier, que ce soient des peroxydes aliphatiques ou aromatiques.

[0018] Comme exemple de peroxyde aromatique, on peut citer le peroxyde de dicumyle, ou le peroxyde de tert-butyle cumyle.

[0019] Le peroxyde aliphatique peut être un peroxyde aliphatique comprenant au moins un groupement alkyle tertiaire. Comme exemple de peroxyde aliphatique, on peut citer :

- les peroxycarbonates aliphatiques tels que par exemple le tert-amylperoxy 2-ethylhexyl carbonate, le tert-amylperoxy 2-ethylhexyl carbonate, le tert-butylperoxy isopropyl carbonate ;
- les peroxydes aliphatiques de dialkyle tertiaire tels que par exemple le 1,1-di(tert-butylperoxy)cyclohexane, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-3-hexyne, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-3-hexane, le di-tert-amyl peroxyde, le di-tert-butyl peroxyde, les peroxydes cycliques tels que le 3,6,9-triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonane ;
- les peroxyacétals aliphatiques tels que par exemple le butyl 4,4-di(tert-butylperoxy)valérate ; et
- les peroxyesters aliphatiques tels que par exemple le tert-butyl peroxyacétate, le tert-amyl peroxyacétate.

[0020] Les peroxydes aliphatiques, en comparaison aux peroxydes aromatiques, ont pour avantage de ne pas former d'alcool cumylique en tant que sous-produits de réticulation lors de la réticulation de la composition réticulable, et ainsi permet de limiter significativement la présence d'eau au sein de la couche réticulée, tout en gardant de très bonnes propriétés thermomécaniques.

[0021] Parmi les peroxydes aliphatiques cités, on préférera utiliser les peroxydes aliphatiques de dialkyle tertiaire. En effet, ce type de peroxydes présente un très bon compromis entre vitesse de réticulation et risque de grillage ou de pré-réticulation lors de la mise en oeuvre de la composition.

[0022] De préférence, la composition réticulable ne comprend aucun peroxyde aromatique, tel que notamment des peroxydes de dicumyl ou leurs dérivés.

[0023] La réticulation par voie peroxyde de la composition réticulable selon l'invention peut être réalisée sous l'action de la chaleur et de pression, par exemple à l'aide d'un tube de vulcanisation sous atmosphère d'azote, cette technique de réticulation étant bien connue de l'homme du métier.

[0024] La composition réticulable de l'invention peut comprendre au plus 2,00 parties en poids de peroxyde organique pour 100 parties en poids de polymère(s) dans la composition ; de préférence 1,50 parties en poids de peroxyde organique pour 100 parties en poids de polymère(s) dans la composition ; de préférence 1,25 parties en poids de peroxyde organique pour 100 parties en poids de polymère(s) dans la composition ; et de façon particulièrement préférée 1,10 parties en poids de peroxyde organique pour 100 parties en poids de polymère(s) dans la composition.

[0025] Le terme « polyoléfine » en tant que tel signifie de façon générale homopolymère ou copolymère d'oléfine. Il peut notamment désigner un polymère thermoplastique ou un élastomère.

[0026] De préférence, le polymère d'oléfine est un homopolymère d'éthylène ou un copolymère d'éthylène.

[0027] A titre d'exemple de polymères d'éthylène, on peut citer le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE), le polyéthylène basse densité (LDPE), le polyéthylène moyenne densité (MDPE), le polyéthylène haute densité (HDPE), les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), les copolymères d'éthylène et d'acrylate de butyle (EBA), d'acrylate de méthyle (EMA), de 2-hexyléthyl acrylate (2HEA), les copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfines tels que par exemple les polyéthylène-octène (PEO), les polyéthylène-butène (PEB), les copolymères d'éthylène et de propylène (EPR) tels que par exemple les terpolymères d'éthylène propylène diène (EPDM), et leurs mélanges.

[0028] On préférera utiliser un polyéthylène basse densité (LDPE) puisqu'il présente de bonnes propriétés rhéologiques pour sa mise en oeuvre, notamment par extrusion, et de très bonnes propriétés thermomécaniques et électriques.

[0029] On entend par « basse densité » une densité pouvant aller notamment de 0,910 à 0,940 g/cm³, et de préférence pouvant aller de 0,910 à 0,930 g/cm³ selon la norme ISO 1183 (à une température de 23°C).

[0030] Typiquement, le polyéthylène basse densité (LDPE) peut être obtenu par un procédé de polymérisation dans un réacteur tubulaire à haute pression, ou dans un réacteur autoclave.

[0031] La composition réticulable peut comprendre plus de 50,0 parties en poids de polyoléfine pour 100 parties en poids de polymère(s) (i.e. matrice polymère) dans la composition, de préférence au moins 70 parties en poids de polyoléfine pour 100 parties en poids de polymère(s) dans ladite composition, et de façon particulièrement préférée au moins 90 parties en poids de polyoléfine pour 100 parties en poids de polymère(s) dans ladite composition.

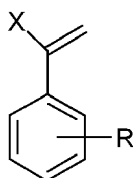
[0032] De façon particulièrement avantageuse, la composition réticulable comprend une matrice polymère qui n'est composé uniquement que d'une polyoléfine ou d'un mélange de polyoléfines.

[0033] La composition réticulable de l'invention peut comprendre en outre un composé aromatique comprenant au moins un noyau aromatique, et une unique fonction réactive apte à se greffer à la polyoléfine. De préférence, ladite fonction réactive du composé aromatique est une fonction vinylique. De ce fait, ce composé aromatique ne participe pas à la réticulation de la polyoléfine, contrairement au coagent de réticulation, lorsqu'il est présent dans la composition réticulable.

[0034] La couche réticulée obtenue à partir de cette composition réticulable présente des propriétés renforcées et durables dans le domaine des câbles électriques, en offrant une meilleure résistance aux arborescences d'eau. Plus particulièrement, cela concerne la tenue au claquage électrique, et notamment la capacité à dissiper les charges d'espace qui s'accumulent notamment dans les câbles hautes tension sous courant continu.

[0035] Le composé aromatique peut être choisi parmi le styrène, les dérivés du styrène, et leurs isomères.

[0036] A titre d'exemple de dérivés du styrène, on peut citer les composés de formule générale suivante :



dans laquelle X est un hydrogène, un groupement alkyle ou un groupement aryle ; et R est soit un hydrogène, un groupement alkyle ou un groupement aryle. Plus particulièrement, on peut citer le 4-méthyl-2,4-diphényl pentane, et le triphényl éthylène.

[0037] Dans le cadre de la présente invention, on peut également considérer les dérivés du styrène du type hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP). Plus particulièrement, on peut citer les vinyl naphthalène comme par exemple le 2-vinyl naphthalène ; les vinyl anthracène comme par exemple le 9-vinyl anthracène ou le 2-vinyl anthracène ; et les vinyl phenanthrène comme par exemple le 9-vinyl phenanthrène.

[0038] Le greffage de ces composés aromatiques sur la chaîne polymère de la polyoléfine est typiquement réalisé lors de la phase de réticulation de la polyoléfine, selon un mécanisme d'addition radicalaire bien connu de l'homme du métier, en présence du peroxyde d'alkyle tertiaire aliphatique de l'invention.

[0039] La composition réticulable selon l'invention peut comprendre en outre au moins un agent de protection tel qu'un antioxydant. Les antioxydants permettent de protéger la composition des contraintes thermiques engendrées lors des étapes de fabrication du câble ou de fonctionnement du câble.

[0040] Les antioxydants sont choisis de préférence parmi :

- les antioxydants phénoliques à encombrement stérique tels que le tetrakismethylene(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamate) méthane, le octadecyl 3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, le 2,2'-thiodiethylene bis[3-(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], le 2,2'-Thiobis(6-*t*-butyl-4-methylphenol), le 2,2'-methylenebis(6-*t*-butyl-4-methylphenol), le 1,2-Bis(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazine, le [2,2'-oxamido-bis(ethyl 3(3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate), et le 2,2'-oxamido-bis[ethyl 3-(*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] ;
- les thioethers tels que le 4,6-bis(octylthiomethyl)-*o*-cresol, le Bis[2-méthyl-4-{3-*n*-alkyl (C12 ou C14)thiopropionyloxy}-5-*t*-butylphenyl]sulfide et le Thiobis-[2-*t*-butyl-5-méthyl-4,1-phenylene] bis [3-(dodecyltio)propionate] ;
- les antioxydants à base de soufre tels que le Dioctadecyl-3,3'-thiodipropionate ou le Didodecyl-3,3'-thiodipropionate ;
- les antioxydants à base de phosphore tels que les phosphites ou phosphonates comme par exemple le Tris(2,4-di-*t*-butyl-phenyl)phosphite ou le Bis(2,4-di-*t*-butylphenyl) pentaerythritol diphosphite ; et
- les antioxydants de type amine tels que le 2,2,4-triméthyl-1,2 dihydroquinoline polymérisé (TMQ), ce dernier type d'antioxydant étant particulièrement préféré dans la composition de l'invention.

[0041] Les TMQ peuvent avoir différents grades, à savoir :

- un grade dit « standard » avec un faible degré de polymérisation, c'est-à-dire avec un taux de monomère résiduel supérieur à 1% en poids et ayant une teneur en NaCl résiduelle pouvant aller de 100 ppm à plus de 800 ppm (parties par million massiques) ;
- un grade dit « à haut degré de polymérisation » avec un haut degré de polymérisation, c'est-à-dire avec un taux de monomère résiduel inférieur à 1% en poids et ayant une teneur en NaCl résiduelle pouvant aller de 100 ppm à plus de 800 ppm ;
- un grade dit « à faible teneur en sel résiduel » avec une teneur en NaCl résiduelle inférieure à 100 ppm.

[0042] Le type de stabilisant et son taux dans la composition réticulable sont classiquement choisis en fonction de la température maximale subie par les polymères pendant la production du mélange et pendant la mise en oeuvre par extrusion sur le câble ainsi que selon la durée maximale d'exposition à cette température.

[0043] La composition réticulable peut typiquement comprendre de 0,1% à 2% en poids d'antioxydant(s). De préférence, elle peut comprendre au plus 0,7% en poids d'antioxydant(s) notamment lorsque l'antioxydant est le TMQ.

[0044] D'autres additifs et/ou d'autres charges bien connus de l'homme du métier peuvent également être ajoutés à la composition réticulable de l'invention tels que des retardateurs de grillage ; des agents favorisant la mise en oeuvre tels que des lubrifiants ou des cires ; des agents compatibilisants ; des agents de couplage ; des stabilisants UV ; des charges non-conductrices ; des charges conductrices ; et/ou des charges semi-conductrices.

[0045] Selon un mode de réalisation préféré, la couche réticulée de l'invention est la couche électriquement isolante (i.e. deuxième couche). Dans le cas de la couche électriquement isolante, la composition réticulable peut ne pas comprendre de charge (électriquement) conductrice et/ou peut ne pas comprendre de charge semi-conductrice.

[0046] Plus particulièrement, au moins deux des trois couches du câble sont des couches réticulées, et de préférence les trois couches du câble sont des couches réticulées.

[0047] Lorsque la composition réticulable est utilisée pour la fabrication des couches semi-conductrices (première couche et/ou troisième couche), la composition réticulable comprend en outre au moins une charge (électriquement) conductrice ou une charge semi-conductrice, en une quantité suffisante pour rendre la composition réticulable semi-conductrice.

[0048] On considère plus particulièrement qu'une couche est semi-conductrice lorsque sa conductivité électrique est d'au moins $0,001 \text{ S.m}^{-1}$ (siemens par mètre).

[0049] La composition réticulable utilisée pour obtenir une couche semi-conductrice peut comprendre de 0,1 à 40% en poids de charge (électriquement) conductrice, de préférence au moins 15% en poids de charge conductrice, et encore plus préférentiellement au moins 25% en poids de charge conductrice.

[0050] La charge conductrice peut être choisie avantageusement parmi les noirs de carbone, les nanotubes de carbone, et les graphites, ou un de leurs mélanges.

[0051] Que ce soient la première couche semi-conductrice, la deuxième couche électriquement isolante et/ou la troisième couche semi-conductrice, au moins une de ces trois couches est une couche extrudée, de préférence deux de ces trois couches sont des couches extrudées, et encore plus préférentiellement ces trois couches sont des couches extrudées.

[0052] Dans un mode de réalisation particulier, généralement conforme au câble électrique bien connu dans le domaine d'application de l'invention, la première couche semi-conductrice, la deuxième couche électriquement isolante et la troisième couche semi-conductrice constituent une isolation tricouche. En d'autres termes, la deuxième couche électriquement isolante est directement en contact physique avec la première couche semi-conductrice, et la troisième couche semi-conductrice est directement en contact physique avec la deuxième couche électriquement isolante.

[0053] Le câble électrique de l'invention peut comprendre en outre un écran métallique entourant la troisième couche semi-conductrice.

[0054] Cet écran métallique peut être un écran dit « filaire », composé d'un ensemble de conducteurs en cuivre ou aluminium arrangé autour et le long de la troisième couche semi-conductrice, un écran dit « rubané » composé d'un ou de plusieurs rubans métalliques conducteurs posé(s) en hélice autour de la troisième couche semi-conductrice, ou d'un écran dit « étanche » de type tube métallique entourant la troisième couche semi-conductrice. Ce dernier type d'écran permet notamment de faire barrière à l'humidité ayant tendance à pénétrer le câble électrique en direction radiale.

[0055] Tous les types d'écran métalliques peuvent jouer le rôle de mise à la terre du câble électrique et peuvent ainsi transporter des courants de défaut, par exemple en cas de court-circuit dans le réseau concerné.

[0056] En outre, le câble électrique de l'invention peut comprendre une gaine extérieure de protection entourant la troisième couche semi-conductrice, ou bien entourant plus particulièrement ledit écran métallique lorsqu'il existe. Cette gaine extérieure de protection peut être réalisée classiquement à partir de matériaux thermoplastiques appropriées tels que des HDPE, des MDPE ou des LLDPE ; ou encore des matériaux retardant la propagation de la flamme ou résistant à la propagation de l'incendie. Notamment, si ces derniers matériaux ne contiennent pas d'halogène, on parle de gainage

de type HFFR (pour l'anglicisme « *Halogen Free Flame Retardant* »).

[0057] D'autres couches, telles que des couches gonflantes en présence d'humidité, peuvent être ajoutées entre la troisième couche semi-conductrice et l'écran métallique lorsqu'il existe, et/ou entre l'écran métallique et la gaine extérieure lorsqu'ils existent, ces couches permettant d'assurer l'étanchéité longitudinale et/ou transversale du câble électrique à l'eau. Le conducteur électrique du câble de l'invention peut également comprendre des matières gonflantes en présence d'humidité pour obtenir une « âme étanche ».

[0058] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lumière de la description d'un exemple non limitatif d'un câble électrique selon l'invention fait en référence à la figure 1 représentant une vue schématique en perspective et en coupe d'un câble électrique selon un mode de réalisation préféré conforme à l'invention.

[0059] Pour des raisons de clarté, seuls les éléments essentiels pour la compréhension de l'invention ont été représentés de manière schématique, et ceci sans respect de l'échelle.

[0060] Le câble d'énergie 1 à moyenne ou haute tension, illustré dans la figure 1, comprend un élément conducteur 2 central allongé, notamment en cuivre ou en aluminium. Successivement et coaxialement autour de cet élément conducteur 2, le câble d'énergie 1 comprend en outre une première couche 3 semi-conductrice dite « couche semi-conductrice interne », une deuxième couche 4 électriquement isolante, une troisième couche 5 semi-conductrice dite « couche semi-conductrice externe », un écran métallique 6 de mise à la terre et/ou de protection, et une gaine extérieure de protection 7, les couches 3, 4 et 5 pouvant être obtenues à partir d'une composition selon l'invention. Les couches 3, 4 et 5 sont des couches extrudées et réticulées.

[0061] La présence de l'écran métallique 6 et de la gaine extérieure de protection 7 est préférentielle, mais non essentielle, cette structure de câble étant en tant que telle bien connue de l'homme du métier.

Exemples

Préparation de compositions réticulables

[0062]

Tableau 1

Composition réticulable	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Polyoléfine	100	100	100	100	100	100	100	100	100
BCP	1,42	1,27	1,12	-	-	-	-	-	-
DTBH	-	-	-	1,25	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05
Antioxydants	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
TVCH	-	1,00	-	-	-	1,00	2,00	-	-
DVB	-	-	1,00	-	-	-	-	-	-
MDIB	-	-	-	-	-	-	-	1,00	2,00

[0063] Dans le tableau 1, les compositions réticulables C1, C4, C5, C8 et C9 font références à des exemples comparatifs, tandis que les compositions C2, C3, C6 et C7 font références à des compositions selon l'invention.

[0064] Les quantités des constituants des compositions C1 à C9, détaillées dans le tableau 1, sont exprimées en parties en poids (pcr) pour 100 parties en poids de polymère dans la composition réticulable.

[0065] L'origine des différents constituants des compositions C1 à C9 du tableau 1 est détaillée comme suit :

- « Polyoléfine » est un polyéthylène basse densité commercialisé par la société Ineos sous la référence BPD 2000 ;
- « BCP » est le peroxyde de tert-butyl cumyl, commercialisé par la société Arkema sous la référence Luperox 801 ;
- « DTBH » est le 1,1-di(tert-butylperoxy) cyclohexane (peroxyde aliphatique de dialcyle tertiaire), commercialisé par la société Arkema sous la référence Luperox 101 ;
- « TVCH » est le coagent de réticulation 1,2,4-trivinylcyclohexane, commercialisé par la société BASF sous la référence TVCH ;
- « DVB » est le coagent de réticulation divinyl benzène, commercialisé par la société Sigma-Aldrich sous la référence divinyl benzène ; et
- « MDIB » est le coagent m-diisopropenyl benzène, commercialisé par la société Sigma-Aldrich sous la référence 1,3-diisopropenyl benzène.

[0066] Les compositions C1 à C9 sont préparées en mélangeant les granulés de polyéthylène et les additifs tels que le peroxyde, les antioxydants, et optionnellement le coagent, dans un bocal fermé placé sur un mélangeur à rouleau pendant 3 heures, afin de bien imprégner les granulés de polyéthylène. Les granulés de polyéthylène ont été préchauffés à 60°C avant imprégnation.

[0067] Ensuite, le mélange a été placé à 40°C pendant 16 heures, avant d'être stockés hermétiquement.

Caractérisations des compositions

Caractérisations sur plaque non réticulée

● Cinétique et niveau de réticulation

[0068] Le rhéomètre MDR (Moving Die Rheometer, Alpha Technologies) permet de suivre la réticulation/vulcanisation d'un matériau par mesure de l'évolution de sa viscosité (DIN 53529 (1983)).

[0069] La chambre qui renferme l'échantillon est constituée de deux plateaux chauffants. Le plateau inférieur applique une oscillation de fréquence constante (100 cycles/mn, soit 1,67Hz) et d'amplitude $\pm 0,5^\circ$ d'arc ; le plateau supérieur mesure la réponse du matériau, c'est à dire sa résistance à la contrainte appliquée. L'unité de mesure est celle d'un couple, exprimée en dN.m.

[0070] L'échantillon est préparé à partir des granulés de polyéthylène imprégnés, moulés sous presse hydraulique en une plaque de 3mm d'épaisseur à la température de 120°C, suivant un cycle de 2mn sans pression suivi de 3mn sous une pression de 100 bars, avant d'être refroidit.

[0071] Deux rondelles de 35 mm de diamètre permettant de garnir complètement la chambre, sont découpées dans la plaque à l'aide d'un emporte-pièce, puis placées entre deux feuilles de polyester terphane®, pour être positionnées dans la chambre du rhéomètre.

[0072] La mesure est faite à la température de 190°C, représentative des conditions de vulcanisation en tube. Après une chute initiale du couple due à la fusion préalable du matériau, la viscosité du matériau et le couple qui en résulte augmentent, signe que la réticulation a lieu.

[0073] Un paramètre d'intérêt est le MH qui correspond au couple maximum mesuré. Celui-ci est une valeur de plateau, obtenu lorsque la totalité du système a réagit et que le niveau de réticulation maximum accessible est atteint. Pour un matériau donné, on note une bonne corrélation entre MH et densité de réticulation qui gouvernent les propriétés thermomécaniques après l'étape de réticulation.

● Temps de grillage

[0074] Le viscosimètre Mooney (Monsanto MV2000) permet de mesurer la viscosité d'un matériau, ou dans le cas de matériaux réticulables, d'en suivre l'évolution dans le temps (norme ASTM D1646 (2005)).

[0075] Il se compose de deux mâchoires formant une cavité cylindrique dans laquelle est placé l'échantillon à tester. La chambre présente en son centre un disque métallique qui est mis en rotation à la vitesse constante de 2 tr/mn. Dans notre cas, des deux rotors normalisés disponibles, c'est le « grand » qui est utilisé.

[0076] Pendant la mesure, les mâchoires et la chambre sont maintenues sous pression et à la température de 130°C.

[0077] L'échantillon est préparé à partir des granulés de polyéthylène imprégnés, moulés sous presse hydraulique en une plaque de 3mm d'épaisseur à la température de 120°C, suivant un cycle de 2mn sans pression suivi de 3mn sous une pression de 100 bars, avant d'être refroidit.

[0078] Quatre rondelles de 50 mm de diamètre sont découpées dans la plaque à l'aide d'un emporte-pièce. Deux d'entre-elles sont percées en leur centre d'un trou de 12mm de diamètre permettant de les enfiler dans la tige du rotor, sous celui-ci ; les deux autres sont conservées intactes et seront placées au dessus du rotor. Le tout est alors placé entre deux feuilles de polyester terphane®, pour être positionné dans la chambre du viscosimètre.

[0079] C'est la résistance du matériau à la rotation du rotor qui est mesurée. La mesure est exprimée en unité arbitraire, le Mooney (MU). Les paramètres d'intérêt sont : le ML, valeur minimale de viscosité, mesurée au temps t0 (min). Le ML+1, valeur de viscosité correspondant au ML augmenté d'une unité Mooney. Celle-ci est mesurée au temps t1 (min). Le ML+2, valeur de viscosité correspondant au ML augmenté de deux unités Mooney. Celle-ci est mesurée au temps t2 (min).

● Mesure des volatils (cf. méthane) par technologie Sievert

[0080] La détermination de la quantité de volatils produits pendant la phase de réticulation du polyéthylène, puis désorbée, est faite par la méthode Sievert, à l'aide du PCT Pro 2000 (HY-ENERGY, SETARAM).

[0081] L'échantillon est préparé à partir des granulés de polyéthylène imprégnés, moulés sous presse hydraulique

en une plaque de 1mm d'épaisseur à la température de 120°C, suivant un cycle de 2mn sans pression suivit de 3mn sous une pression de 100 bars, avant d'être refroidit.

[0082] Des rondelles de 6mm de diamètre sont alors découpées dans la plaque à l'aide d'un emporte-pièce, puis pesées exactement, au mg près (masse totale = 300-350 mg).

[0083] L'échantillon est placé dans la chambre de l'appareil, mise sous pression (hélium). Cette chambre est connectée au moyen d'une valve, à un réservoir de 5ml lui aussi sous pression. En début de test, les pressions dans la chambre et dans le réservoir sont identiques. Pendant le cycle de température, la valve s'ouvre et se ferme par intermittence, permettant l'établissement d'un nouvel équilibre lorsqu'elle est ouverte, puis la mesure de la nouvelle pression dans le réservoir, lorsqu'elle est fermée. L'évolution de la pression provient pour partie du dégagement du méthane, et pour partie de la variation dimensionnelle de la chambre avec la température. Une lecture en temps réel de la quantité de méthane dégagée nécessite donc un étalonnage préalable en faisant subir à la chambre le cycle de température envisagé.

[0084] L'équipement permet des rampes de température contrôlées de 1°C/s, simulant les conditions de réticulation des différentes couches de polyéthylène en tube de vulcanisation.

[0085] Le cycle prévoit une chauffe depuis la température ambiante jusqu'à 250°C.

[0086] La différence entre les mesures de pression finale et initiale, à température identique, permet d'accéder au taux de méthane dégagé. La quantité de volatils (i.e. méthane) est exprimée en $\mu\text{mol/g}$ de polyéthylène réticulé.

Caractérisations sur plaque réticulée

● Densité de réticulation par mesure de fluage à chaud

[0087] Des plaques de 1mm d'épaisseur sont moulées à partir des granulés de polyéthylène imprégnés. Le moulage se fait sous presse à 120°C, suivant un cycle de 2 minutes sans pression puis 3 minutes sous 100 bars. Les plaques sont ensuite refroidies sous une pression de 100 bars.

[0088] L'étape de réticulation se fait sous presse, à la température de 190°C sous 100 bars de pression et dure 10 minutes. Les moules sont préalablement préchauffés à 190°C. L'étape de refroidissement se fait sous pression maintenue à 100 bars.

[0089] La mesure du fluage à chaud d'un matériau sous contrainte mécanique, quant à elle, est déterminée selon la norme NF EN 60811-2-1.

[0090] Ce test est communément désigné par l'anglicisme Hot Set Test (HST) et consiste à lester une extrémité d'une éprouvette de type haltère H2 avec une masse correspondant à l'application d'une contrainte équivalente à 0,2MPa, et à placer l'ensemble dans une étuve chauffée à 200 $\pm$ 1°C pendant une durée de 15 minutes.

[0091] Au terme de ce délai, on relève l'allongement maximal à chaud sous contrainte de l'éprouvette, exprimé en %.

[0092] La masse suspendue est alors retirée, et l'éprouvette est maintenue dans l'étuve pendant 5 nouvelles minutes.

[0093] L'allongement permanent restant, également appelé rémanence (ou élongation rémanente), est alors mesuré avant d'être exprimé en %.

[0094] On rappelle que plus un matériau est réticulé, plus les valeurs d'allongement maximal sous contrainte et de rémanence seront faibles.

[0095] On précise par ailleurs que dans le cas où une éprouvette viendrait à se rompre en cours d'essai, sous l'action conjuguée de la contrainte mécanique et de la température, le résultat au test serait alors logiquement considéré comme un échec.

[0096] Dans le cas qui nous intéresse, une valeur d'allongement sera considérée comme conforme aux exigences si celle-ci n'excède pas 100%. Au delà de cette valeur, au même titre qu'une rupture, la tenue au test sera considérée comme non conforme.

● Propriétés mécaniques et vieillissement thermique

[0097] Des plaques de 1mm d'épaisseur sont moulées à partir des granulés imprégnés. Le moulage se fait sous presse à 120°C, suivant un cycle de 2 minutes sans pression puis 3 minutes sous 100 bars. Les plaques sont ensuite refroidies sous une pression de 100 bars.

[0098] L'étape de réticulation se fait sous presse, à la température de 190°C sous 100 bars de pression et dure 10 minutes. Les moules sont préalablement préchauffés à 190°C. L'étape de refroidissement se fait sous pression maintenue à 100 bars.

[0099] Les propriétés mécaniques (contrainte et allongement à la rupture), sont mesurées sur éprouvettes de type haltère H2, selon la norme NF EN 60811-1-1.

[0100] Les éprouvettes, dont l'épaisseur est mesurée précisément, sont testées après une période minimale de 16h à température ambiante. La vitesse de traction est de 200 mm/min. On détermine ainsi les valeurs de propriétés mécaniques initiales.

EP 2 498 262 A1

[0101] Des éprouvettes, dont l'épaisseur est mesurée précisément, sont également placées en étuve pour subir un vieillissement thermique accéléré (7 jours, à 135°C) puis caractérisées de la même façon. On détermine ainsi les variations de contrainte et d'allongement à la rupture. Les variations sont considérées comme satisfaisantes lorsqu'elles sont comprises entre +25% et -25%, que ce soit pour la contrainte à la rupture ou pour l'allongement à la rupture.

[0102] L'ensemble des résultats concernant les caractérisations des plaques non réticulées et réticulées provenant des compositions réticulables C1 à C9 est rassemblé dans le tableau 2 ci-après.

Tableau 2

Compositions réticulables	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
MH (dN.m)	3,2	3,4	3,2	3,0	2,2	3,2	2,8	1,9	1,2
ML à 130°C (unités Mooney)	9,4	9,7	9,7	9,7	9,1	7,5	7,5	8,8	8,8
t0(ML+0) (min)	15	22	13	17	19	31	25	22	15
t1 (ML+1) (min)	45	52	15	49	55	69	64	66	84
t2 (ML+2) (min)	66	74	16	79	91	102	104	115	154
CH ₄ Sievert (μmol/g XLPE)	113	101	93	104	58	69	67	--	--
Hot set à 200°C									
Allongement maximal (%)	70-75	50-65	60-80	70-95	Rupture	60-65	65-80	Rupture	Rupture
Rémanence (%)	0	0	0	0	-	0	0	-	-
Vieillissement thermique accéléré pendant 7 jours à 135°C									
Variation (%) de la contrainte à la rupture	-33	0	6	-33	-23	-16	0	+3	+3
Variation (%) de l'allongement à la rupture	-17	+6	5	-16	-13	-4	+10	+3	-1

[0103] L'ajout d'un coagent conforme à l'invention permet de réduire sensiblement le taux de peroxyde nécessaire à la réticulation, donc de réduire la quantité de volatils (méthane) dégagés, tout en conservant la densité de réticulation désirée. Celle-ci est donnée par le MH et par l'allongement au Hot Set Test à 200°C.

[0104] Les exemples comparatifs des compositions C1 (1,42pcr BCP) et C4 (1,25pcr DTBH)) ont un MH de l'ordre de 3.0-3.2dN.m, et un allongement HST dans la gamme 60-80%.

[0105] Dans le cas du peroxyde cumylique (BCP), l'ajout de 1,0pcr de TVCH permet de baisser le taux de peroxyde à 1,27pcr (composition C2) sans impacter les propriétés citées précédemment. Les mêmes conclusions s'appliquent au DVB de la composition C3 pour laquelle l'ajout de 1,0 pcr de DVB permet une baisse à 1,12 pcr du taux de peroxyde. Dans le même temps, le taux de méthane dégagé pendant la réticulation passe de 113 à 101 μmol/g XLPE (TVCH) et à 93 μmol/g XLPE (DVB). Les temps de grillage t1 et t2 et la tenue au vieillissement thermique à 135°C, sont également améliorés pour la composition C2 par rapport à la composition C1.

[0106] Dans le cas du peroxyde aliphatique (DTBH), au regard de l'exemple comparatif C4, l'ajout de 1,0pcr (composition C6) ou 2,0pcr (composition C7) de TVCH permet de baisser le taux de peroxyde à 1,05pcr, sans impacter les propriétés de réticulation. Le taux de méthane dégagé pendant la réticulation est fortement réduit, passant de 104 à 69μmol/g XLPE (composition C6) et 67μmol/g XLPE (composition C7). Là encore, les temps de grillage ainsi que la tenue au vieillissement thermique à 135°C sont fortement améliorés.

[0107] Une telle réduction sans ajout de coagent (composition C5) conduit à un système sous réticulé (rupture au HST).

[0108] Dans les mêmes conditions, (1,0pcr TVCH, composition C8 - 2,0pcr TVCH, composition C9), l'emploi du m-diisopropenyl benzene (MDIB) ne conduit pas à un réseau suffisamment réticulé pour passer le HST.

Revendications

1. Câble électrique (1) comprenant un conducteur électrique (2), une première couche (3) semi-conductrice entourant le conducteur électrique (2), une deuxième couche (4) électriquement isolante, entourant la première couche (3), et une troisième couche (5) semi-conductrice entourant la deuxième couche (4), au moins une de ces trois couches (3, 4, 5) étant une couche réticulée obtenue à partir d'une composition réticulable comprenant au moins une polyoléfine et un peroxyde organique en tant qu'agent de réticulation, **caractérisé en ce que** la composition comprend en outre un coagent de réticulation comprenant au moins deux insaturations, l'une de ces deux insaturations étant une fonction vinylique.
2. Câble selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les au moins deux insaturations du coagent de réticulation sont des fonctions vinyliques.
3. Câble selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la polyoléfine est un polymère d'éthylène.
4. Câble selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le polymère d'éthylène est un polyéthylène basse densité (LDPE).
5. Câble selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition réticulable comprend plus de 50,0 parties en poids de polyoléfine pour 100 parties en poids de polymère dans la composition.
6. Câble selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le peroxyde organique est un peroxyde aliphatique.
7. Câble selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le peroxyde organique est un peroxyde aliphatique de dialkyle tertiaire.
8. Câble selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition réticulable comprend en outre un composé aromatique comprenant au moins un noyau aromatique et une unique fonction réactive apte à se greffer à la polyoléfine.
9. Câble selon la revendication 8, caractérisé en ce l'unique fonction réactive du composé aromatique est une fonction vinylique.
10. Câble selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche réticulée est la couche électriquement isolante.
11. Câble selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les trois couches du câble sont des couches réticulées.
12. Câble selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la fonction vinylique du coagent de réticulation est une fonction éthylénique du type $\text{CH}_2=\text{CH}-$.

Revendications modifiées conformément à la règle 137(2) CBE.

1. Câble électrique (1) comprenant un conducteur électrique (2), une première couche (3) semi-conductrice entourant le conducteur électrique (2), une deuxième couche (4) électriquement isolante, entourant la première couche (3), et une troisième couche (5) semi-conductrice entourant la deuxième couche (4), au moins une de ces trois couches (3, 4, 5) étant une couche réticulée obtenue à partir d'une composition réticulable comprenant au moins une polyoléfine et un peroxyde organique en tant qu'agent de réticulation, **caractérisé en ce que** la composition comprend en outre un coagent de réticulation comprenant au moins deux insaturations, l'une de ces deux insaturations étant une fonction vinylique du type $\text{CH}_2=\text{CH}-$.
2. Câble selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les au moins deux insaturations du coagent de réticulation sont des fonctions vinyliques.
3. Câble selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la polyoléfine est un polymère d'éthylène.

4. Câble selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le polymère d'éthylène est un polyéthylène basse densité (LDPE).

5. Câble selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition réticulable comprend plus de 50,0 parties en poids de polyoléfine pour 100 parties en poids de polymère dans la composition.

6. Câble selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le peroxyde organique est un peroxyde aliphatique.

7. Câble selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le peroxyde organique est un peroxyde aliphatique de dialkyle tertiaire.

8. Câble selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition réticulable comprend en outre un composé aromatique comprenant au moins un noyau aromatique et une unique fonction réactive apte à se greffer à la polyoléfine.

9. Câble selon la revendication 8, **caractérisé en ce** l'unique fonction réactive du composé aromatique est une fonction vinylique.

10. Câble selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche réticulée est la couche électriquement isolante.

11. Câble selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les trois couches du câble sont des couches réticulées.

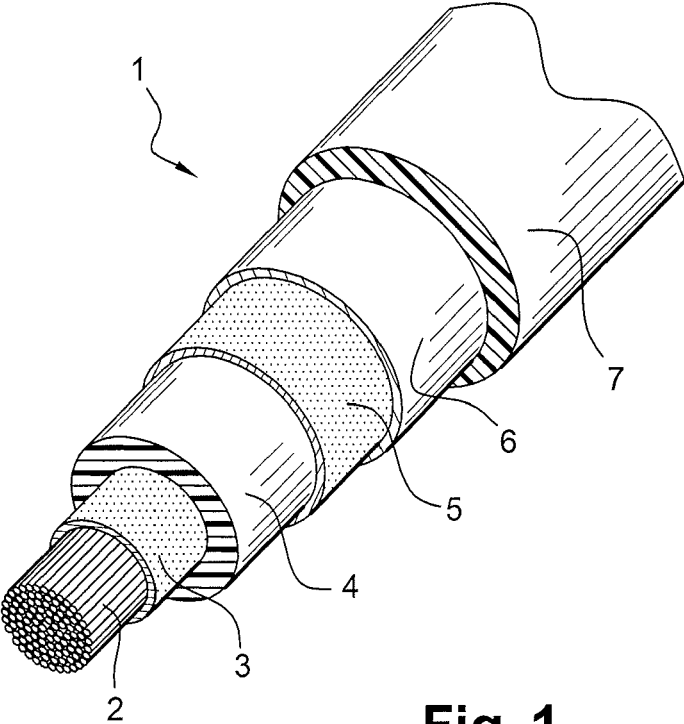


Fig. 1



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 12 15 8589

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	WO 99/33069 A1 (ASEA BROWN BOVERI [SE]; CARSTENSEN PETER [SE]; GUSTAFSSON ANDERS [SE];) 1 juillet 1999 (1999-07-01) * page 1, alinéa 2 * * page 5, alinéa 2 * * page 6, alinéa 1 * * page 7, alinéa 1 * * page 10, alinéa 3 * * page 13, alinéa 1 * * page 14, alinéa 2; exemples *	1-12	INV. H01B3/44
X,D	US 5 252 676 A (SUYAMA SHUJI [JP] ET AL) 12 octobre 1993 (1993-10-12) * exemple 33 *	1-11	
A	US 4 824 883 A (WALTER ROBERT B [US] ET AL) 25 avril 1989 (1989-04-25) * colonne 2, ligne 14-24,56-63 * * colonne 3, ligne 5-37; exemples *	1-12	
A	US 3 936 523 A (KLEEBERG WOLFGANG ET AL) 3 février 1976 (1976-02-03) * colonne 2, ligne 18-50; exemples *	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
A	US 5 378 539 A (CHEN MARK C [US]) 3 janvier 1995 (1995-01-03) * colonne 2, ligne 65 - colonne 3, ligne 42; exemples *	1-12	H01B
A	GB 1 303 334 A (KABEL- UND METALLWERKE GUTENHOFFNUNGSHUTTE AG) 17 janvier 1973 (1973-01-17) * page 1, ligne 11-25,51-79 * * page 2, ligne 29-53,44-60 *	8,9	
A	US 2 426 111 A (WILLI MERTENS) 19 août 1947 (1947-08-19) * page 1, alinéa 2 *	8,9	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 4 mai 2012	Examineur Masson, Patrick
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	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 12 15 8589

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

04-05-2012

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9933069	A1	01-07-1999	AR 017938 A1	24-10-2001
			AU 752970 B2	03-10-2002
			AU 1993699 A	12-07-1999
			CA 2315808 A1	01-07-1999
			CN 1286797 A	07-03-2001
			DE 69827164 D1	25-11-2004
			DE 69827164 T2	03-11-2005
			EP 1046177 A1	25-10-2000
			JP 2001527266 A	25-12-2001
			NO 20003236 A	21-06-2000
			SE 514263 C2	29-01-2001
			SE 9704825 A	23-06-1999
			WO 9933069 A1	01-07-1999
			ZA 9811708 A	16-09-1999

US 5252676	A	12-10-1993	DE 69205741 D1	07-12-1995
			DE 69205741 T2	11-04-1996
			DK 0522729 T3	27-12-1995
			EP 0522729 A1	13-01-1993
			JP 3175297 B2	11-06-2001
			JP 5178944 A	20-07-1993
			US 5252676 A	12-10-1993

US 4824883	A	25-04-1989	AUCUN	

US 3936523	A	03-02-1976	AT 329655 B	25-05-1976
			DE 2308637 A1	05-09-1974
			FR 2218625 A1	13-09-1974
			GB 1448489 A	08-09-1976
			IN 141350 A1	19-02-1977
			IT 1008873 B	30-11-1976
			TR 18186 A	26-02-1978
			US 3936523 A	03-02-1976

US 5378539	A	03-01-1995	US 5378539 A	03-01-1995
			WO 9319118 A2	30-09-1993

GB 1303334	A	17-01-1973	CH 546466 A	28-02-1974
			DE 1946927 A1	18-03-1971
			FR 2061753 A1	25-06-1971
			GB 1303334 A	17-01-1973
			JP 51038741 B	23-10-1976
			NL 7012186 A	19-03-1971

US 2426111	A	19-08-1947	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 5252676 A [0005]