

(19)



(11)

EP 2 530 684 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

05.12.2012 Bulletin 2012/49

(51) Int Cl.:

H01B 3/30 (2006.01)**H01B 3/44** (2006.01)**H01B 7/02** (2006.01)**B32B 27/32** (2006.01)**B32B 27/40** (2006.01)(21) Numéro de dépôt: **12169735.3**(22) Date de dépôt: **29.05.2012**

(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

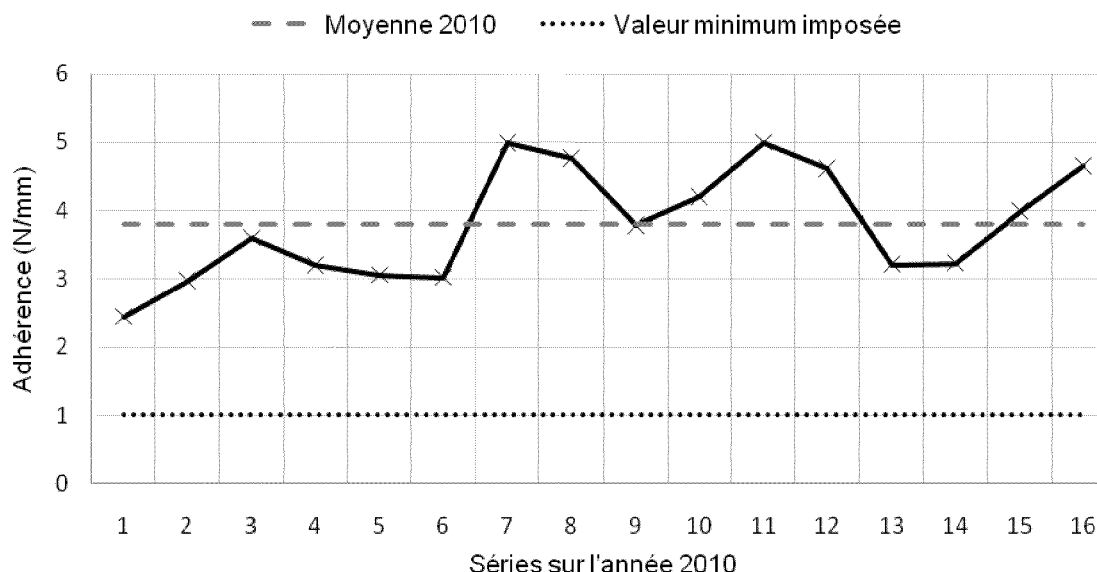
Etats d'extension désignés:

BA ME(72) Inventeur: **Parodi, Yann****1480 CLABECQ (BE)**(74) Mandataire: **Peguet, Wilfried et al****Feray Lenne Conseil****Le Centralis****63, avenue du Général Leclerc****92340 Bourg-la-Reine (FR)**(30) Priorité: **01.06.2011 FR 1154812**(71) Demandeur: **Nexans****75008 Paris (FR)**(54) **Câble comprenant une couche isolante en matériau non polaire**

(57) La présente invention concerne un câble comprenant un élément conducteur entouré par une première couche composée d'un matériau non polaire, ladite première couche étant elle-même entourée par une seconde couche, caractérisé en ce que ladite deuxième couche

est composée d'au moins un copolymère d'éthylène et d'octène (PEO) comportant en surface des fonctions chimiques réactives polaires greffées, lesdites fonctions chimiques réactives polaires étant aptes à faire adhérer une troisième couche composée d'un matériau polaire.

Fig.2

**EP 2 530 684 A1**

Description

[0001] La présente invention se rapporte au domaine de l'adhésion à froid d'un matériau polaire avec une couche isolante d'un câble composée d'un matériau non polaire.

[0002] En particulier, la présente invention concerne un câble présentant une couche en polyoléfine permettant d'améliorer l'adhérence d'une résine polyuréthane bi-composants utilisée dans les boîtes de jonction lors de raccordement électrique.

[0003] La présente invention concerne également un procédé afin de fabriquer le câble susmentionné, ainsi que l'utilisation d'un tel câble pour réaliser une boîte de jonction électrique étanche.

[0004] Les polyoléfines de par leurs propriétés : faible coût, pérennité, légèreté etc... sont utilisées dans de nombreux produits de consommation et notamment pour la fabrication de câbles électriquement conducteurs.

[0005] De tels câbles comprennent généralement et comme cela est représenté en coupe transversale sur la figure 1 (voir le câble électrique 1, représenté sur la figure 1), un élément conducteur allongé 2, comme de l'aluminium ou du cuivre, qui est entouré par une première couche 3 en polyoléfine, par exemple en polyéthylène réticulé, cette première couche étant elle-même entourée par une deuxième couche 4 colorée, par exemple en polyéthylène. Cette deuxième couche 4 est appelée couche de surface ou skin. La couleur de cette couche de surface correspond à une fonction spécifique du câble électrique 1. Par exemple, une couche de surface jaune-verte correspond à un câble neutre et une couche bleue à un câble de protection.

[0006] Toutefois, les polyoléfines, telles que le polyéthylène ou le polypropylène, du fait de leur nature non polaire, présentent une adhésion et une compatibilité relativement faible avec la plupart des matériaux polymères polaires, tels que les polyuréthanes.

[0007] On entend par adhésion, l'ensemble des phénomènes physicochimiques qui se produisent lorsque deux matériaux sont mis en contact intime, dans le but de créer une résistance mécanique à la séparation. Une fois le contact établi, l'énergie nécessaire pour réaliser la séparation s'appelle énergie d'adhésion.

[0008] Or, dans le domaine du raccordement électrique, et en particulier dans les boîtes de jonction électrique avec résine à couler, il est généralement nécessaire de mettre en contact une résine isolante polaire, telle qu'en polyuréthane (PUR) bi-composants, c'est à dire composée de polyuréthane liquide et d'un durcisseur en diphénylméthanediisocyanate, avec des câbles tels que décrit ci-dessus (à savoir avec des câbles présentant une couche de surface en polyoléfine). Or, cette résine PUR est incompatible avec une surface en polyoléfine, et est donc incompatible aussi bien avec la couche de surface thermoplastique en polyéthylène, qu'avec la couche inférieure en polyéthylène réticulé.

[0009] Dans l'état de la technique, afin de palier à ce problème d'adhésion entre un matériau polaire en polyuréthane et un matériau non polaire (une oléfine), il est connu de traiter la surface d'une feuille thermoplastique flexible d'oléfine avec une solution d'amorce, contenant un ou plusieurs composés polaires, de manière à ce que la feuille puisse adhérer à une surface en polyuréthane. Généralement, les solutions d'amorce contiennent une polyoléfine halogénée et un solvant aromatique ou aqueux. Cependant, un tel traitement de surface exige une grande zone de ventilation, équipée d'un mécanisme d'application d'amorce, tel qu'un réservoir d'immersion et des moyens de séchage pour évaporer l'eau et d'autres solvants. En outre, la feuille thermoplastique flexible d'oléfine doit adhérer, sans vides à la surface en polyuréthane. Une application discontinue d'une solution d'amorce peut en effet mener à la formation de vides entre la feuille d'oléfine et la surface en polyuréthane.

[0010] Le document US2010/0055358 décrit une composition à base d'un interpolymère multiséquentiel d'oléfine, d'un polyuréthane thermoplastique, et d'un polyuréthane à base de polydiol et/ou à base d'un polydiène, pour promouvoir l'adhésion entre un matériau polaire (tel qu'en polyester ou polycarbonate) et un matériau non polaire. Toutefois, il est difficile d'appliquer cette technologie au domaine des câbles électriquement conducteurs. En effet, il n'est pas aisé pour un installateur de câble travaillant sur un chantier, d'appliquer cette composition, notamment pour faire adhérer un câble comprenant une couche de surface en polyoléfine avec un matériau polaire, tel qu'une résine en polyuréthane bi-composants.

[0011] La présente invention a pour but de proposer un nouveau câble qui évite tout ou partie des inconvénients précités. En particulier, la présente invention a pour but de permettre l'adhésion d'un matériau polaire avec une couche isolante d'un câble composée d'un matériau non polaire et ce, notamment à température ambiante (c'est à dire sans qu'il soit nécessaire de (re)chauffer quoi que ce soit) et sans qu'une installation spéciale doive être réalisée pour faire adhérer les deux matériaux.

[0012] A cet effet, l'invention a pour objet un câble comprenant un élément conducteur entouré par une première couche composée d'un matériau non polaire, ladite première couche étant elle-même entourée par une seconde couche, caractérisé en ce que ladite deuxième couche est composée d'au moins un copolymère d'éthylène et d'octène (PEO) comportant en surface des fonctions chimiques réactives polaires greffées, lesdites fonctions chimiques réactives polaires étant aptes à faire adhérer une troisième couche composée d'un matériau polaire.

[0013] Le demandeur a en effet découvert de manière surprenante qu'une couche de surface en copolymère d'éthylène et d'octène (PEO) présentant des fonctions chimiques polaires réactives, permet d'obtenir un câble qui est compatible

avec un matériau polaire, tel qu'une résine polyuréthane bi-composants, telle que décrite ci-dessus. La couche en PEO est en effet à la fois compatible avec la couche inférieure en matière non polaire, tel qu'en polyoléfine et avec la couche supérieure en matière polaire.

[0014] Dans une variante de réalisation, il est possible de rajouter au moins une couche intermédiaire entre l'élément conducteur et la première couche et/ou entre la première couche et la deuxième couche de surface en PEO.

[0015] Les couches composant le câble sont avantageusement électriquement isolantes.

[0016] Préférentiellement, le matériau polaire de ladite troisième couche est en diisocyanate-polyuréthane.

[0017] De préférence, les fonctions réactives polaires sont choisies parmi les fonctions : alcool comme $^+CH_2-OH$, CH_3-CH^+-OH , $CH_3-CH_2-^+CH-OH$; carbonyle comme CHO^+ , CH_3-CO^+ , acide (carboxyle) comme CO_2H^+ et amine comme NH^+ ou un de leurs mélanges.

[0018] Le PEO convenant pour la présente invention peut par exemple être le PEO ENGAGE® de chez DOW et en particulier ENGAGE®8003, ENGAGE®8440, ENGAGE®8540, ENGAGE®8480, ENGAGE®7086.01, ENGAGE®7256, ENGAGE®8556 et ENGAGE®7380, ou un de leurs mélanges.

[0019] Avantageusement, la seconde couche comporte également du polyéthylène (PE). De manière encore plus avantageuse, le polyéthylène peut être le polyéthylène à densité moyenne (MDPE). Le MDPE 28D780 commercialisé par la société INEOS convient pour la présente invention.

[0020] En fonction de son point de fusion, le PEO pourra éventuellement être mélangé avec du PE ou du MDPE et ce par exemple, afin d'obtenir en plus une surface plus lisse qui favorisera un meilleur contact avec la résine lors du moulage et/ou permettra d'obtenir une dureté améliorée.

[0021] En particulier, la seconde couche comprend en poids, par rapport à son poids total, 1% à 80% de polyéthylène (PE) et 20% à 99% de copolymère d'éthylène et d'octène (PEO), de préférence elle comprend environ 50% de PE et environ 50% de PEO. Par exemple, une composition convenant pour la présente invention est l'emploi de 50% de copolymère d'éthylène et d'octène de la marque ENGAGE®8003 de chez DOW avec 50% de polyéthylène à densité moyenne présentant la référence 28D780 de chez INEOS.

[0022] Selon une caractéristique de l'invention, la première couche en matériau non polaire est en polyoléfine.

[0023] En particulier, la polyoléfine est réticulée. La réticulation s'effectue par des techniques bien connues de l'homme du métier.

[0024] De manière encore plus particulière, la polyoléfine est choisi parmi : le polyéthylène et le polypropylène, ou un de leurs mélanges.

[0025] Par ailleurs, l'élément conducteur peut être choisi parmi : le cuivre nu, le cuivre étamé, le cuivre argenté, le cuivre nickelé, le cuivre chemisé nickel et l'aluminium ou tout autre élément conducteur connu de l'homme du métier.

[0026] La présente invention concerne également un procédé pour fabriquer un câble tel que décrit ci-dessus, comprenant les étapes consistant à :

i) entourer l'élément conducteur par une première couche d'un matériau non polaire, de sorte que l'élément conducteur soit entouré de ladite première couche,

ii) entourer ladite première couche par une deuxième couche en copolymère d'éthylène et d'octène (PEO), de sorte à obtenir ladite deuxième couche,

iii) réaliser sur ladite deuxième couche lorsque le PEO est à l'état amorphe, un traitement de surface apte à fonctionnaliser en réactifs polaires la surface de la seconde couche en PEO.

[0027] De préférence, le traitement de surface est réalisé par plasma atmosphérique à l'air ou par flamme. Lorsque le traitement est réalisé sous plasma atmosphérique, trois torches plasma sont généralement disposées autour de l'axe du câble.

[0028] Le présent demandeur a découvert de façon surprenante et comme cela sera démontré dans les essais ci-dessous, que lorsque que le traitement de surface par plasma atmosphérique ou par flamme oxydante est réalisé quand le PEO est encore à l'état amorphe, alors on obtient une très bonne adhésion ultérieure entre la couche de PEO et un matériau polaire et ce, même si les deux matériaux ne sont pas mis à adhérer immédiatement après le traitement de surface. De façon inattendue, le PEO doit être traité dans son état fondu pour conserver dans le temps sa propriété auto-adhérente avec une résine polaire comme une résine PUR bi-composants. Le câble ainsi fabriqué pourra être stocké sans que sa capacité d'adhésion ne soit trop altérée dans le temps. Par état amorphe, on entend que le PEO est sensiblement exempt de structure cristalline.

[0029] De plus, le choix du PEO est important car il réagit favorablement au traitement de surface, par rapport à d'autres polymères, tels que le polyéthylène linéaire, le polyéthylène radicalaire, le polyéthylène chargé de craie (pour la polarité), le polyéthylène réticulé silane, le polyéthylène chloré, le polypropylène ou encore le polyuréthane. En effet, comme cela sera développé ci-dessous lors des tests en laboratoire (figure 3), le PEO permet d'atteindre des résultats

d'adhérence exceptionnelle. Ceci pourrait s'expliquer par le caractère amorphe du matériau PEO à l'état ambiant, ainsi que par son faible taux de cristallinité. Une meilleure adhérence est d'ailleurs obtenue quand l'unique polymère présent dans la couche de surface est du PEO. Dans ce cas, l'adhérence peut même être totale, c'est à dire qu'on obtient, lors du test de pelage, une rupture de l'un ou l'autre des matériaux : à savoir du PEO ou du matériau polaire, sans que l'interface ne soit affectée.

[0030] L'adhérence selon l'invention désigne la force nécessaire à appliquer pour séparer deux matériaux en contact étroit comme par exemple deux matériaux collés ensemble. La technique employée pour séparer les deux matériaux sera généralement le pelage.

[0031] De préférence, les étapes i) et ii) sont faites par extrusion. De manière encore plus préférée, la première et la seconde extrusions sont réalisées en même temps (coextrusion de la première et de la deuxième couches du câble).

[0032] Lors d'une extrusion, le traitement de surface est réalisé dès la sortie de tête de l'extrudeuse (généralement dans le premier mètre et de préférence dès les quinze premiers centimètres de la tête). En effet, vers la sortie de la tête de l'extrudeuse, le PEO est encore à l'état amorphe et cet état permet de greffer des fonctions chimiques réactives polaires *pérennes*, malgré des conditions de stockage hostiles (froid, gel, pluie).

[0033] Selon l'invention, un plasma est un gaz ionisé qui contient des particules neutres et chargées telles que des atomes, des radicaux, des électrons et des ions. Lorsque la pression est basse ($P < 133$ Pa), le plasma utilisé est considéré comme « froid ». Dans ces conditions expérimentales, la faible densité des molécules excitées compense les fortes températures de ces espèces. Ainsi, le niveau global énergétique est faible et la chimie de ce plasma se déroule à une température proche de la température ambiante. Le bombardement de la surface des polymères par les espèces énergétiques créées au sein du plasma conduit à la rupture des liaisons covalentes (coupure des chaînes macromoléculaires) et à la formation de radicaux libres. Ces derniers réagissent avec les espèces actives du plasma d'où il résulte à la surface des matériaux la formation de groupements chimiques fonctionnels dépendant de la nature de la phase gazeuse.

[0034] Avantagusement, le gaz utilisé lors du traitement de surface par plasma atmosphérique est choisi parmi : l'air comprimé, N_2 , N_2/H_2 , N_2/O_2 , N_2/CO_2 et N_2/N_2O , ou un de leurs mélanges. En particulier, le gaz utilisé est de l'azote, de l'azote hydrogéné à 3% maximum d'hydrogène ou de l'air comprimé.

[0035] L'utilisation du plasma pour le traitement de surface présente de nombreux avantages. Tout d'abord, l'action du plasma est limitée à l'extrême surface, typiquement 100-200 Å. Les propriétés du PEO à coeur vont être ainsi peu altérées. Puis, ce traitement se déroule dans une atmosphère sèche (gaz) qui limite la contamination et supprime les étapes ultérieures telles les lavages, nécessaires dans le cas de procédés chimiques. Les temps de traitement sont courts (généralement entre 5ms et 30ms). Le traitement plasma se fait en continu en ligne : pendant la phase d'extrusion du polymère sur l'élément conducteur en aluminium. La vitesse est en moyenne de 100m/min. Le traitement est toutefois efficace à partir de 20m/min (30ms de temps de traitement pour traiter 1cm de câble avec trois torches plasma) et peut aller jusqu'à 120m/min (5ms de temps de traitement pour traiter 1cm de câble avec trois torches plasma). Pour dépasser ces vitesses et observer une efficacité du traitement, il est possible de rajouter des torches supplémentaire afin de traiter plusieurs fois la surface du câble. En outre, le traitement se déroule à des températures pas très élevées (aux alentours de 70°C), ce qui limite les dommages d'ordre thermique dans la masse du matériau.

[0036] Le traitement à la flamme peut se faire par flamme oxydante qui est mis en contact avec la surface de la couche PEO. Généralement un temps de contact de 0,01 à 0,1 seconde suffit pour oxyder la surface d'une cinquantaine d'Angströms. L'effet de la flamme va principalement induire des fonctions polaires à la surface de PEO, telles que des groupements carbonyle, carboxyle ou hydroxyle.

[0037] La présente invention concerne également l'utilisation d'un câble tel que décrit ci-dessus ou obtenu selon le procédé susmentionné, pour réaliser à froid l'étanchéité d'une boîte de jonction comprenant au moins ledit câble avec une résine en matériau polaire, tel qu'en diisocyanate/polyuréthane.

[0038] Un but de la présente invention concerne une boîte de jonction comprenant une résine en matériau polaire, tel qu'en isocyanate/polyuréthane, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un câble, de préférence au moins deux câbles à connecter tels que décrits ci-dessus ou obtenu selon le procédé susmentionné.

[0039] Les boîtes de jonction avec résine à couler permettent de réaliser la connexion de plusieurs câbles de conducteur à conducteur. Elles sont notamment utilisées pour la jonction, la dérivation ou la dérivation parallèle. Elles sont particulièrement adaptées pour l'étanchéité et l'isolation d'accessoires de raccordements électriques en basse tension, nécessitant par ailleurs une excellente rigidité diélectrique. Elles permettent en outre de prévenir l'infiltration d'eau jusqu'à la jonction ainsi que dans le reste du câble.

[0040] Le matériel de jonction en résine est généralement composé de deux composants sous forme liquide : une résine d'une part en polyuréthane et un durcisseur en diphenylméthanediiisocyanate d'autre part. Ces deux composants se présentent, avant emploi, sous forme de deux poches séparées, une contenant la résine, l'autre contenant le durcisseur. Une fois coulé et durci, le matériel de jonction en résine est étanche à l'eau, transversalement et longitudinalement. Ces produits permettent donc, en toute sécurité, une mise en oeuvre sous terre, à l'intérieur comme à l'extérieur, dans des conduits d'installation.

[0041] Une fois la connexion électrique des câbles réalisée au sein de la boîte de jonction, il convient de préparer le mélange de résine en mélangeant ensemble les deux poches. Une fois le mélange bien malaxé, le mélange obtenu est introduit dans la boîte de jonction qui peut être transparente et servant de moule qui présente une très bonne résistance mécanique et facilite le contrôle visuel. Des accessoires sont nécessaires au montage comme un ruban isolant, un

séparateur, un entonnoir, des gants de protection...
[0042] Grâce aux caractéristiques des câbles selon l'invention ou du procédé selon l'invention, le raccordement électrique de la boîte de jonction pourra désormais comprendre des câbles dont l'isolation comprend une ou plusieurs couches en polyoléfinés, comme en polyéthylène réticulé recouvert d'une couche de surface en PE/PEO et ce, même si il est prévu de couler de la résine en polyuréthane bi-composants dans la boîte de jonction.

[0043] La présente invention sera mieux comprise et d'autres buts, détails, caractéristiques et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lumière des exemples qui vont suivre en référence aux figures annotées, lesdits exemples et figures étant donnés à titre illustratif et nullement limitatif.

- La figure 1 a déjà été décrite précédemment, et est une vue de section transversale d'un câble selon l'art antérieur ;
- La figure 2 est un graphique montrant la moyennes des adhérences en N/mm au niveau de l'interface d'une couche en copolymère d'éthylène et d'octène (PEO) coloré et d'une résine PUR bi-composants pour 16 séries de câbles (une série comprenant 40 échantillons, et pour 4 couleurs différentes : vert/jaune, brun, noir et gris); et
- La figure 3 représente un tableau de synthèse des divers polymères testés lors des essais d'adhérence.

EXEMPLES

[0044] Pour les essais quantitatifs ci-dessous, la valeur de l'adhérence a été mesurée en suivant la norme **HD603 part 5 Section G**.

[0045] Il s'agit de tenter de séparer l'interface de deux matériaux collés entre eux, par pelage. Pour tous les essais 1 à 4 ci-dessous, le traitement de surface au plasma s'effectue à l'aide d'un plasma de type ULS provenant de chez AcXys.

[0046] Cette norme indique comment préparer les échantillons. De plus, elle impose un nettoyage après traitement à l'isopropanol. C'est pourquoi, des les tests qualitatifs ci-dessous, les échantillons ont été nettoyés ou non avec cet alcool pour en étudier l'influence.

Essais qualitatifs :

Essai 1 :

[0047] Pour ce premier essai qualitatif, l'adhérence a été testée par plusieurs personnes par pelage manuel. Ils ont apprécié, par comparaison relative, la résistance à l'interface de plusieurs matériaux avec une résine PUR bi-composants.

[0048] Les différents paramètres de cet essai 1 figurent dans le tableau de la figure 3. Les divers polymères testés sont : un polyéthylène à densité moyenne MDPE (28D780®), un mélange de PEO et de MDPE (50%ENGAGE® 8003 + 50% 28D780), un mélange PEO et polyéthylène basse densité (50% ENGAGE® 8003 + LD165 BW® Exxon Mobile), un copolymère éthylène/acrylate de butyle comprenant 8% d'acrylate de butyle (B24D230), un copolymère éthylène/acrylate de butyle comprenant 15% d'acrylate de butyle (B28N230), un polyéthylène basse densité (DFDK®-6050), du PEO et un autre polyéthylène de basse densité (LD165).

[0049] Le tableau de la figure 3 montre que de très bons résultats d'adhérence sont obtenus avec le matériau PEO (ENGAGE®8003) et avec le matériau résultant du mélange de PEO (ENGAGE®8003) avec un polyéthylène moyenne densité (28D780). De plus pour ces deux matériaux, on remarque qu'il vaut mieux une étape de traitement à l'étuve avant le nettoyage à l'isopropanol afin de ne pas trop altérer leur capacité d'adhérence.

Essai 2 :

[0050] Plusieurs personnes estiment cette fois-ci la résistance à l'interface d'un matériau PEO et d'une résine PUR bi-composants. Ce test d'adhérence s'effectue également par pelage manuel. Ils estiment ainsi, par comparaison relative, si l'adhérence est plus ou moins forte lors de la séparation manuelle du matériau PEO et de la résine.

[0051] Le PEO testé est le ENGAGE® 8003 de chez DOW auquel on a rajouté 1%, en poids, par rapport au poids de PEO, de colorant vert (référence 2001-GN-50 de chez polyone). Le colorant à pour seul but de rapprocher les échantillons testés de la composition finale de la couche de surface colorée d'un câble. Douze plaques ou feuilles de ce mélange PEO avec 1%de colorant sont ainsi réalisées. A une extrémité de chaque plaque est disposé un ruban servant de point d'amorçage, c'est à dire de point de départ pour permettre la séparation manuelle ultérieure à l'interface du PEO avec colorant et de la résine PUR bi-composants. Après l'étape de traitement (échantillons 5 à 12) ou de non traitement (échantillons de contrôle 1 à 4), une résine PUR bi-composants est couler sur les plaques.

EP 2 530 684 A1

[0052] Les expérimentations sont synthétisées dans le tableau I ci-dessous.

Tableau I

Echantillons	Traitements	Résultat adhérence
1	aucun	Pas d'adhérence
2		
3		
4		
5	Plasma+ IP*+essuyage (à froid)	Adhérence entre moyenne et bonne + traces blanches (marques d'adhérence)
6		
7		
8		
9	Etuve**+plasma +IP*+essuyage (à chaud)	Moyenne à bonne adhérence avec amorçage très difficile- La fonctionnalisation de la surface de PEO dure plus longtemps dans le temps
10		
11		
12		
* les échantillons ont été nettoyés à l'iso-propan-1ol (IP) 1h00 avant le début de chaque essai.		
** les échantillons ont été au préalable mis dans une étuve à 195°C (température mesurée 182,9°C) pendant 5 minutes.		

[0053] Ces différents essais qualitatifs ont démontré que lorsque le plasma était appliqué sur le PEO à chaud, l'adhérence était meilleure par rapport à un traitement à plasma à froid (sans étuve) et qu'en outre, la fonctionnalisation de la surface de PEO n'était pas trop affectée par l'isopropanol et ce, contrairement au traitement à froid.

[0054] En effet, dans le traitement à chaud, l'étape d'amorçage est estimée très difficile, ce qui prouve que le matériau PEO avec colorant a dû mal à se détaché/décollé de la résine PUR bi-composants.

[0055] L'étape de nettoyage à l'isopropanol, requise par la norme HD603 part 5 Section G, a en effet comme résultat d'emporter les fonctions chimiques, notamment les moins bien greffées lors du traitement plasma. Ainsi, lors du traitement plasma à chaud de PEO suivi de l'étape de nettoyage à l'isopropanol, une quantité suffisante de fonctions chimiques utiles à un niveau d'adhérence suffisant pour l'application demandée, demeure, ce qui n'est pas le cas avec le traitement à froid. Ainsi, lorsque le PEO est traité à chaud, il n'est pas nécessaire de procéder immédiatement au « collage ». Par conséquent, la très bonne fonctionnalisation de la couche de surface PEO, permet d'obtenir des câbles qui pourront adhérer à la résine PUR bi-composants lors de leur utilisation sur chantier, même quelques mois après traitement plasma. Tandis que traité à froid, le nettoyage avec l'isopropanol détruit la majorité des fonctions polaires induites par le traitement de surface et donc la propriété auto-adhérente. C'est pourquoi, dans le traitement à froid, le « collage » doit s'effectuer immédiatement pour obtenir une adhérence convenable.

Essais quantitatifs :

Essais 3

[0056] Dans le cas présent, il s'agit de tenter de séparer la couche de surface en polyéthylène (PE) / copolymère d'éthylène et d'octène (PEO) de la résine polyuréthane bi-composants telle que décrite ci-dessus. Tous les essais ci-dessous ont été effectués en suivant le mode opératoire de la **norme HD60 part 5 Section G**. Celle-ci décrit en outre comment les résultats doivent être interprétés.

[0057] Les résultats des essais sont des courbes représentant la force de décollement (en N) en fonction de la distance de décollement (en mm).

[0058] La résistance au pelage d'un échantillon « s » se calcule de la façon suivante :

$$P_s = \frac{F_s}{B} = \frac{F_{min} + F_{max}}{2B}$$

[0059] Avec,

F_s force de décollement (en N)
 F_{Smin} force de décollement minimum (en N)
 F_{Smax} force de décollement maximum (en N)
 B largeur de l'échantillon « n » (en mm)

[0060] Si P_s donne la résistance au pelage d'un échantillon « n », l'adhérence est définie par:

$$A = \bar{P}_s = \sum_{s=1}^{40} P_s$$

[0061] L'objectif de cet essai est d'obtenir une adhérence $A \geq 1 \text{ N.mm}^{-1}$. Cette valeur est en effet satisfaisante dans le domaine des câbles.

[0062] Sur 2010, 16 séries d'essais d'adhérence sur des câbles présentant une section de 150 mm^2 ont été réalisés, c'est-à-dire 16x40 essais de pelages (1 série = 40 échantillons). 10 échantillons par couleur et 4 couleurs ont été testés.

[0063] Le câble pour ces essais comprenait quatre conducteurs en aluminium, chacun était revêtu d'une couche en polyéthylène réticulé, elle-même revêtu d'une couche de surface comportant 49,5% de MDPE 28D780 et 49,5% de PEO ENGAGE® 8003 et d'environ 1% de colorant (*masterbach*) pour la couleur (une couleur pour chaque conducteur): gris, brun, noir, vert/jaune. En particulier, la couche de surface vert/jaune correspond en réalité uniquement à une couche partielle de surface verte (revêtement de surface MDPE/PEO colorée vert) qui laisse apparaître par endroit la couche inférieure de polyéthylène réticulé de couleur jaune. Ainsi ce conducteur Vert/jaune est particulier car non seulement la partie verte (MDPE/PEO) est traitée mais également la partie jaune (XLPE) qui d'ailleurs réagit moins au traitement de surface, ce qui explique des résultats d'adhérence légèrement moins conséquents.

[0064] Sur chaque échantillon testé est mesurée la force de décollement en daN à l'aide d'une machine de traction, le décollement devant s'effectuer sur la longueur du câble testé. En particulier, la machine de traction présente la référence BZ1-MM14450.ZW04 de la marque Zwick et fonctionne pour l'essai d'adhérence en déplacement imposé de la traverse à 100 mm/min . De plus, pour cet essai, la largeur de chaque échantillon (câble) était de 10 mm et la longueur d'essai est de 200 mm .

[0065] La machine de traction permet d'obtenir un graphique pour chaque essai. Une résistance au pelage P_s en N.mm^{-1} est ensuite calculée.

[0066] Ce calcul est effectué sur l'ensemble des graphiques d'échantillons, puis en faisant la moyenne nous obtenons la valeur de l'adhérence A (voir tableau II).

[0067] Par exemple, pour la série 8 les résultats suivants qui sont obtenus et ils sont bien supérieurs à l'objectif visé qui était de 1 N/mm :

$$A_{V/J} = 2,94 \text{ N.mm}^{-1}$$

$$A_{Brun} = 4,68 \text{ N.mm}^{-1}$$

$$A_{Noir} = 5,35 \text{ N.mm}^{-1}$$

$$A_{Gris} = 6,08 \text{ N.mm}^{-1}$$

$$A_{Série 8} = \frac{A_{V/J} + A_{Brun} + A_{Noir} + A_{Gris}}{4} = 4,76 \text{ N.mm}^{-1}$$

EP 2 530 684 A1

Tableau II (valeur en N/mm)

Série	V/J	Brun	Noir	Gris	Adhérence
1	1,31	1,62	3,06	3,78	2,44
2	2,2	2,42	3,22	4,05	2,97
3	1,77	4,8	3,88	3,97	3,61
4	1,37	2,8	4,05	4,59	3,20
5	1,66	2,91	3,55	4,10	3,06
6	1,56	3,58	2,95	4,00	3,02
7	2,57	7,29	3,66	6,42	4,98
8	2,94	4,68	5,36	6,08	4,76
9	1,96	4,23	2,85	6,10	3,79
10	2,19	4,46	6,46	3,69	4,20
11	2,21	4,97	5,36	7,42	4,99
12	2,27	4,55	5,98	5,65	4,61
13	1,76	2,52	3,75	4,84	3,22
14	2,05	2,34	3,12	5,44	3,24
15	2,12	4,15	4,30	5,37	3,99
16	3,11	3,69	5,24	6,56	4,65

[0068] Comme le montre le tableau II et la figure graphique de la figure 2, la moyenne d'adhérence pour chaque série et pour les 4 couleurs est bien au-delà de l'objectif fixé de 1N/mm.

[0069] On peut également observer qu'il y a des variations de valeurs d'adhérence au sein d'une même série d'un même échantillon. Cela doit s'expliquer par le fait que le greffage des fonctions chimiques polaires réactives n'est jamais identique à chaque fois. Le nombre de groupements des fonctions chimiques doit varier par mm².

[0070] La courbe correspondant à la couleur jaune/vert est celle qui présente une moyenne d'adhérence par série d'essai la plus faible par rapport aux autres couleurs. Ceci s'explique par le fait, que comme précédemment dit, la couche de surface des câbles de cette couleur est irrégulière : la couche de surface en PEO vert est torsadée le long du câble de manière à faire apparaître la couche du dessous en jaune qui est en polyéthylène réticulé. Ainsi, les câbles jaune/vert présentent moins de couche de surface en PEO fonctionnalisé et de ce fait, moins de fonctions chimiques polaires à leur surface, c'est pourquoi l'adhérence est plus faible qu'avec les câbles présentant une autre couleur. Ainsi, ceci démontre l'importance de la couche de surface en PEO fonctionnalisé pour permettre une bonne adhésion immédiate ou ultérieure avec un matériau polaire, la couche inférieure en polyéthylène réticulé n'étant pas apte, *a priori*, à être aussi bien fonctionnalisée.

[0071] Essai 4 : pérennité de la fonctionnalisation de la couche de surface en PEO dans le temps (tableau III).

[0072] Des essais ont été réalisés sur 56 échantillons. En effet 2 séries de 28 échantillons ont été testés :

- 28 échantillons de câble présentant le revêtement de surface selon l'invention (49,5% de MDPE 28D780 et 49,5% de PEO ENGAGE® 8003 et d'environ 1% de colorant (masterbach)) moulés dans la résine PUR bi-composants (2 premières colonnes) et,
- 28 échantillons pour lesquels le moulage a été réalisé 12 mois après la fabrication du câble revêtu du traitement de surface selon l'invention (49,5% de MDPE 28D780 et 49,5% de PEO ENGAGE® 8003 et d'environ 1% de colorant (masterbach)) (deux dernières colonnes).

Pour ces deux séries d'essais, les échantillons de câble présentent une section de 150mm².

Le même mode opératoire que pour l'essai 3 a été réalisé en suivant de plus les conditions énoncées dans le tableau III.

	Etude de la pérennité de l'interface PE/PUR (après 12mois)		Etude de la pérennité des fonctions chimiques sur la surface PE avant moulage avec résine PUR (après 12mois)	
Date du traitement de surface sur les conducteurs	25-mars-10	25-mars-10	25-mars-10	25-mars-10
Pré-vieillessement du câble complet	7*24h à 80°C	7*24h à 80°C	7*24h à 80°C	7*24h à 80°C
Stockage avant moulage			Intérieur - à partir du 15 Avril 2010	Extérieur - à partir du 20 Avril 2010
Moulage des conducteurs	15-avr-10	22-avr-10	22-mars-11	22-mars-11
Stockage après moulage	Intérieur - Laboratoire à partir du 17 Avril 2010	Extérieur - Caniveau à partir du 24 avril 2010		
Essai d'adhérence réalisé le :	19-avr-11	14-avr-11	20-avr-11	20-avr-11
Valeur des différents conducteurs (N/mm)	1,5	2,5	2,3	1,4
	1,4	1,5	3,4	1
	1,1	1,5	2	1,1
	1,3	1,3	3	1,8
	1,2	1,9	3	2,1
	1,4	2,3	3,6	2,3
	1,2	1,8	2,6	2
	3,1	2,9	2,6	2,2
	2	2,4	1,9	2,9
	3,7	3,7	2,4	4,2
	1,2	1,8	2,6	1,2
	2,7	3	2	2,6
	2	1,6	1,8	1,6
	1,5	3,9	2,7	1,4
Adhérence moyenne (N/mm)	1,81	2,29	2,56	1,99

Tableau III

[0073] Comme le montre le tableau III, après 12 mois de moulage, l'interface PE/PUR demeure solide, malgré cependant une légère baisse. En effet sur des câbles sortant de production, une valeur d'adhérence de (3 ± 1) N/mm en moyenne avait été mesurée, et désormais une valeur d'environ (2 ± 1) N/mm est mesurée. Il n'est pas évident de qualifier cela d'une baisse significative vu la dispersion des résultats.

[0074] De façon similaire, un câble qui n'aurait été moulé qu'après 12 mois présentes encore des fonctions chimiques réactives en nombre suffisant pour permettre une adhérence à la résine PUR supérieure à 1N/mm (colonne avant moulage).

[0075] Conclusion générale : Nous pouvons conclure que cette technique offre des performances durables (>12mois) d'adhérence chimique entre le PE et le PUR.

[0076] Bien que l'invention ait été décrite en liaison avec un mode de réalisation particulier, il est bien évident qu'elle n'y est nullement limitée et qu'elle comprend tous les équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci entrent dans le cadre de l'invention.

5

Revendications

1. Câble comprenant un élément conducteur entouré par une première couche composée d'un matériau non polaire, ladite première couche étant elle-même entourée par une seconde couche, **caractérisé en ce que** ladite deuxième couche est composée d'au moins un copolymère d'éthylène et d'octène (PEO) comportant en surface des fonctions chimiques réactives polaires greffées, lesdites fonctions chimiques réactives polaires étant aptes à faire adhérer une troisième couche composée d'un matériau polaire.
2. Câble selon la revendication 1, dans lequel le matériau polaire de ladite troisième couche est en diisocyanate-polyuréthane.
3. Câble selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les fonctions réactives polaires sont choisies parmi les fonctions : alcool; carbonyle, carboxyle, et amine, ou un de leurs mélanges.
4. Câble selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la seconde couche comporte également du polyéthylène.
5. Câble selon la revendication 4, dans lequel le polyéthylène est le polyéthylène à densité moyenne (MDPE).
6. Câble selon l'une des revendications 4 ou 5, dans lequel la seconde couche comprend en poids, par rapport à son poids total, 1% à 80% de polyéthylène (PE) et 20% à 99% de copolymère d'éthylène et d'octène (PEO), de préférence de l'ordre de 50% de polyéthylène et 50% de copolymère d'éthylène et d'octène.
7. Câble selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la première couche en matériau non polaire est en polyoléfine.
8. Câble selon la revendication 7, dans lequel la polyoléfine est réticulée.
9. Câble selon l'une des revendications 7 ou 8, dans lequel la polyoléfine est choisi parmi : le polyéthylène et le polypropylène, ou un de leurs mélanges.
10. Procédé pour fabriquer un câble selon l'une des revendications 1 à 9, comprenant les étapes consistant à :
 - i) entourer l'élément conducteur par une première couche d'un matériau non polaire, de sorte que l'élément conducteur soit entouré de ladite première couche,
 - ii) entourer ladite première couche par une deuxième couche en copolymère d'éthylène et d'octène (PEO), de sorte à obtenir ladite deuxième couche,
 - iii) réaliser sur ladite deuxième couche lorsque le PEO est à l'état amorphe, un traitement de surface apte à fonctionnaliser en réactifs polaires la surface de la seconde couche en PEO.
11. Procédé pour fabriquer un câble selon la revendication 10, dans lequel le traitement de surface est réalisé par plasma atmosphérique à l'air ou par flamme.
12. Procédé pour fabriquer un câble selon l'une des revendication 10 ou 11, dans lequel les étapes i) et ii) sont réalisées par extrusion, de préférence par coextrusion.
13. Procédé pour fabriquer un câble selon l'une des revendications 11 ou 12, dans lequel le gaz utilisé lors du traitement de surface par plasma atmosphérique est choisi parmi : l'air comprimé, N₂, N₂/H₂, N₂/O₂, N₂/CO₂ et N₂/N₂O, ou un de leurs mélanges.
14. Utilisation d'un câble selon l'une des revendications 1 à 9 ou obtenu selon le procédé selon l'une des revendications 10 à 13, pour réaliser à froid l'étanchéité d'une boîte de jonction comprenant au moins ledit câble avec une résine en matériau polaire, tel qu'en diisocyanate/polyuréthane.

EP 2 530 684 A1

15. Boîte de jonction comprenant une résine en matériau polaire, tel qu'en diisocyanate/polyuréthane, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins un câble selon l'une des revendications 1 à 9 ou obtenu selon le procédé selon l'une des revendications 10 à 13.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig.1
(art antérieur)

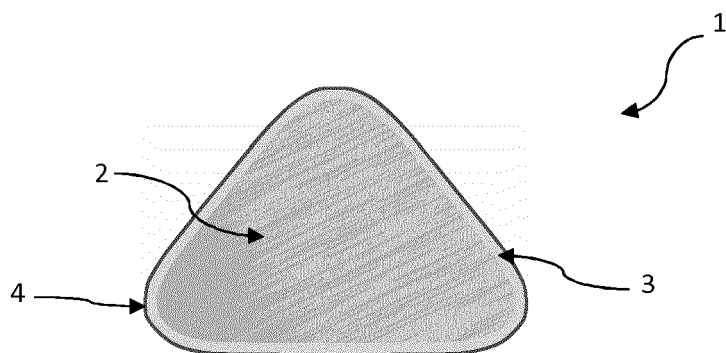


Fig.2

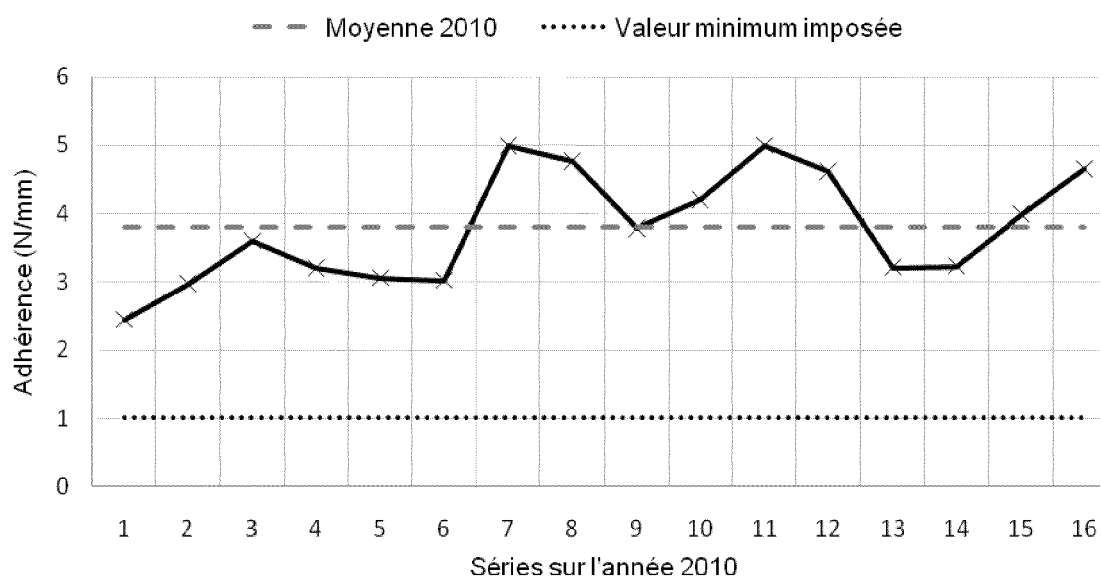


Fig.3

Matériaux		Etapas de préparation				Résultat		Remarque	
Fournisseur	Nom	Etuve	Plasma	Flamme	Nettoyage à l'isopropanol + essuyage	Adhérence	Marques blanches ou signe d'adhérence chimique cohésive	Nombre de passage du traitement de surface	Gaz de traitement
Ineos	28D780	NON	OUI	NON	NON	---	NON	5	Air
Ineos	28D780	NON	OUI	NON	OUI	---	NON	5	Air
Ineos	28D780	NON	NON	OUI	NON	-	NON	5	Butane/Propane
Ineos	28D780	NON	NON	OUI	OUI	--	NON	5	Butane/Propane
Ineos	28D780	NON	OUI	NON	NON	-	NON	10	Air
Ineos	28D780	NON	OUI	NON	OUI	---	NON	10	Air
Ineos	28D780	NON	NON	OUI	NON	++	OUI	10	Butane/Propane
Ineos	28D780	NON	NON	OUI	OUI	---	NON	10	Butane/Propane
Ineos	28D780	OUI	OUI	NON	NON	+	NON	10	Air
Ineos	28D780	OUI	OUI	NON	OUI	-	NON	10	Air
Ineos	28D780	OUI	NON	OUI	NON	--	NON	10	Butane/Propane
Ineos	28D780	OUI	NON	OUI	OUI	--	NON	10	Butane/Propane
Mélange	8003 + 28D780 (50/50)	OUI	OUI	NON	NON	++	OUI	10	Air
Mélange	8003 + 28D780 (50/50)	OUI	OUI	NON	OUI	++	OUI	10	Air
Mélange	8003 + 28D780 (50/50)	NON	OUI	NON	NON	++	OUI	10	Air
Mélange	8003 + 28D780 (50/50)	NON	OUI	NON	OUI	-	NON	10	Air
Mélange	8003 + LD165 (50/50)	OUI	OUI	NON	OUI	++	OUI	10	N2/H2
Mélange	8003 + LD165 (50/50)	NON	OUI	NON	OUI	+	NON	10	N2/H2
Ineos	B24D230	NON	OUI	NON	NON	-	NON	10	Air
Ineos	B24D230	NON	OUI	NON	OUI	---	NON	10	Air
Ineos	B24D230	NON	NON	OUI	OUI	--	NON	10	Butane/Propane

EP 2 530 684 A1

Matériaux		Etapas de préparation				Résultat		Remarque	
Fournisseur	Nom	Etuve	Plasma	Flamme	Nettoyage à l'isopropanol + essuyage	Adhérence	Marques blanches ou signe d'adhérence chimique cohésive	Nombre de passage du traitement de surface	Gaz de traitement
Ineos	B28N230	NON	OUI	NON	OUI	--	NON	10	Air
Ineos	B28N230	NON	NON	OUI	NON	+	NON	10	Butane/Propane
Ineos	B28N230	NON	NON	OUI	OUI	---	NON	10	Butane/Propane
Dow	DFDK 6050	OUI	OUI	NON	OUI	---	NON	10	N2/H2
Dow	DFDK 6050	NON	OUI	NON	OUI	---	NON	10	N2/H2
Dow	Engage 8003	NON	OUI	NON	NON	+++	OUI	10	Air
Dow	Engage 8003	NON	NON	OUI	NON	+	NON	10	Butane/Propane
Dow	Engage 8003	NON	NON	OUI	OUI	-	NON	10	Butane/Propane
Dow	Engage 8003	NON	OUI	NON	NON	+++	OUI	25	Air
Dow	Engage 8003	NON	OUI	NON	OUI	++	NON	25	Air
Dow	Engage 8003	OUI	OUI	NON	OUI	++	OUI	10	Air
Dow	Engage 8003	NON	NON	NON	NON	---	NON	10	Aucun
Dow	Engage 8003	NON	OUI	NON	OUI	+	NON	10	Air
Dow	Engage 8003	OUI	OUI	NON	OUI	++	OUI	10	Air
Dow	Engage 8003	NON	OUI	NON	NON	+++	?	10	N2/H2
Dow	Engage 8003	NON	OUI	NON	OUI	++	?	10	N2/H2
Dow	Engage 8003	OUI	OUI	NON	NON	+++	?	10	N2/H2
Dow	Engage 8003	OUI	OUI	NON	OUI	++	?	10	N2/H2
Exxon Mobile	LD165	NON	OUI	NON	NON	--	NON	5	Air
Exxon Mobile	LD165	NON	OUI	NON	OUI	--	NON	5	Air
Exxon Mobile	LD165	NON	NON	OUI	NON	+	OUI	5	Butane/Propane
Exxon Mobile	LD165	NON	NON	OUI	OUI	--	NON	5	Butane/Propane
Exxon Mobile	LD165	NON	OUI	NON	NON	-	NON	10	Air
Exxon Mobile	LD165	NON	OUI	NON	OUI	---	NON	10	Air
Exxon Mobile	LD165	NON	NON	OUI	NON	++	OUI	10	Butane/Propane

EP 2 530 684 A1

Matériaux		Etapas de préparation			Résultat			Remarque	
Fournisseur	Nom	Etuve	Plasma	Flamme	Nettoyage à l'isopropanol + essuyage	Adhérence	Marques blanches ou signe d'adhérence chimique cohésive	Nombre de passage du traitement de surface	Gaz de traitement
Exxon Mobile	LD165	NON	NON	OUI	OUI	---	NON	10	Butane/Propane
Exxon Mobile	LD165	OUI	OUI	NON	OUI	+	NON	10	Air
Exxon Mobile	LD165	OUI	NON	OUI	NON	++	OUI	10	Butane/Propane
Exxon Mobile	LD165	OUI	NON	OUI	OUI	+	NON	10	Butane/Propane

Définitions :

---	Aucune adhérence : l'échantillon se décolle sans aucun effort
--	Très faible adhérence : Un contact entre les deux matériaux est manifeste cependant il n'est pas nécessaire d'appliquer un effort important pour décoller l'interface
-	Faible adhérence : l'interface semble résister légèrement plus à l'effort
+	Adhérence : Une sensation de résistance au décollement est présente
++	Moyenne/bonne adhérence : Il faut commencer à appliquer un effort conséquent soit pour amorcer le décollement soit pour le continuer, il peut y avoir présence de traces blanchâtres qui indiquent un effet adhésif assez important
+++	Très forte adhérence/cohésivité : Initier le décollement est très difficile voir impossible.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 12 16 9735

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 2008/077777 A1 (BASF SE [DE]; HILMER KLAUS [DE]; GLINKA ALEKSANDER [DE]; MUEHREN OLIVE) 3 juillet 2008 (2008-07-03) * ligne 6 - page 5, ligne 2; revendications 1-12 * -----	1-15	INV. H01B3/30 H01B3/44 H01B7/02 B32B27/32 B32B27/40
A	US 4 144 610 A (MOORE BOYD B ET AL) 20 mars 1979 (1979-03-20) * ligne 66 - page 2, ligne 31; revendications 1-13 * -----	1-15	
A	EP 0 214 602 A2 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES [JP]) 18 mars 1987 (1987-03-18) * revendications 1-6; exemples 8-10 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			H01B B32B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 12 octobre 2012	Examineur Marsitzky, Dirk
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 16 9735

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.

12-10-2012

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008077777	A1	03-07-2008	CN 101563422 A	21-10-2009
			EP 2104713 A1	30-09-2009
			US 2010047469 A1	25-02-2010
			WO 2008077777 A1	03-07-2008

US 4144610	A	20-03-1979	AUCUN	

EP 0214602	A2	18-03-1987	AT 71960 T	15-02-1992
			CA 1310295 C	17-11-1992
			DE 3683569 D1	05-03-1992
			EP 0214602 A2	18-03-1987

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 20100055358 A [0010]