



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
01.10.2014 Bulletin 2014/40

(51) Int Cl.:
H01B 9/02 (2006.01) **H01B 13/14 (2006.01)**
H01B 7/02 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **14162256.3**

(22) Date de dépôt: **28.03.2014**

(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

- **Allais, Arnaud**
69400 LIMAS (FR)
- **Maugin, Melek**
69007 LYON (FR)
- **Flandin, Lionel**
01300 BRENS (FR)

(30) Priorité: **29.03.2013 FR 1352862**

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

(72) Inventeurs:
• **Combessis, Anthony**
13006 MARSEILLE (FR)

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

(54) **Câble électrique comprenant une couche à gradient de propriété électrique**

(57) La présente invention concerne un câble électrique (1) comprenant un conducteur électrique allongé (2), caractérisé en ce que le câble électrique comprend en outre une couche (3) à gradient de propriété électrique entourant le conducteur électrique allongé (2), ladite couche comprenant une surface interne (3a), une surface externe (3b) et une zone (3c) située entre ladite surface interne (3a) et ladite surface externe (3b), ladite zone (3c) ayant :

- une conductivité électrique et/ou une permittivité diélectrique respectivement inférieure à la conductivité électrique et/ou à la permittivité diélectrique de la surface interne (3a), et
- une conductivité électrique et/ou une permittivité diélectrique respectivement inférieure à la conductivité électrique et/ou à la permittivité diélectrique de la surface externe (3b).

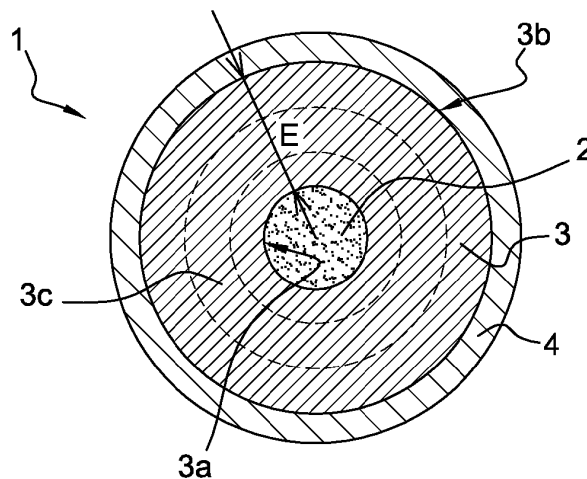


Fig. 1

Description

[0001] La présente invention se rapporte à un câble électrique comprenant une couche à gradient de propriété électrique à base de charges électriquement conductrices, destinée à améliorer la résistance au claquage ainsi que la résistance au vieillissement en milieu humide sous tension électrique.

[0002] 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 500-600 kV, voire jusqu'à 800 kV), qu'ils soient à courant continu ou alternatif.

[0003] La discontinuité de propriétés électriques entre un matériau électriquement isolant et un matériau conducteur (ou semi-conducteur) peut entraîner un renforcement local du champ électrique par accumulation de charges d'espace ou d'espèces chargées susceptibles d'initier une arborescence sous l'action d'un champ électrique.

[0004] Notamment, la présence de l'humidité combinée à la présence d'un champ électrique avec un matériau polymère favorisent la dégradation progressive des propriétés isolantes des câbles d'énergie moyenne et haute tension.

[0005] Ce mécanisme de dégradation, bien connu sous les termes « croissance d'arborescences électriques due à l'eau » (ou « *water treeing* » en anglais), peut être typiquement présent dans les câbles d'énergie à moyenne ou à haute tension, comprenant classiquement une isolation tricouche du type couche semi-conductrice interne / couche électriquement isolante / couche semi-conductrice externe, et optionnellement entourée par un écran métallique et par une gaine de protection.

[0006] A ce titre, on peut citer par exemple le document EP-0 645 781 qui décrit un câble d'énergie comprenant un conducteur électrique allongé, et une succession de plusieurs couches autour dudit conducteur électrique allongé, telles que :

- un premier écran semi-conducteur interne, pouvant être divisé en deux couches élémentaires avec un taux massique de polymère conducteur constant et différent dans ces deux couches, puis
- une couche électriquement isolante, puis
- un second écran semi-conducteur externe pouvant être divisé en deux couches élémentaires avec un taux massique de polymère conducteur constant et différent dans ces deux couches, et enfin
- une gaine de protection.

[0007] Lesdites croissances d'arborescences électriques due à l'eau peuvent ainsi mener au claquage du câble électrique concerné et constitue donc une menace considérable pour la fiabilité du réseau de transport d'énergie avec des conséquences économiques bien connues engendrées par les courts-circuits.

[0008] Le but de la présente invention est de pallier les inconvénients des techniques de l'art antérieur en proposant un câble électrique, notamment un câble d'énergie à moyenne tension ou à haute tension, présentant une résistance au claquage électrique ainsi qu'une résistance aux vieillissements dans un environnement humide en présence d'un champ électrique, améliorées de façon significative.

[0009] La présente invention a pour objet un câble électrique comprenant un conducteur électrique allongé, caractérisé en ce que le câble électrique comprend en outre une couche à gradient de propriété électrique entourant le conducteur électrique allongé, ladite couche comprenant une surface interne, une surface externe et une zone située entre ladite surface interne et ladite surface externe, ladite zone ayant :

- une conductivité électrique et/ou une permittivité diélectrique respectivement inférieure à la conductivité électrique et/ou la permittivité diélectrique de la surface interne, et
- une conductivité électrique et/ou une permittivité diélectrique respectivement inférieure à la conductivité électrique et/ou la permittivité diélectrique de la surface externe.

[0010] Les propriétés électriques de la couche à gradient de propriété électrique peuvent être la conductivité électrique et/ou la permittivité diélectrique. On pourra parler de couche à gradient de conductivité électrique et/ou de permittivité diélectrique.

[0011] Plus particulièrement, la conductivité électrique et/ou la permittivité diélectrique de la surface interne, d'une part, et la conductivité électrique et/ou la permittivité diélectrique de la surface externe, d'autre part, diminuent en allant vers ladite zone. En d'autres termes, la couche à gradient de propriété électrique comprend notamment :

- un premier gradient de propriété électrique dont la conductivité électrique et/ou la permittivité diélectrique diminue, notamment graduellement, de la surface interne vers ladite zone, et
- un second gradient de propriété électrique dont la conductivité électrique et/ou la permittivité diélectrique diminue, notamment graduellement, de la surface externe vers ladite zone.

[0012] Les premier et second gradients se trouvent donc au sein de la même couche à gradient de propriété électrique, ladite zone étant positionnée dans l'épaisseur de ladite couche.

[0013] La zone située entre la surface interne et la surface externe de la couche à gradient de propriété électrique peut être notamment située sensiblement à égale distance de la surface interne d'une part, et de la surface externe d'autre, en coupe transversale du câble électrique.

[0014] Plus particulièrement, cette zone peut être positionnée autour du milieu de l'épaisseur E de la couche à gradient de propriété électrique. On entend par « milieu de l'épaisseur » la distance définie par la moitié de l'épaisseur E de la couche à gradient de propriété électrique, en coupe transversale du câble électrique.

[0015] La couche à gradient de propriété électrique de l'invention a de préférence une épaisseur E sensiblement constante le long du câble électrique afin de garantir des propriétés mécaniques et électriques homogènes et répertables tout le long du câble électrique.

[0016] La Demanderesse a découvert de façon surprenante que la présence d'une couche à gradient de propriété électrique telle que définie dans l'invention permet de limiter efficacement, voire d'éviter, les dégradations liées aux arborescences électriques causées par des charges d'espaces ou des espèces chargées induites en particulier par la présence d'eau dans ce type de câble électrique.

[0017] De plus, la couche à gradient de propriété électrique selon l'invention permet avantageusement d'améliorer la résistance au claquage en tension alternative ou continue du câble de l'invention.

[0018] Enfin, la couche à gradient de propriété électrique de l'invention, qui est plus particulièrement une « monocouche », remplace avantageusement l'isolation multicouche, notamment tricouche, bien connue dans les câbles d'énergie à moyenne ou à haute tension, cette monocouche étant ainsi facile à mettre en oeuvre, notamment par extrusion. La couche à gradient de propriété électrique de l'invention est donc avantageusement une seule et même couche.

[0019] En d'autres termes, ladite monocouche de l'invention n'est pas une superposition de plusieurs couches (notamment de couches extrudées) avec des propriétés électriques constantes dans chacune desdites couches. La couche à gradient de propriété électrique de l'invention s'affranchit donc des interfaces physiques de l'isolation multicouche de l'art antérieur.

[0020] La variation de conductivité électrique dans l'épaisseur de la couche à gradient de propriété électrique entre la surface interne et la surface externe peut être définie plus particulièrement comme suit :

- la surface externe peut avoir la conductivité électrique d'un matériau électriquement conducteur ou d'un matériau semi-conducteur ou d'un matériau électriquement isolant,
- la surface interne peut avoir la conductivité électrique d'un matériau électriquement conducteur ou d'un matériau semi-conducteur ou d'un matériau électriquement isolant,
- la zone située entre la surface interne et la surface externe de la couche à gradient de propriété électrique a une conductivité électrique inférieure à celle de la surface interne d'une part, et inférieure à celle de la surface externe d'autre part : la conductivité électrique dans ladite zone peut donc être celle d'un

matériau électriquement conducteur ou d'un matériau semi-conducteur ou d'un matériau électriquement isolant.

[0021] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, la conductivité électrique de la surface externe est celle d'un matériau semi-conducteur, la conductivité électrique de la surface interne est celle d'un matériau semi-conducteur, et la conductivité électrique de la zone est celle d'un matériau électriquement isolant.

[0022] Les conductivités électriques de la surface interne et de la surface externe peuvent être différentes ou identiques.

[0023] Dans la présente invention, la conductivité électrique d'un matériau électriquement conducteur peut être d'au moins 1.10^3 S/m.

[0024] La conductivité électrique d'un matériau semi-conducteur peut être d'au moins 1.10^{-9} S/m (siemens par mètre), de préférence d'au moins 1.10^{-3} S/m, et de préférence peut être inférieure à 1.10^3 S/m.

[0025] La conductivité électrique d'un matériau électriquement isolant peut être d'au plus 1.10^{-9} S/m.

[0026] Dans la présente invention, la conductivité électrique d'un matériau est classiquement déterminée selon la norme ASTM D 991. La permittivité diélectrique est classiquement déterminée selon la norme IEC 60250.

[0027] Les caractéristiques de conductivité électrique et/ou de permittivité diélectrique sont notamment fonctions de la nature des matériaux directement en contact physique avec les surfaces interne et externe de ladite couche à gradient de propriété électrique.

[0028] Plus particulièrement, lorsque la couche à gradient de propriété électrique est directement en contact physique avec le conducteur électrique allongé, la conductivité électrique à la surface interne de ladite couche sera de préférence celle d'un matériau électriquement conducteur ou d'un matériau semi-conducteur.

[0029] Lorsque la couche à gradient de propriété électrique est directement en contact physique avec un écran métallique entourant ladite couche, la conductivité électrique à la surface externe de ladite couche sera de préférence celle d'un matériau électriquement conducteur ou d'un matériau semi-conducteur.

[0030] La conductivité électrique de la zone peut être dans ce cas celle d'un matériau semi-conducteur ou d'un matériau électriquement isolant.

[0031] A titre d'exemple, la conductivité électrique de la surface interne de la couche à gradient de propriété électrique peut être d'au moins 1.10^{-9} S/m, de préférence d'au moins 1.10^{-3} S/m, et de préférence peut être inférieure à 1.10^3 S/m.

[0032] La conductivité électrique de la surface externe de la couche à gradient de propriété électrique peut être d'au moins 1.10^{-9} S/m, de préférence d'au moins 1.10^{-3} S/m, et de préférence peut être inférieure à 1.10^3 S/m.

[0033] La conductivité électrique de la zone (située entre la surface interne et la surface externe) de la couche à gradient de propriété électrique peut être d'au plus

1.10⁻⁹ S/m.

[0034] La couche à gradient de propriété électrique de l'invention est obtenue à partir d'une composition polymérique comprenant au moins un polymère et des charges électriquement conductrices.

[0035] Les charges électriquement conductrices de l'invention sont de préférence des charges carbonées conductrices.

[0036] On entend par « charge carbonée conductrice » toute particule, ou mélange de particules, majoritairement constituées d'atomes de carbone, fonctionnalisées ou non, greffées ou non, et présentant des propriétés électriquement conductrices.

[0037] A titre d'exemples, les charges carbonées conductrices sont choisies parmi les noirs de carbone, les fibres de carbone, les graphites, les graphènes, les fullérènes, les nanotubes de carbone, et un de leurs mélanges.

[0038] On utilisera de façon préférée les nanotubes de carbone. On entend par « nanotubes » des nanoparticules de forme sensiblement allongée, et dont la plus petite dimension peut être comprise entre 1 et 100 nm (bornes incluses) (dimension déterminée par analyse microscopique telle que la MEB (Microscopie Electronique à Balayage), la MET (Microscopie Electronique en Transmission) ou encore par MFA (Microscopie à Force Atomique). Les nanotubes ont classiquement une forme dite « aciculaire ».

[0039] Les nanotubes de carbone présentent l'avantage d'avoir une meilleure compatibilité avec le polymère de la composition polymérique, par rapport aux autres types de charges carbonées conductrices citées dans la présente invention.

[0040] En outre, les nanotubes de carbone ayant un facteur de forme élevé, notamment d'au moins 1000, ils permettent d'atteindre la percolation avec des quantités de charges carbonées conductrices relativement faibles comparativement aux autres charges carbonées.

[0041] Le facteur de forme est typiquement le rapport entre la plus petite dimension de la charge conductrice (i.e. le diamètre, pour les nanotubes de carbone) et la plus grande dimension de ladite charge conductrice (i.e. la longueur, pour les nanotubes de carbone).

[0042] Ainsi, grâce à l'utilisation de charges carbonées du type nanotube, les propriétés mécaniques et électriques ainsi que les propriétés d'adhérence de la couche à gradient de propriété électrique sont optimisées.

[0043] Les nanotubes de carbone peuvent être de plusieurs types. Ils peuvent être choisis parmi les nanotubes de carbone à simple paroi, les nanotubes de carbone à double-paroi, les nanotubes de carbone multiparois, et un de leurs mélanges. On utilisera de préférence les nanotubes de carbone multiparois, bien connus sous l'anglicisme « *multi-walled nanotubes* (MWNT) ».

[0044] Pour constituer un gradient de conductivité électrique, la quantité de charges électriquement conductrices dans la composition polymérique de l'invention est notamment suffisante pour pouvoir constituer un ré-

seau percolant. Pour constituer un gradient de permittivité diélectrique, cette condition n'est pas nécessaire.

[0045] On entend par « réseau percolant », une organisation des charges électriquement conductrices apte à créer un ou plusieurs chemins électriques continus au sein de la composition polymérique de la couche à gradient de propriété électrique.

[0046] Dans la présente invention, ce réseau percolant peut notamment être réalisé par l'application de traitement(s) thermique(s).

[0047] Plus particulièrement, le taux de charges électriquement conductrices est suffisant pour que la composition polymérique de l'invention puisse accomplir une transition de percolation dite « dynamique ».

[0048] On entend par « percolation dynamique » une transition isolant-conducteur (i.e. une augmentation de plusieurs ordres de grandeur de la conductivité électrique et/ou divergence de la permittivité diélectrique associée à échelle mésoscopique par la formation et la croissance d'amas de particules qui tendent à constituer un amas infini de charges inter-connectées) observée à taux de charge constant et résultant d'un réarrangement microstructural du composite par auto-assemblage des particules conductrices dans le polymère fondu. La cinétique de ce mécanisme est *a priori* thermiquement activée.

[0049] La composition polymérique de la couche à gradient de propriété électrique peut comprendre au plus 30% en poids de charges électriquement conductrices, de préférence au plus 10% en poids de charges électriquement conductrices, et de façon particulièrement préférée au plus 5% en poids de charges électriquement conductrices. De préférence, elle comprend au moins 0,1% en poids de charges électriquement conductrices.

[0050] La couche à gradient de propriété électrique est obtenue à partir d'une composition polymérique comprenant au moins un polymère dans lequel sont incorporées lesdites charges électriquement conductrices, pour former un matériau polymère composite.

[0051] On entend par « composition polymérique » une composition à base d'un ou de plusieurs polymères, permettant notamment de la mettre facilement en forme par extrusion, injection ou moulage.

[0052] La composition polymérique peut comprendre au moins 40% en poids de polymère(s), de préférence plus de 50% en poids de polymère(s), de préférence au moins 70% en poids de polymère(s), de préférence au moins 80% en poids de polymère(s), et de façon particulièrement préférée au moins 90% en poids de polymère(s).

[0053] La composition polymérique peut être une composition thermoplastique ou élastomère, réticulable ou non.

[0054] La composition polymérique de l'invention peut être une composition thermoplastique, c'est-à-dire qu'elle comprend majoritairement un ou plusieurs polymères thermoplastiques par rapport aux polymères constitutifs de la composition polymérique.

[0055] La composition polymérique de la couche à gra-

dient de propriété électrique peut être une composition élastomère, c'est-à-dire qu'elle comprend majoritairement un ou plusieurs polymères élastomères par rapport aux polymères constitutifs de la composition polymérique.

[0056] Lorsque la composition polymérique est réticulable, elle peut comprendre en outre un ou plusieurs agents de réticulation bien connus de l'homme du métier.

[0057] Le polymère de la composition polymérique de l'invention peut être choisi parmi un polymère organique, un polymère inorganique, et un de leurs mélanges.

[0058] Lorsque le polymère de la composition polymérique est un polymère organique, ledit polymère organique peut comprendre au moins une polyoléfine et/ou au moins un polyépoxyde.

[0059] Le terme « polyoléfine » en tant que tel signifie de façon générale homopolymère ou copolymère d'oléfine. De préférence, le polymère d'oléfine est un homopolymère d'éthylène, ou un copolymère d'éthylène (i.e. copolymère comprenant au moins de l'éthylène).

[0060] A titre d'exemple de polymères d'éthylène, on peut citer le polyéthylène linéaire de basse densité (LLDPE), le polyéthylène de très basse densité (VLDPE), le polyéthylène de basse densité (LDPE), le polyéthylène de moyenne densité (MDPE), le polyéthylène de 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), le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), ou un de leurs mélanges, et/ou un de leurs dérivés.

[0061] On préférera utiliser un EVA avec un faible taux de groupements d'acétate de vinyle (moins de 20% en poids) afin de limiter la présence de fonctions polaires, ou plus avantageusement un polyéthylène de type VLDPE, LDPE, LLDPE, MDPE ou HDPE.

[0062] La composition polymérique de la couche à gradient de propriété électrique 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.

[0063] De façon particulièrement avantageuse, le ou les polymères constitutifs de la composition polymérique de la couche à gradient de propriété électrique sont uniquement une ou des polyoléfines. Dans ce cas, on préférera utiliser un seul type de polymère dans la composition tel qu'un EVA avec un faible taux de groupements d'acétate de vinyle, ou un VLDPE, un LDPE, un LLDPE, un MDPE ou un HDPE.

[0064] Le terme « polyépoxyde » (ou « polymère époxyde ») en tant que tel signifie de façon générale un polymère multi-composants obtenu par polymérisation de monomères époxydes avec un agent de réticulation, ledit agent de réticulation pouvant être du type anhydride d'acide, phénol, ou amine.

[0065] A titre d'exemple de polyépoxyde, on peut citer les DiGlycidylEther du Bisphenol A (DGEBA).

[0066] Lorsque le polymère de la composition est un polymère inorganique, ledit polymère inorganique peut comprendre au moins un polysiloxane. Dans la présente invention, les polymères inorganiques sont donc bien différents des polymères organiques.

[0067] En effet, les polysiloxanes, ou silicones, sont des composés inorganiques formés d'une chaîne silicium-oxygène (...-Si-O-Si-O-Si-O-...) sur laquelle des groupes peuvent se fixer sur les atomes de silicium.

[0068] A titre d'exemple, on peut citer le poly(diméthylsiloxane).

[0069] Le câble électrique de l'invention peut en outre comprendre un écran métallique entourant la couche à gradient de propriété électrique.

[0070] Cet écran métallique peut être un écran dit « filaire », composé d'un ensemble de conducteurs en cuivre ou aluminium arrangés autour et le long de la couche à gradient de propriété électrique, un écran dit « rubané » composé d'un ou de plusieurs rubans métalliques conducteurs posé(s) en hélice autour de la couche à gradient de propriété électrique, ou d'un écran dit « étanche » de type tube métallique entourant la couche à gradient de propriété électrique. Ce dernier type d'écran permet notamment de faire barrière à l'humidité ayant tendance à pénétrer le câble électrique en direction radiale.

[0071] Tous les types d'écrans 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.

[0072] En outre, le câble électrique de l'invention peut également comprendre une gaine extérieure de protection entourant la couche à gradient de propriété électrique, 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* »).

[0073] Le câble électrique de l'invention peut être avantageusement un câble d'énergie à moyenne ou à haute tension, pouvant notamment comprendre ledit écran métallique et ladite gaine de protection.

[0074] Dans un mode de réalisation particulier, la couche à gradient de propriété électrique est de préférence directement en contact physique avec le conducteur

électrique allongé, et/ou directement en contact physique avec l'écran métallique lorsqu'il existe.

[0075] En d'autres termes, la surface interne de la couche à gradient de propriété électrique est de préférence directement en contact physique avec le conducteur électrique allongé, et/ou la surface externe de la couche à gradient de propriété électrique est de préférence directement en contact physique avec l'écran métallique lorsqu'il existe.

[0076] Dans un mode de réalisation particulier, la couche à gradient de propriété électrique de l'invention est une couche extrudée, l'extrusion étant un procédé bien connu de l'homme du métier.

[0077] Un autre objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'une couche à gradient de propriété électrique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- réaliser une couche polymérique obtenue à partir d'une composition polymérique comprenant au moins un polymère et des charges électriquement conductrices, ladite couche polymérique comprenant une première surface, une deuxième surface, et une zone située entre ladite première surface et ladite deuxième surface,
- réaliser un premier traitement thermique de ladite couche polymérique en appliquant une première température T1 à la première surface et une deuxième température T2 à la deuxième surface, de sorte à avoir une conductivité électrique et/ou une permittivité diélectrique dans la zone respectivement inférieure à la conductivité électrique et/ou une permittivité diélectrique de la première surface,
- réaliser un deuxième traitement thermique de la couche polymérique en appliquant une troisième température T3 à la première surface et une quatrième température T4 à la deuxième surface, de sorte à avoir une conductivité électrique et/ou une permittivité diélectrique dans la zone respectivement inférieure à la conductivité électrique et/ou une permittivité diélectrique de la deuxième surface,

pour obtenir ladite couche à gradient de propriété électrique.

[0078] La couche à gradient de propriété électrique dudit procédé est plus particulièrement celle définie dans la présente invention.

[0079] Ledit premier traitement thermique permet de former un premier gradient de propriété électrique de la première surface vers ladite zone.

[0080] Ledit deuxième traitement thermique permet de former un second gradient de propriété électrique de la deuxième surface vers ladite zone.

[0081] La composition polymérique du procédé de fabrication ci-dessus est celle décrite dans la présente invention. Notamment, on préférera utiliser les charges carbonées conductrices comme charges électriquement conductrices.

[0082] Comme défini dans l'invention, la zone située entre la première surface et la deuxième surface comprend notamment une conductivité électrique et/ou de permittivité diélectrique respectivement inférieure à la conductivité électrique et/ou de permittivité diélectrique de la première surface, et respectivement inférieure à la conductivité électrique et/ou de permittivité diélectrique de la deuxième surface.

[0083] Le contrôle des températures T1 et T2 d'une part, et T3 et T4 d'autre part, permet de contrôler le gradient des cinétiques de percolation, notamment de percolation dynamique, et par conséquent les niveaux de conductivités électriques et/ou de permittivité diélectrique atteints.

[0084] Bien entendu, il est nécessaire que :

- la température T1 soit différente de la température T2 pour former ledit premier gradient de propriété électrique, et
- la température T3 soit différente de la température T4 pour former ledit deuxième gradient de propriété électrique.

[0085] La différence entre les températures T1 et T2 peut être d'au moins 10°C, de préférence d'au moins 50°C, et de façon particulièrement préférée d'au moins 100 °C.

[0086] La différence entre les températures T3 et T4 peut être d'au moins 10°C, de préférence d'au moins 50°C, et de façon particulièrement préférée d'au moins 100 °C.

[0087] La température T1 peut être de préférence supérieure à la température T2.

[0088] La température T4 peut être de préférence supérieure à la température T3.

[0089] La température T1 peut être de préférence une température égale ou supérieure à la température de fusion Tf ou de transition vitreuse Tg dudit polymère.

[0090] La température T2 peut être de préférence une température égale ou inférieure à la température de fusion Tf ou de transition vitreuse Tg dudit polymère.

[0091] La température T4 peut être de préférence une température égale ou supérieure à la température de fusion Tf ou de transition vitreuse Tg dudit polymère.

[0092] La température T3 peut être de préférence une température égale ou inférieure à la température de fusion Tf ou de transition vitreuse Tg dudit polymère.

[0093] Dans un mode de réalisation particulier, la température T1 peut être sensiblement égale à la température T4 et/ou la température T2 peut être sensiblement égale à la température T3.

[0094] Dans la présente invention, la température de fusion Tf est à considérer lorsque par exemple le polymère est un polymère semi-cristallin ou cristallin. La température de transition vitreuse Tg est à considérer lorsque par exemple le polymère est un polymère amorphe. Ces types de structure de polymère sont bien connus de l'homme du métier.

[0095] Les traitements thermiques de l'invention peuvent être effectués par des techniques bien connues de l'homme du métier, telles que par exemple par convection, conduction et/ou irradiation

[0096] Les traitements thermiques (i.e. étapes de chauffage) de la composition polymérique de l'invention permettent avantageusement de former des gradients de conductivité électrique et/ou de permittivité diélectrique dans l'épaisseur même de la couche polymérique obtenue à partir de ladite composition polymérique.

[0097] En effet, grâce au traitement thermique, la relaxation des chaînes de polymère à l'état fondu ou visqueux, associée à des forces de floculation, entraînent une modification de la microstructure de la composition polymérique, favorisant ainsi la formation ou l'amélioration du réseau percolant.

[0098] La cinétique de cet auto-arrangement des charges électriquement conductrices, est notamment dépendante de la température. En d'autres termes, les températures élevées comparativement à la température de fusion T_f des polymères semi-cristallins ou de transition vitreuse T_g des polymères amorphes se traduisent par une cinétique de renforcement du réseau de charges élevée et mènent à des valeurs élevées de conductivité électrique et/ou de permittivité diélectrique de la couche polymérique. En revanche, aux températures proches de T_f ou de T_g , la vitesse d'auto-arrangement reste faible et les propriétés électriques de la couche polymérique ne sont que faiblement affectées. Autrement dit, la complétion du réseau de charges électriquement conductrices, associée aux niveaux de conductivité électrique et/ou de permittivité diélectrique présentés par la couche polymérique de l'invention, se trouve directement corrélée à la température du traitement thermique dit « traitement de mûrissement ».

[0099] Les températures caractéristiques des transitions physicochimiques d'une composition polymérique, du type réticulé(e) ou non, peuvent être classiquement déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) avec une rampe de température de 10°C/min sous atmosphère d'azote.

[0100] Dans un mode de réalisation particulier, lorsque la couche polymérique entoure un conducteur électrique allongé, tel que celui défini dans la présente invention, pour former un câble électrique, ledit conducteur électrique allongé peut être utilisé comme source de chaleur pour l'application du premier et/ou du deuxième traitement(s) thermique(s).

[0101] En considérant que la première surface de la couche polymérique est la surface interne en contact avec le conducteur électrique, et la deuxième surface de la couche polymérique est la surface externe, le premier traitement thermique peut consister à appliquer un courant à travers le conducteur électrique allongé pour chauffer à une température T_1 , par effet Joule ou par induction, la surface interne de la couche polymérique, alors que la surface externe de la couche polymérique est maintenue à une température T_2 inférieure à la tem-

pérature T_1 .

[0102] Le deuxième traitement thermique peut consister à chauffer, notamment par convection, conduction ou irradiation, la surface externe de la couche polymérique, alors que la surface interne de la couche polymérique est maintenue à une température T_3 inférieure à la température T_4 .

[0103] Bien entendu, si le câble électrique comprend en outre un élément électriquement conducteur entourant ladite couche polymérique, tel que par exemple un écran métallique, ce dernier peut être utilisé comme moyen de chauffage de la surface externe de la couche polymérique, en faisant passer un courant à travers cet élément électriquement conducteur.

[0104] Les températures T_1 , T_2 , T_3 et T_4 sont celles définies dans l'invention.

[0105] L'étape de traitement thermique s'effectue de préférence postérieurement à toute étape de mise en oeuvre de la composition polymérique de l'invention.

[0106] Plus particulièrement, une fois la composition polymérique mise en oeuvre pour former la couche polymérique de l'invention, les traitements thermiques peuvent être appliqués à ladite couche polymérique.

[0107] Les traitements thermiques peuvent ainsi être appliqués sur une couche polymérique sous forme :

- d'une couche extrudée obtenue par extrusion de la composition polymérique de l'invention, et/ou
- d'un élément ou d'une plaque, obtenu par moulage ou par injection de la composition polymérique de l'invention.

[0108] En outre, si la couche d'un matériau polymérique à gradient de propriété électrique est une couche réticulée, l'étape de traitement thermique s'effectue de préférence préalablement à la réticulation de ladite couche.

[0109] Le procédé de l'invention peut comprendre en outre une étape supplémentaire, comprise entre le premier traitement thermique et le deuxième traitement thermique.

[0110] Cette étape supplémentaire consiste à refroidir la couche polymérique à une température inférieure à la température de fusion T_f ou de transition vitreuse T_g dudit polymère, une fois le premier traitement thermique réalisé, et avant de réaliser le deuxième traitement thermique.

[0111] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront 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 représente une vue schématique en coupe transversale d'un câble électrique selon un mode de réalisation préféré conforme à l'invention.

La figure 2 représente l'évolution de la conductivité électrique dans l'épaisseur E de la couche à gradient

de propriété électrique, dans un mode de réalisation préféré conforme à l'invention.

[0112] 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.

[0113] Le câble d'énergie 1 à moyenne ou haute tension, illustré dans la figure 1, comprend un conducteur électrique central allongé 2, notamment en cuivre ou en aluminium, et, successivement et coaxialement autour de ce conducteur électrique central 2 se trouve :

- une couche 3 à gradient de propriété électrique selon la présente invention, et
- un écran métallique 4 entourant ladite couche 3.

[0114] La couche 3 est une couche extrudée, pouvant être réticulée ou non. Cette couche 3 est directement en contact physique avec d'une part le conducteur électrique 2, et d'autre part avec l'écran métallique 4.

[0115] Cette couche comprend une épaisseur E, délimitée par une surface interne 3a et une surface externe 3b, cette épaisseur E étant sensiblement constante autour du conducteur électrique 2.

[0116] Cette couche comprend en outre une zone 3c située entre la surface interne 3a et la surface externe 3b. Cette zone 3c est sensiblement à équidistance de la surface interne 3a et de la surface externe 3b, et se trouve au milieu de ladite couche, autour de E/2.

[0117] Le gradient de propriété électrique dans l'épaisseur E de la couche 3 est tel que la conductivité électrique et/ou de permittivité diélectrique de la surface interne 3a et la conductivité électrique et/ou de permittivité diélectrique de la surface externe 3b sont sensiblement identiques et sont respectivement supérieures à la conductivité électrique et/ou de permittivité diélectrique de la zone 3c.

[0118] L'écran métallique 4 est du type tube cylindrique, mais ne limite nullement l'invention. Une gaine extérieure de protection (non représentée) peut être également positionnée autour de l'écran métallique 4.

[0119] La figure 2 illustre l'évolution de la conductivité électrique au sein de la couche à gradient de propriété électrique dans un mode de réalisation préféré conforme à l'invention.

[0120] En partant de la surface interne 3a où la conductivité électrique est égale à σ_1 , la conductivité électrique σ_1 va diminuer en direction de la zone 3c, cette zone étant située autour du milieu de l'épaisseur E de la couche 3, pour atteindre une conductivité électrique égale à σ_2 , σ_2 étant inférieur à σ_1 .

[0121] Puis la conductivité électrique σ_2 de la zone 3c va augmenter, au sein de la même couche, pour atteindre une conductivité électrique sensiblement égale à σ_1 à la surface externe 3b de la couche à gradient de propriété électrique.

[0122] Le profil de variation de la conductivité électri-

que dans l'épaisseur E de la couche à gradient de propriété électrique de l'invention est un profil en forme de « U » dans le mode de réalisation présenté à la figure 2.

[0123] Le même profil de courbe que celle de la figure 2 (cf. les références aux conductivités électriques étant remplacées par celles des permittivités diélectriques) peut être également obtenu pour l'évolution de la permittivité diélectrique dans l'épaisseur E de la couche à gradient de propriété électrique.

Exemples

[0124] Une couche polymérique présentant un gradient de propriété électrique selon l'invention a été réalisée en appliquant un premier gradient de température puis un deuxième gradient de température, sur un échantillon polymère composite comprenant 5% en poids de nanotubes de carbone conducteurs multiparois.

[0125] Cet échantillon polymère est obtenu en dispersant, dans une extrudeuse bis-vis, en voie « fondue », un mélange-maître contenant 30% en poids de nanotubes de carbone conducteurs multiparois de type ARKEMA Graphistrength C100 supportés sur une base polyéthylène, dans une matrice polymère VLDPE (« Very Low Density Polyethylene ») ayant un MFI (« Melt Flow Index ») de 7,5 (déterminé selon la norme ASTM D1238), une densité de 0,9 (déterminé selon la norme ASTM D1505), et une température de fusion de 113°C.

[0126] Une fois l'homogénéisation réalisée, on met en forme la composition polymérique par compression à chaud à 120°C, pour obtenir une plaque de 8 mm d'épaisseur (épaisseur sensiblement constante), avec une surface inférieure (i.e. surface interne) et une surface supérieure (i.e. surface externe).

[0127] On place ensuite ladite plaque dans une presse à compression à chaud constituée d'un plateau supérieur et d'un plateau inférieur.

[0128] Un premier gradient de température (i.e. premier traitement thermique) a été établi comme suit :

- une température T1 de 300°C est appliquée au plateau supérieur de la presse, le plateau supérieur de la presse étant en contact physique avec la surface supérieure de la plaque, et
- une température T2, régulée pour ne pas dépasser 60°C, est appliquée au plateau inférieur de la presse, le plateau inférieur de la presse étant en contact physique avec la surface inférieure de la plaque.

[0129] Ce premier traitement thermique s'est déroulé pendant 6 minutes.

[0130] A la fin du premier traitement thermique, ladite plaque a été refroidie à une température de 25°C.

[0131] Un deuxième gradient de température (i.e. deuxième traitement thermique) a ensuite été appliqué, à l'aide de la même presse à compression à chaud, et dans les mêmes conditions que le premier traitement thermique, excepté que pour ce deuxième traitement

thermique, la plaque a été retournée.

[0132] On a alors :

- une température T1 de 300°C appliquée au plateau supérieur de la presse, le plateau supérieur de la presse étant en contact physique avec la surface inférieure de la plaque, et
- une température T2, régulée pour ne pas dépasser 60°C, appliquée au plateau inférieur de la presse, le plateau inférieur de la presse étant en contact physique avec la surface supérieure de la plaque.

[0133] Ce deuxième traitement thermique s'est déroulé pendant 6 minutes.

[0134] A la fin du deuxième traitement thermique, ladite plaque a été refroidie à une température de 25°C.

[0135] Ensuite, on découpe un échantillon cylindrique au cœur de ladite plaque à l'aide d'un emporte-pièce de 16 mm (i.e. échantillon de 16 mm de diamètre avec une épaisseur de 8 mm).

[0136] Ledit échantillon est lui-même découpé, à l'aide d'une tronçonneuse de précision équipée d'une meule diamantée, en deux parties égales parallèlement à sa surface externe et à sa surface interne, en son centre pour obtenir deux demi-échantillons ayant chacun un diamètre de 16 mm et une épaisseur de 4 mm.

[0137] Ainsi, le premier demi-échantillon comprend la surface externe de l'échantillon et la surface dite « de cœur » de l'échantillon, et le deuxième demi-échantillon comprend la surface interne de l'échantillon et la surface dite « de cœur » de l'échantillon.

[0138] On effectue enfin des mesures de la résistance électrique surfacique à l'aide d'un ohm-mètre et l'on obtient les résultats suivants :

- Résistance électrique surfacique de la surface supérieure (i.e. surface externe) : 15 kilo-ohm, mesurés entre deux lames de cuivre distantes de 5 mm appliquées sur la surface supérieure de l'échantillon (i.e. surface supérieure du premier demi-échantillon), soit une conductivité électrique (surfacique) équivalente de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ S/m ;
- Résistance électrique surfacique de la surface inférieure (i.e. surface interne) : 15 kilo-ohm, mesurés entre deux lames de cuivre distantes de 5 mm, appliquées sur la surface inférieure de l'échantillon (i.e. surface inférieure du deuxième demi-échantillon), soit une conductivité électrique (surfacique) équivalente de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ S/m ; et
- Résistance électrique surfacique de la surface de cœur (du premier demi-échantillon ou du deuxième demi-échantillon) : très supérieure à 10 giga-ohm (non mesurable avec l'équipement employé), mesurés entre deux lames de cuivre distantes de 5 mm appliquées sur la surface de cœur du premier ou du deuxième demi-échantillon, soit une conductivité électrique (surfacique) équivalente inférieure à $1 \cdot 10^{-9}$ S/m.

[0139] Il est important de souligner que l'amplitude des gradients de conductivité électrique formés dans le matériau, tout comme les valeurs de conductivités électriques maximales et minimales peuvent être modulées en contrôlant le profil des températures appliquées, les durées des traitements thermiques, la composition massive en charges électriquement conductrices ainsi que la nature et/ou le facteur de forme desdites charges. Enfin, la notion « d'affinité charges-matrice polymère », bien connue de l'homme du métier, peut également jouer un rôle prépondérant dans l'obtention et le contrôle dudit gradient de propriété électrique que ce soit au niveau des valeurs de la conductivité électrique ou des valeurs de la permittivité diélectrique.

Revendications

1. Câble électrique (1) comprenant un conducteur électrique allongé (2), **caractérisé en ce que** le câble électrique comprend en outre une couche (3) à gradient de propriété électrique entourant le conducteur électrique allongé (2), ladite couche comprenant une surface interne (3a), une surface externe (3b) et une zone (3c) située entre ladite surface interne (3a) et ladite surface externe (3b), ladite zone (3c) ayant :

- une conductivité électrique et/ou une permittivité diélectrique respectivement inférieure à la conductivité électrique et/ou à la permittivité diélectrique de la surface interne (3a), et
- une conductivité électrique et/ou une permittivité diélectrique respectivement inférieure à la conductivité électrique et/ou à la permittivité diélectrique de la surface externe (3b).

2. Câble électrique selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche (3) à gradient de conductivité comprend :

- un premier gradient de propriété électrique dont la conductivité électrique et/ou une permittivité diélectrique diminue de la surface interne (3a) vers ladite zone (3c), et
- un second gradient de propriété électrique dont la conductivité diminue et/ou une permittivité diélectrique de la surface externe (3b) vers ladite zone (3c).

3. Câble électrique selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ladite couche (3) à gradient de conductivité est obtenue à partir d'une composition polymérique comprenant au moins un polymère et des charges électriquement conductrices.

4. Câble électrique selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** les charges électriquement conductrices sont des charges carbonées conductrices.

5. Câble électrique selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** les charges carbonées conductrices sont choisies parmi les noirs de carbone, les fibres de carbone, les graphites, les graphènes, les fullerènes, les nanotubes de carbone, et un de leurs mélanges. 5
6. Câble électrique selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** les nanotubes de carbone sont choisis parmi les nanotubes de carbone à simple paroi, les nanotubes de carbone à double paroi, les nanotubes de carbone multiparois, et un de leurs mélanges. 10
7. Câble électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la conductivité électrique de surface interne (3a) est d'au moins 1.10^{-9} S/m. 15
8. Câble électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la conductivité électrique de la surface externe (3b) est d'au moins 1.10^{-9} S/m. 20
9. Câble électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la conductivité électrique de la zone (3c) est d'au plus 1.10^{-9} S/m. 25
10. Câble électrique selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, **caractérisé en ce que** la composition polymérique de la couche à gradient de propriété électrique comprend au plus 30% en poids de charges électriquement conductrices. 30 35
11. Câble électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche (3) à gradient de propriété électrique est directement en contact physique avec le conducteur électrique (2). 40
12. Câble électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre un écran métallique (4) entourant la couche (3) à gradient de conductivité. 45
13. Câble électrique selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** la couche à gradient de propriété électrique (3) est directement en contact physique avec le conducteur électrique (2) et avec l'écran métallique (4). 50
14. Câble électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche à gradient de propriété électrique (3) est une couche extrudée. 55
15. Câble électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche à gradient de propriété électrique (3) est une monocouche.
16. Procédé de fabrication d'une couche (3) à gradient de propriété électrique, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes suivantes :
- réaliser une couche polymérique obtenue à partir d'une composition polymérique comprenant au moins un polymère et des charges électriquement conductrices, ladite couche polymérique comprenant une première surface (3a), une deuxième surface (3b), et une zone située entre ladite première surface (3a) et ladite deuxième surface (3b),
 - réaliser un premier traitement thermique de ladite couche polymérique en appliquant une première température T1 à la première surface (3a) et une deuxième température T2 à la deuxième surface (3b), de sorte à avoir une conductivité électrique et/ou une permittivité diélectrique dans la zone (3c) respectivement inférieure à la conductivité électrique et/ou une permittivité diélectrique de la première surface (3a),
 - réaliser un deuxième traitement thermique de la couche polymérique en appliquant une troisième température T3 à la première surface (3a) et une quatrième température T4 à la deuxième surface (3b), de sorte à avoir une conductivité électrique et/ou une permittivité diélectrique dans la zone (3c) respectivement inférieure à la conductivité électrique et/ou une permittivité diélectrique de la deuxième surface (3b),
- pour obtenir ladite couche (3) à gradient de propriété électrique.
17. Procédé selon la revendication 16, **caractérisé en ce que** la température T1 est supérieure à la température T2.
18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, **caractérisé en ce que** la température T4 est supérieure à la température T3.
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, **caractérisé en ce que** la température T1 est une température égale ou supérieure à la température de fusion Tf ou de transition vitreuse Tg dudit polymère.
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, **caractérisé en ce que** la température T2 est une température égale ou inférieure à la température de fusion Tf ou de transition vitreuse Tg dudit

polymère.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, **caractérisé en ce que** la température T4 est une température égale ou supérieure à la température de fusion Tf ou de transition vitreuse Tg dudit polymère. 5
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 21, **caractérisé en ce que** la température T3 est une température égale ou inférieure à la température de fusion Tf ou de transition vitreuse Tg dudit polymère. 10
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 22, **caractérisé en ce que** la température T1 est sensiblement égale à la température T4. 15
24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 23, **caractérisé en ce que** la température T2 est sensiblement égale à la température T3. 20
25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 24, **caractérisé en ce que**, lorsque la couche polymérique entoure un conducteur électrique allongé (2), ledit conducteur électrique (2) est utilisé comme source de chaleur pour l'application du premier et/ou du deuxième traitement(s) thermique(s). 25
26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 25, **caractérisé en ce que** les charges électriquement conductrices sont des charges carbonées conductrices. 30

35

40

45

50

55

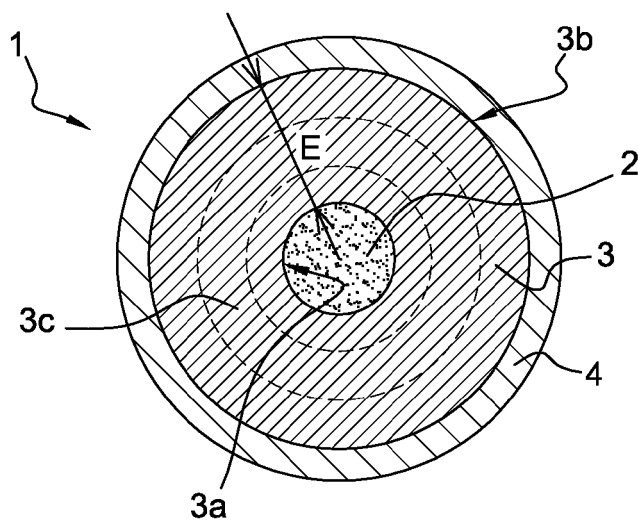


Fig. 1

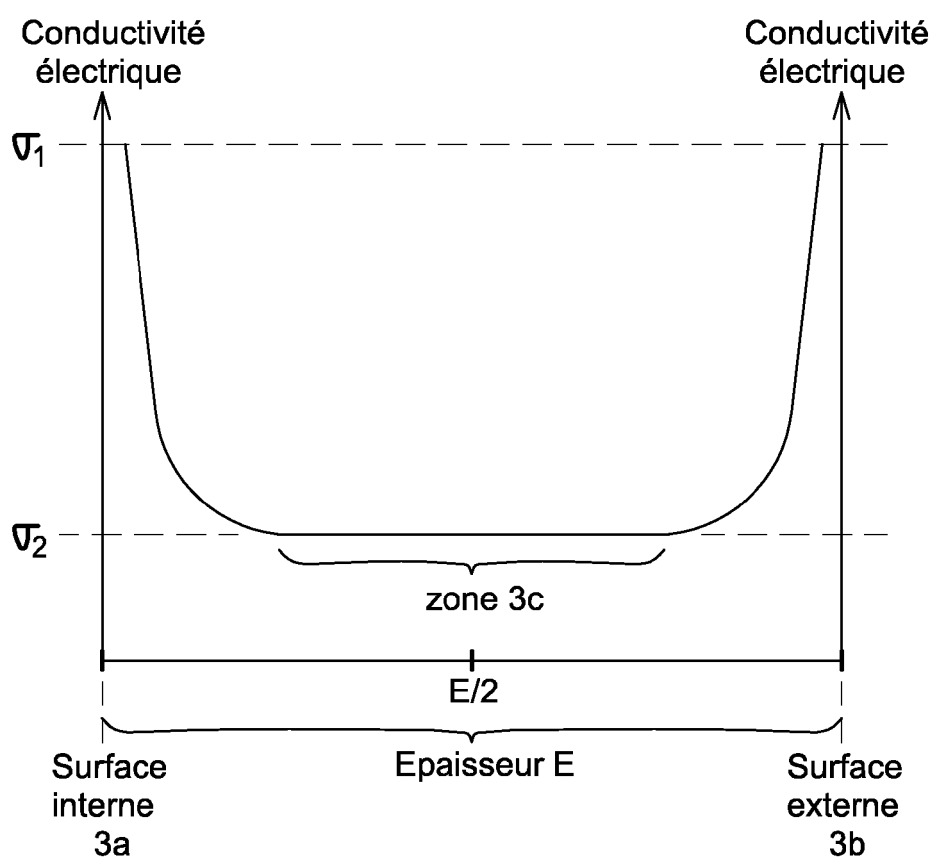


Fig. 2



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 14 16 2256

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	AU 683 076 B2 (ALCATEL CABLE) 30 octobre 1997 (1997-10-30)	1-3,7-9, 11-15	INV. H01B9/02
A	* page 1A, ligne 2 - ligne 6 * * page 3, ligne 6 - ligne 11 * * page 8, ligne 3 - ligne 29 * * figure 2 *	16	H01B13/14
	-----		ADD. H01B7/02
X	US 2 096 840 A (ELISABETH BORMANN) 26 octobre 1937 (1937-10-26)	1,3-6, 10,15	
	* colonne de droite, ligne 26 - ligne 35 *		

A	US 2011/140052 A1 (SOMASIRI NANAYAKKARA L D [US] ET AL) 16 juin 2011 (2011-06-16)	6,10	
	* alinéas [0031], [0035] *		

A	CH 664 231 A5 (BRUGG AG KABELWERKE) 15 février 1988 (1988-02-15)	1,16	
	* colonne 3, ligne 54 - colonne 4, ligne 11; figure 2 *		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			H01B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 27 juin 2014	Examineur Hillmayr, Heinrich
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 14 16 2256

5

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.

27-06-2014

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
AU 683076 B2	30-10-1997	AU 683076 B2	30-10-1997
		CN 1124868 A	19-06-1996
		DE 69402494 D1	15-05-1997
		DE 69402494 T2	17-07-1997
		DK 0645781 T3	05-05-1997
		EP 0645781 A1	29-03-1995
		FR 2710183 A1	24-03-1995
		JP 4040114 B2	30-01-2008
		JP H07169339 A	04-07-1995

US 2096840 A	26-10-1937	AUCUN	

US 2011140052 A1	16-06-2011	CA 2782792 A1	07-07-2011
		CN 102656646 A	05-09-2012
		EP 2513913 A1	24-10-2012
		JP 2013513715 A	22-04-2013
		KR 20120104318 A	20-09-2012
		RU 2012122897 A	27-01-2014
		TW 201131585 A	16-09-2011
		US 2011140052 A1	16-06-2011
		WO 2011081795 A1	07-07-2011

CH 664231 A5	15-02-1988	AUCUN	

EPO FORM P0480

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

- EP 0645781 A [0006]