



(11) EP 2 927 910 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
07.10.2015 Bulletin 2015/41

(51) Int Cl.:
H01B 3/44 (2006.01) **C08K 5/353 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **15305453.1**

(22) Date de dépôt: **27.03.2015**

(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

Etats de validation désignés:
MA

(30) Priorité: 31.03.2014 FR 1400794

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

(72) Inventeurs:

- Koelblin, Christian
01800 Meximieux (FR)
- Meyer, Matthias
23552 Lübeck (DE)

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

(54) DISPOSITIF ÉLECTRIQUE À MOYENNE OU HAUTE TENSION

(57) La présente invention concerne un dispositif électrique (1,20,30) comprenant une couche réticulée (3,4,5,21,22,23,31,32) destinée à entourer ou entourant un élément électriquement conducteur allongé, caractérisé en ce que la couche réticulée est obtenue à partir d'une composition polymère comprenant :

- au moins un polymère d'oléfine (A), et
- un agent de réticulation (B) comprenant une ou plusieurs fonctions oxazoline, le polymère A comprenant une ou plusieurs fonctions réactives apte(s) à réagir avec la fonction oxazoline de l'agent de réticulation B.

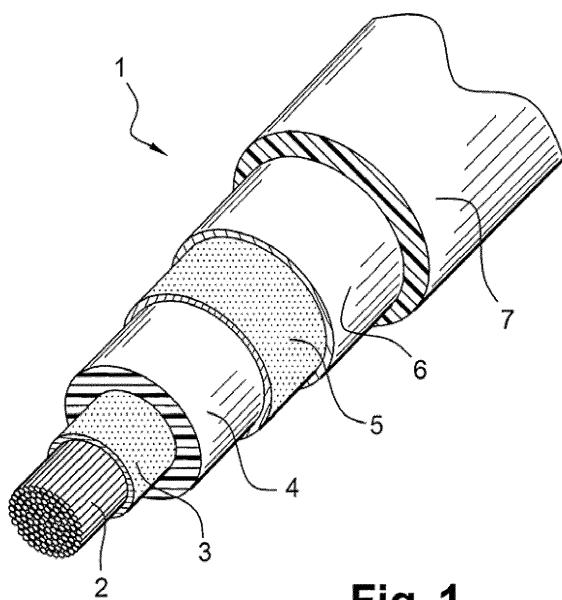


Fig. 1

Description

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

[0002] Les câbles d'énergie comprennent typiquement un conducteur électrique central et au moins une couche électriquement isolante réticulée par des techniques bien connues de l'homme du métier, notamment par voie peroxyde.

[0003] La voie peroxyde tend de plus en plus à être évitée par rapport aux produits de décomposition du peroxyde, présentant des inconvénients lors de la fabrication du câble, voire même une fois le câble en configuration opérationnelle. En effet, lors de la réticulation, les peroxydes se décomposent et forment des sous-produits de réticulation tels que notamment du méthane, de l'acétophénone, de l'alcool cumylique, de l'acétone, du tertiobutanol, de l'alpha-méthyle styrène et/ou de l'eau. La formation d'eau à partir d'alcool cumylique est relativement lente et peut se produire après plusieurs mois, voire quelques années une fois que le câble est en configuration opérationnelle. Le risque de claquage des couches réticulées est ainsi augmenté de façon significative. En outre, si le méthane formé au cours de l'étape de réticulation n'est pas évacué des couches réticulées, des risques liés à l'explosivité du méthane et sa capacité à s'enflammer ne doivent pas être ignorés. Ce gaz peut également occasionner des dégâts une fois le câble mis en service. Même si des solutions existent pour limiter la présence de méthane au sein du câble, telles que par exemple traiter le câble thermiquement afin d'accélérer la diffusion de méthane en dehors du câble, elles deviennent longues et coûteuses lorsque l'épaisseur des couches réticulées est importante.

[0004] A titre d'exemple de procédé de réticulation n'utilisant pas la voie peroxyde, on peut citer le document US-4 826 726 qui décrit un câble électrique résistant à la chaleur comprenant un conducteur électrique allongé entouré par une couche réticulée obtenue à partir d'une composition comprenant un copolymère éthylénique comprenant une fonction oxirane, et un composé polymérique en tant qu'agent de réticulation, du type copolymère d'éthylène et d'anhydride d'acide dicarboxylique insaturé.

[0005] Toutefois, une fois ladite composition réticulée, la couche obtenue ne présente pas des propriétés de résistance à la traction et d'allongement à la rupture optimales, notamment au cours de la vie du câble électrique (cf. vieillissement).

[0006] Le but de la présente invention est de pallier les inconvénients des techniques de l'art antérieur en proposant un dispositif électrique, notamment du type câble électrique ou accessoire pour câble électrique, comprenant une couche réticulée dont la fabrication limite de façon significative la présence de sous-produits de réticulation, comme par exemple le méthane et/ou l'eau, tout en garantissant des propriétés mécaniques (résistance à la traction et allongement à la rupture) optimales au cours de la vie dudit dispositif électrique.

[0007] La présente invention a pour objet un dispositif électrique, notamment du type câble électrique ou accessoire pour câble électrique, comprenant une couche réticulée apte à entourer ou entourant un élément électriquement conducteur allongé, caractérisé en ce que la couche réticulée est obtenue à partir d'une composition polymère comprenant :

- au moins un polymère d'oléfine (A), et
- un agent de réticulation (B) comprenant une ou plusieurs fonctions oxazoline,

le polymère d'oléfine (A) comprenant une ou plusieurs fonctions réactives apte(s) à réagir avec la fonction oxazoline de l'agent de réticulation (B).

[0008] Grâce à l'invention, la couche réticulée permet d'éviter l'utilisation de peroxyde organique, tout en garantissant d'une part un haut niveau de réticulation, et d'autre part de très bonnes propriétés mécaniques du type résistance à la traction et allongement à la rupture selon la norme NF EN 60811-1-1, au cours de la vie du dispositif électrique.

[0009] En outre, la couche réticulée de l'invention présente l'avantage d'être économique, facile à mettre en oeuvre, notamment par extrusion, et facile à fabriquer, puisqu'elle ne nécessite pas de recourir à des procédés contraignants de dégazage.

Polymère d'oléfine (A)

[0010] Le polymère d'oléfine de l'invention comprend une ou plusieurs fonctions réactives apte(s) à réagir avec la fonction oxazoline de l'agent de réticulation B, pour permettre la réticulation du polymère A.

[0011] Ladite fonction réactive va réagir directement sur la fonction oxazoline après ouverture de l'oxazoline lors d'une élévation de température.

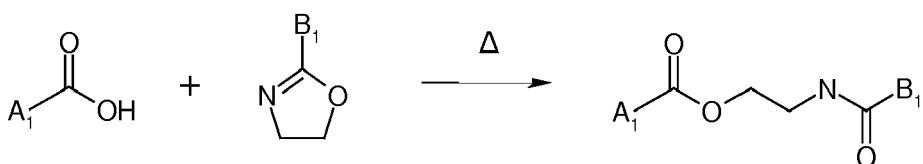
[0012] La fonction réactive du polymère A peut être choisie parmi une fonction carboxyle, un précurseur de la fonction carboxyle tel par exemple un anhydride, une fonction thiol aromatique, et une fonction phénol.

[0013] Ainsi, la réaction chimique entre la fonction réactive du polymère A du type fonction carboxylique et de la fonction oxazoline de l'agent de réticulation B va permettre de former une fonction amide stable, liée de façon covalente

à une fonction ester : la fonction ester provenant de la fonction réactive du polymère A et la fonction amide provenant de l'oxazoline de l'agent de réticulation B. On peut illustrer cette réaction chimique de réticulation comme suit, sous l'action de la chaleur (Δ):

5

10



[0014] A₁ symbolise la structure du polymère A, et B₁ symbolise la structure de l'agent de réticulation B.

[0015] Lors de cette réaction de réticulation, aucun produit toxique n'est donc formé.

[0016] Le polymère A de l'invention peut comprendre au plus 20% en poids de fonction réactive, et de préférence au plus 10% en poids de fonction réactive, par rapport au poids total du polymère A.

[0017] Le polymère A de l'invention peut comprendre au moins 0,2 % en poids de fonction réactive, et de préférence au moins 1% en poids de fonction réactive, par rapport au poids total du polymère A.

[0018] Bien entendu, des mélanges de différents polymères A peuvent être envisagé dans le cadre de l'invention, notamment avec différentes quantités de fonction réactive.

[0019] Le polymère d'oléfine A (i.e. polymère d'oléfine comprenant une ou plusieurs fonctions réactives apte(s) à réagir avec la fonction oxazoline de l'agent de réticulation B) est obtenu à partir de la polymérisation d'au moins un monomère d'oléfine, ledit monomère d'oléfine étant de préférence un monomère d'éthylène. A ce titre, le polymère d'oléfine A est de préférence un polymère d'éthylène comprenant une ou plusieurs fonctions réactives apte(s) à réagir avec la fonction oxazoline de l'agent de réticulation B.

[0020] Le polymère d'oléfine A peut être du type thermoplastique ou élastomère.

[0021] De préférence, le polymère d'oléfine A est du type thermoplastique, afin d'optimiser les propriétés souhaitées, notamment les propriétés électriques. Les polymères thermoplastiques ont classiquement un point de fusion facilement déterminable par calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC pour « Differential Scanning Calorimetry ») selon la norme ASTM D 3418.

[0022] Le polymère d'oléfine A peut avoir un indice de fluidité (IF), connu en anglais sous le sigle MFI pour « Melt Flow Index » ou sous le sigle MFR pour « Melt Flow Rate », compris entre 0,25 et 20 (bornes incluses), de préférence entre 0,5 et 15 (bornes incluses), et de façon encore plus préférée entre 5 et 12 (bornes incluses), exprimé en gramme/10 minutes, selon la norme ASTM D 1238 à 190°C/2,16 kg.

[0023] La température (i.e. 190°C) et le poids (i.e. 2,16 kg) mentionnés selon la norme ASTM D 1238 font respectivement références à la température du fourreau et de la filière de l'appareil de mesure, et à la masse totale du piston avec charge qui appuie sur la matière à mesurer pour la pousser à travers la filière dudit appareil.

[0024] On entend par le terme « polymère » tout type de polymère bien connu de l'homme du métier, tel que par exemple, homopolymère, copolymère, terpolymère, copolymère séquencé,...etc.

[0025] Le polymère d'oléfine A peut être à base d'un homopolymère d'éthylène ou d'un copolymère d'éthylène, choisi parmi les polyéthylènes haute densité (HDPE), les polyéthylènes moyenne densité (MDPE), les polyéthylènes basse densité (LDPE), les polyéthylènes linéaires basse densité (LLDPE), et les polyéthylènes très basse densité (VLDPE).

[0026] Selon une première variante, la fonction réactive du polymère A peut être greffée sur ledit polymère, ou plus particulièrement sur la chaîne macromoléculaire du polymère A qui est du type polymère d'oléfine.

[0027] Le polymère A de l'invention est, selon cette première variante, un polymère dit « greffé ». Ainsi, le polymère A peut être un polymère d'oléfine comprenant lesdites fonctions réactives greffées sur le polymère. En d'autres termes, le polymère selon l'invention peut être un polymère comprenant au moins une fonction réactive greffée sur la chaîne macromoléculaire (i.e. chaîne principale ou « backbone ») dudit polymère. Les extrémités de la chaîne macromoléculaire du polymère peuvent être quant à elles greffées ou non avec ladite fonction réactive.

[0028] A titre d'exemple, on peut citer comme polymère A de la première variante, le polyéthylène greffé anhydride maléique.

[0029] Selon une deuxième variante, le polymère A de l'invention peut être un copolymère d'oléfine et d'un monomère portant la fonction réactive. En d'autres termes, le polymère A peut être un copolymère obtenu à partir de la polymérisation d'au moins deux monomères, l'un étant une oléfine et l'autre étant un monomère comprenant ladite fonction réactive. Ledit monomère comprenant ladite fonction réactive peut être choisi parmi les monomères insaturés d'acide carboxylique, comprenant notamment une double liaison carbone-carbone, tels que par exemple les monomères d'acide acrylique, d'acide méthacrylique, d'acide maléique, d'acide fumarique, d'acide crotonique, d'acide isocrotonique, d'acide tiglique, d'acide vinyle acétique, d'acide 2-penténoïque, d'acide 3-penténoïque, d'acide allyl acétique, d'acide angélique, d'acide citraconique, ou d'acide mésaconique.

[0030] A titre d'exemple, on peut citer les copolymères d'éthylène et d'acide méthacrylique, ou les copolymères d'éthylène et d'acide acrylique.

[0031] Les terpolymères, ou en d'autres termes les copolymères obtenus à partir de trois monomères, peuvent également être envisagés dans le cadre de l'invention. Le polymère A peut être dans ce cas un copolymère obtenu à partir de la polymérisation de trois monomères différents, le premier étant une oléfine, et le second et le troisième étant des monomères comprenant ladite fonction réactive. Lesdits monomères comprenant ladite fonction réactive peuvent être choisis indépendamment parmi les monomères insaturés d'acide carboxylique et leurs dérivés, comprenant notamment une double liaison carbone-carbone, tels que par exemple les monomères d'acide acrylique, d'acide méthacrylique, d'acide maléique, d'acide fumarique, d'acide crotonique, d'acide isocrotonique, d'acide tiglique, d'acide vinyle acétique, d'acide 2-pentènoïque, d'acide 3-pentènoïque, d'acide allyl acétique, d'acide angélique, d'acide citraconique, ou d'acide mésaconique.

[0032] A titre d'exemple, on peut citer les terpolymères d'éthylène, d'acide méthacrylique et d'acide acrylique.

[0033] La température de fusion des polymères A de la présente invention peut être comprise entre 80 et 170°C, de préférence entre 80 et 120 °C, et de préférence entre 90 et 115°C. La température de fusion d'un polymère est classiquement mesurée au pic de fusion dudit polymère par analyse calorimétrique différentielle (DSC) avec une rampe de température de 20°C/min sous atmosphère d'azote.

[0034] Le polymère A de l'invention est un polymère permettant d'être mise en forme par extrusion.

[0035] Le polymère A de l'invention peut être du type homopolymère ou copolymère d'oléfine. De préférence, ledit polymère d'oléfine est un polymère d'oléfine non cyclique.

[0036] Dans la présente invention, on préférera utiliser un polymère d'éthylène (homo- ou copolymère d'éthylène) ou un polymère de propylène (homo- ou copolymère de propylène).

[0037] Selon la première variante de l'invention, décrite ci-avant, on pourra utiliser un homopolymère d'oléfine greffé fonction réactive, ou un copolymère d'oléfine greffé fonction réactive, la fonction réactive pouvant être de préférence une fonction carboxyle.

[0038] Selon la deuxième variante de l'invention, décrite ci-avant, on pourra utiliser un copolymère obtenu à partir d'un monomère d'oléfine et d'un monomère comprenant au moins une fonction réactive.

[0039] La composition polymère de l'invention peut comprendre plus de 50,0 parties en poids de polymère A pour 100 parties en poids de polymère(s) (i.e. matrice polymère) dans la composition polymère ; de préférence au moins 70 parties en poids de polymère A pour 100 parties en poids de polymère(s) dans ladite composition polymère ; de préférence au moins 90 parties en poids de polymère A pour 100 parties en poids de polymère(s) dans ladite composition polymère, et de façon particulièrement préférée uniquement un ou des polymères A.

[0040] Dans la présente invention, le polymère d'oléfine A n'est de préférence pas un polyacrylate. Plus particulièrement, le polymère A ne comprend pas de fonction ester de formule générale $RCOOR'$. En effet, les fonctions esters ne sont pas du tout avantageuses pour les propriétés mécaniques recherchées dans le domaine de la câblerie de l'invention.

[0041] Les polyacrylates sont typiquement obtenus par la polymérisation d'ester acrylique(s), notamment sans la présence de monomère d'oléfine.

[0042] Dans le cas où le polyacrylate est obtenu sans la présence de monomère d'oléfine, le polymère d'oléfine A est bien différent du polyacrylate, puisque le polymère d'oléfine A est obtenu par la polymérisation à partir d'au moins un monomère d'oléfine.

[0043] A titre d'exemples de polyacrylates, on peut citer les copolymères d'acrylate d'alkyle.

[0044] Les polyacrylates ont donc tous des fonctions esters pendantes sur leur chaîne macromoléculaire, ces fonctions n'entrant de préférence pas dans le cadre de l'invention.

[0045] En effet, les polyacrylates décrits ci-dessus ne sont pas du tout avantageux pour les propriétés mécaniques recherchées dans le domaine de la câblerie de l'invention.

[0046] Dans un mode de réalisation particulier, la composition polymère peut comprendre moins de 10 parties en poids de polyacrylate, et de préférence moins de 5 parties en poids de polyacrylate, pour 100 parties en poids de polymère(s) dans la composition. De préférence, la composition polymère ne comprend pas de polyacrylate. Plus particulièrement, le dispositif de l'invention ne comprend pas de polyacrylate.

[0047] Dans la présente invention, le polymère d'oléfine A n'est de préférence pas un polyimide. Plus particulièrement, le polymère A ne comprend pas de fonction imide de formule générale $(RCO)_2NR'$. En effet, les fonctions imides ne sont pas du tout avantageuses pour les propriétés mécaniques recherchées dans le domaine de la câblerie de l'invention.

[0048] Dans un mode de réalisation particulier, la composition polymère peut comprendre moins de 10 parties en poids de polyimide, et de préférence moins de 5 parties en poids de polyimide, pour 100 parties en poids de polymère(s) dans la composition. De préférence, la composition polymère ne comprend pas de polyimide. Plus particulièrement, le dispositif de l'invention ne comprend pas de polyimide.

[0049] Par ailleurs, la composition polymère peut comprendre moins de 10 parties en poids de polymère fluoré, et de préférence moins de 5 parties en poids de polymère fluoré, pour 100 parties en poids de polymère(s) dans la composition. De préférence, la composition polymère ne comprend pas de polymère fluoré. Plus particulièrement, le dispositif de

l'invention ne comprend pas de polymère fluoré.

[0050] Dans la présente invention, lorsque l'on parle de « 100 parties en poids de polymère(s) », on entend préférentiellement le ou les polymères différents de l'agent de réticulation B dans la composition polymère (lorsque l'agent de réticulation B est sous forme de polymère).

[0051] De façon particulièrement avantageuse, le ou les polymères constitutifs de la composition polymère (i.e. la matrice polymère) sont uniquement un ou des polymère(s) à base d'oléfine.

[0052] La composition polymère de l'invention peut comprendre au moins 40,0 % en poids de polymère(s), et de préférence au moins 50,0 % en poids de polymère(s), par rapport au poids total de la composition polymère, formant ainsi la matrice polymère de l'invention. De préférence, la composition polymère de l'invention peut comprendre au plus 99,8 % en poids de polymère(s), et de préférence au plus 96,0 % en poids de polymère(s), par rapport au poids total de la composition polymère.

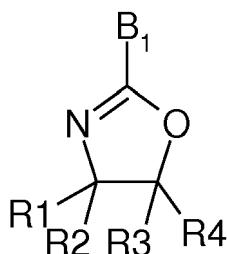
[0053] Dans la présente invention, la matrice polymère n'inclut notamment pas l'agent de réticulation B lorsqu'il est sous forme d'un polymère.

15 Agent de réticulation (B)

[0054] L'agent de réticulation B de l'invention comprend au moins deux fonctions réactives destinées à réagir avec la ou les fonctions réactives du polymère d'oléfine A. Au moins une de ces deux fonctions réactives est une fonction oxazoline. De préférence, l'agent de réticulation B peut comprendre au moins deux fonctions oxazoline.

[0055] L'agent de réticulation B de l'invention peut être un composé polymérique ou un composé non polymérique. De préférence, l'agent de réticulation est différent du polymère A.

[0056] La fonction oxazoline est une fonction dont la formule générale (I) est la suivante :



[0057] B₁ symbolise la structure de l'agent de réticulation B qui porte au moins une de cette fonction oxazoline.

[0058] B₁ peut donc être la chaîne macromoléculaire d'un polymère ou un composé non polymérique du type aliphatic ou aromatique.

[0059] La fonction oxazoline peut être rattachée de façon covalente à B₁ par une unité carbone, une unité éther, une unité ester, une unité uréthane, un hétéroatome du type azote, phosphore ou soufre.

[0060] R1, R2, R3 et R4 peuvent être choisis, indépendamment les uns des autres, parmi un atome d'hydrogène et un groupe alkyle. De préférence, R1, R2, R3 et R4 sont des hydrogènes.

[0061] Lorsque l'agent de réticulation de l'invention est du type « non polymérique », il n'est pas issu de l'enchaînement covalent d'un grand nombre de motifs monomères identiques ou différents, et de préférence il n'est pas issu de l'enchaînement covalent d'au moins deux motifs monomères identiques ou différents.

[0062] Dans un premier mode de réalisation dans lequel l'agent de réticulation est un composé polymérique, l'agent de réticulation est un copolymère fonctionnalisé avec des fonctions oxazoline. A titre d'exemple, on peut citer le copolymère commercialisé par la société Nippon Sokubai, sous la référence Eprocos.

[0063] Dans un deuxième mode de réalisation dans lequel l'agent de réticulation est un composé non polymérique, l'agent de réticulation comprend au moins deux fonctions oxazoline.

[0064] On peut citer comme composé non polymérique comprenant deux fonctions oxazoline, les bis-oxazoline, tels que par exemple le 2,2'-(1,3-phenylene)bis(2-oxazoline) (1,3-PBO), le 2,2'-(1,4-phenylene)bis(2-oxazoline) (1,4-PBO) ou le 2,2'-(2,6-pyridylene)bis(2-oxazoline) (pybox).

[0065] Lorsque l'agent de réticulation non polymérique comprend plus de deux fonctions oxazoline, on peut citer par exemple des composés comprenant trois fonctions oxazoline, tel que le 2,2',2''-(1,3,5-phenylene)-tris-2-oxazoline ou le 2,2',2''-(1,2,4-phenylene)-tris-5-methyl-2-oxazoline.

[0066] La fonction oxazoline de l'agent de réticulation (B) est apte à réagir avec la fonction réactive du polymère pour permettre la réticulation du polymère d'oléfine (A).

[0067] L'agent de réticulation est de préférence sous forme de poudre afin de faciliter son dosage lors de sa mise en œuvre par extrusion.

[0068] Classiquement, la cinétique de réticulation relative à l'agent de réticulation, et plus particulièrement l'ouverture du cycle oxazoline, est fonction de la température du milieu réactionnel. A titre d'exemple, la réticulation peut s'effectuer à des températures d'au moins 70°C, de préférence comprises entre 70 et 120°C, et de préférence comprise entre 80 et 100°C, ces températures étant notamment bien adaptées pour la mise en oeuvre de la composition polymère de l'invention par extrusion.

[0069] Une température inférieure à 70°C peut être utilisée, mais la réticulation sera relativement lente.

[0070] Une température supérieure à 200°C à une pression supérieure à la pression atmosphérique, pendant quelques minutes, pourra en outre également être utilisée pour la réticulation de la composition polymère de l'invention, comme par exemple une température comprise entre 250 et 350°C, notamment à une pression de 10 bar. Ces conditions sont celles typiques des conditions de réticulation à l'aide d'une ligne continue de vulcanisation (« CV line »), notamment une ligne vapeur ou azote, pour la production de câble.

[0071] De préférence, l'agent de réticulation B a une température de fusion supérieure à la température de fusion du polymère A. La température de fusion de l'agent de réticulation B est classiquement mesurée au pic de fusion dudit agent de réticulation par analyse calorimétrique différentielle (DSC) avec une rampe de température de 10°C/min sous atmosphère d'azote.

[0072] A titre d'exemple, la température de fusion :

- du 2,2'-(1,3-phenylene)bis(2-oxazoline) (1,3-PBO) est d'environ 148°C ;
- du 2,2'-(1,4-phenylene)bis(2-oxazoline)(1,4-PBO) est d'environ 242°C ; et
- du 2,2'-(2,6-pyridylene)bis(2-oxazoline) (pybox) est d'environ 157°C.

[0073] La composition polymère conforme à l'invention peut comprendre une quantité suffisante d'agent de réticulation B pour pouvoir réaliser la réticulation du polymère A.

[0074] La composition polymère conforme à l'invention peut comprendre au plus 20,0 parties en poids d'agent de réticulation B pour 100 parties en poids de polymère(s) dans la composition, et de préférence au plus 15,0 parties en poids d'agent de réticulation B pour 100 parties en poids de polymère(s) dans la composition.

[0075] La composition polymère conforme à l'invention peut comprendre au moins 0,1 parties en poids d'agent de réticulation B pour 100 parties en poids de polymère(s) dans la composition, et de préférence au moins 5 parties en poids d'agent de réticulation B pour 100 parties en poids de polymère(s) dans la composition.

[0076] Dans la présente invention, lorsque l'on parle de « 100 parties en poids de polymère(s) », on entend préférentiellement le ou les polymères différents de l'agent de réticulation B (lorsque l'agent de réticulation B est sous forme de polymère).

[0077] La composition polymère de l'invention peut comprendre au plus 20 % en poids d'agent de réticulation B, par rapport au poids total de la composition polymère.

[0078] La composition polymère de l'invention peut comprendre au moins 0,1% en poids d'agent de réticulation B, par rapport au poids total de la composition polymère.

Composition polymère chargée

[0079] La composition polymère de l'invention peut en outre comprendre une ou plusieurs charges.

[0080] La charge de l'invention peut être une charge minérale ou organique. Elle peut être choisie parmi une charge ignifugeante et une charge inerte (ou charge non combustible).

[0081] A titre d'exemple, la charge ignifugeante peut être une charge hydratée, choisie notamment parmi les hydroxydes métalliques tels que par exemple le dihydroxyde de magnésium (MDH) ou le trihydroxyde d'aluminium (ATH). Ces charges ignifugeantes agissent principalement par voie physique en se décomposant de manière endothermique (e.g. libération d'eau), ce qui a pour conséquence d'abaisser la température de la couche réticulée et de limiter la propagation des flammes le long du dispositif électrique. On parle notamment de propriétés de retard à la flamme, bien connues sous l'anglicisme « *flame retardant* ».

[0082] La charge inerte peut être, quant à elle, de la craie, du talc, de l'argile (e.g. le kaolin), du noir de carbone, ou des nanotubes de carbone.

[0083] La charge peut également être une charge électriquement conductrice choisie notamment parmi les charges carbonées. A titre d'exemple on peut citer comme charge électriquement conductrice les noirs de carbones, les graphènes, les nanotubes de carbones.

[0084] Selon une première variante, la charge électriquement conductrice pourra être préférée pour obtenir une couche réticulée dite « semi-conductrice », et pourra être introduite dans la composition polymère en une quantité suffisante pour rendre la composition semi-conductrice, cette quantité variant selon le type de charge électriquement conductrice sélectionnées. A titre d'exemple, la quantité appropriée de charge électriquement conductrice peut être comprise entre 8 et 40% en poids dans la composition polymère, pour du noir de carbone ; et peut être de 0,1 à 5% en poids dans la

composition polymère, pour des nanotubes de carbones.

[0085] Selon une seconde variante, la charge électriquement conductrice pourra être préférée pour obtenir une couche réticulée dite « électriquement isolante », et pourra être utilisée en faible quantité pour améliorer les propriétés diélectriques d'une couche électriquement isolante, sans qu'elle ne devienne semi-conductrice.

[0086] La composition polymère peut comprendre au moins 1% en poids de charge(s), de préférence au moins 10% en poids de charge(s), et de préférence au plus 50% en poids de charge(s), par rapport au poids total de la composition polymère.

[0087] Selon une autre caractéristique de l'invention, et afin de garantir un dispositif électrique dit HFFR pour l'anglicisme « *Halogen-Free Flame Retardant* », le dispositif électrique, ou en d'autres termes les éléments qui composent ledit dispositif électrique, ne comprend/comprendent de préférence pas de composés halogénés. On parle plus généralement d'un dispositif dit sans halogène ou « *halogen-free* ». Ces composés halogénés peuvent être de toutes natures, tels que par exemple des polymères fluorés ou des polymères chlorés comme le polychlorure de vinyle (PVC), des plastifiants halogénés, des charges minérales halogénées, ...etc.

15 Additifs

[0088] La composition peut typiquement comprendre en outre des additifs en une quantité de 0,1 à 20 % en poids dans la composition polymère.

[0089] Les additifs sont bien connus de l'homme du métier et peuvent être par exemple choisis parmi :

- des agents de protection, tels que des antioxydants, des anti-UV, des anti-cuivre, des agents anti-arborescences d'eau,
- des agents de mise en oeuvre, tels que des plastifiants, des lubrifiants, des huiles,
- des agents compatibilisants,
- des agents de couplage,
- des retardateurs de grillage,
- des pigments
- des catalyseurs de réticulation,
- des agents modifiant la vitesse de réticulation ;
- et un de leurs mélanges.

[0090] Plus particulièrement, les antioxydants permettent de protéger la composition des contraintes thermiques engendrées lors des étapes de fabrication du dispositif ou de fonctionnement du dispositif.

[0091] Les antioxydants sont choisis de préférence parmi :

- les antioxydants phénoliques à encombrement stérique tels que le tetrakis(méthylène(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamate) méthane, le octadecyl 3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényle)propionate, le 2,2'-thiodiéthylène bis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényle) propionate], le 2,2'-Thiobis(6-t-butyle-4-méthylephénol), le 2,2'-méthylène-bis(6-t-butyle-4-méthylphénol), le 1,2-Bis(3,5-di-t-butyle-4-hydroxyhydrocinnamoyl) hydrazine, et le 2,2'-oxamido-bis[éthyl 3(3,5-di-t-butyle-4-hydroxyphényle) propionate] ;
- les thioéthers tels que le 4,6-bis(octylthiométhyle)-o-crésol, le bis[2-méthyle-4-(3-n-alkyle (C12 ou C14)thiopropionyloxy)-5-t-butylphényle]sulfide et le thiobis-[2-t-butyl-5-méthyle-4,1-phénylène] bis [3-(dodecylthio)propionate] ;
- les antioxydants à base de soufre tels que le Dioctadecyl-3,3'-thiodipropionate ou le Didodecyl-3,3'-thiodipropionate ;
- les antioxydants à base de phosphore tels que les phosphites ou phosphonates comme par exemple le Tris(2,4-di-t-butyl-phényle)phosphite ou le Bis(2,4-di-t-butylphényle) pentaerythritol diphosphite ; et
- les antioxydants de type amine tels que les phénylènes diamines (IPPD, 6PPD...), les diphenylamine styrénés, les diphenylamine mercapto benzimidazoles et le 2,2,4-triméthyl-1,2 dihydroquinoline polymérisé (TMQ), ce dernier type d'antioxydant étant particulièrement préféré dans la composition de l'invention.

50 **[0092]** Les TMQ peuvent avoir différents grades, à savoir :

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

[0093] Les antioxydants de type TMQ sont de préférence utilisés lorsque la composition polymère comprend des charges électriquement conductrices.

[0094] Le type de stabilisant et son taux dans la composition de l'invention sont classiquement choisis en fonction de la température maximale subie par les polymères pendant la production du mélange et pendant leur mise en oeuvre, notamment par extrusion, ainsi que selon la durée maximale d'exposition à cette température.

[0095] Les catalyseurs de réticulation ont pour but d'aider à la réticulation. Le catalyseur de réticulation peut être choisi parmi les acides de Lewis ; les acides de Brönsted ; et les catalyseurs à base d'étain comme par exemple le dilaurate de dibutylétain (DBTL).

[0096] Les agents modifiant la vitesse de réticulation peuvent réagir avec la fonction oxazoline pour former une fonction oxazoline modifiée. Ils peuvent être des molécules polyfonctionnelles comprenant au moins trois fonctions choisies indépendamment parmi les fonctions carboxyliques, phénoliques et thiol aromatiques.

La couche réticulée et le dispositif électrique

[0097] Dans la présente invention, la couche réticulée peut être facilement caractérisée par la détermination de son taux de gel selon la norme ASTM D2765-01.

[0098] Plus particulièrement, ladite couche réticulée peut avoir avantageusement un taux de gel, selon la norme ASTM D2765-01 (extraction au xylène), d'au moins 50%, de préférence d'au moins 70%, de préférence d'au moins 80%, et de façon particulièrement préférée d'au moins 90%.

[0099] La couche réticulée de l'invention peut être choisi parmi une couche électriquement isolante, une couche semi-conductrice, un élément de bourrage et une gaine de protection. Le dispositif de l'invention peut bien entendu comprendre des combinaisons d'au moins deux de ces quatre types de couche réticulée. La couche réticulée de l'invention peut être la couche la plus à l'extérieur du dispositif électrique.

[0100] Dans la présente invention, on entend par « couche électriquement isolante » une couche dont la conductivité électrique peut être d'au plus 1.10^{-9} S/m (siemens par mètre) (à 25°C).

[0101] Lorsque la couche réticulée de l'invention est une couche électriquement isolante, la composition polymère de l'invention peut comprendre au moins 70 % en poids de polymère A, par rapport au poids total de la composition polymère, formant ainsi la matrice polymère de l'invention.

[0102] Dans la présente invention, on entend par « couche semi-conductrice » une couche dont la conductivité électrique 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 (à 25°C).

[0103] Lorsque la couche réticulée de l'invention est une couche semi-conductrice, la composition polymère de l'invention peut comprendre une charge électriquement conductrice en une quantité suffisante pour rendre la couche réticulée de l'invention semi-conductrice.

[0104] La couche réticulée de l'invention peut être une couche extrudée ou une couche moulée, par des procédés bien connus de l'homme du métier.

[0105] Le dispositif électrique de l'invention peut être un câble électrique ou un accessoire pour câble électrique.

[0106] Selon un premier mode de réalisation, le dispositif selon l'invention est un câble électrique comprenant ladite couche réticulée entourant ledit élément électriquement conducteur allongé.

[0107] Lorsque le dispositif électrique est un câble électrique, la couche réticulée est de préférence une couche extrudée par des techniques bien connues de l'homme du métier.

[0108] La couche réticulée de l'invention peut entourer l'élément électriquement conducteur allongé selon plusieurs variantes.

[0109] Selon une première variante, la couche réticulée peut être directement en contact physique avec l'élément électriquement conducteur allongé. On parle dans cette première variante de câble basse tension.

[0110] Selon une deuxième variante, la couche réticulée peut être au moins l'une des couches d'un système isolant comprenant :

- une première couche semi-conductrice entourant l'élément électriquement conducteur,
- une couche électriquement isolante entourant la première couche semi-conductrice, et
- une deuxième couche semi-conductrice entourant la couche électriquement isolante.

[0111] On parle dans cette deuxième variante de câble moyenne ou haute tension.

[0112] Selon un deuxième mode de réalisation, le dispositif selon l'invention est un accessoire pour câble électrique, ledit accessoire comprenant ladite couche réticulée.

[0113] Ledit accessoire est destiné à entourer ou entourent l'élément électriquement conducteur allongé d'un câble électrique. Plus particulièrement, ledit accessoire est destiné à entourer ou entourent un câble électrique, et de préférence il est destiné à entourer ou entourent au moins une extrémité d'un câble électrique. L'accessoire peut être notamment

une jonction ou une terminaison pour câble électrique.

[0114] L'accessoire peut être typiquement un corps longitudinal creux, tel que par exemple une jonction ou une terminaison pour câble électrique, dans lequel au moins une partie d'un câble électrique est destinée à être positionnée.

[0115] L'accessoire comporte au moins un élément semi-conducteur et au moins un élément électriquement isolant, ces éléments étant destinés à entourer une extrémité d'un câble électrique. L'élément semi-conducteur est bien connu pour contrôler la géométrie du champ électrique, lorsque le câble électrique, associé audit accessoire, est sous tension.

[0116] La couche réticulée de l'invention peut être ledit élément semi-conducteur et/ou ledit élément électriquement isolant de l'accessoire.

[0117] Lorsque l'accessoire est une jonction, cette dernière permet de connecter ensemble deux câbles électriques, la jonction étant destinée à entourer ou entourant alors au moins en partie ces deux câbles électriques. Plus particulièrement, l'extrémité de chaque câble électrique destiné à être connecté est positionnée à l'intérieur de ladite jonction.

[0118] Lorsque le dispositif de l'invention est une terminaison pour câble électrique, la terminaison est destinée à entourer ou entourent au moins en partie un câble électrique. Plus particulièrement, l'extrémité du câble électrique destiné à être connecté est positionnée à l'intérieur de ladite terminaison.

[0119] Lorsque le dispositif électrique est un accessoire pour câble électrique, la couche réticulée est de préférence une couche moulée par des techniques bien connues de l'homme du métier.

[0120] Dans la présente invention, l'élément électriquement conducteur allongé du câble électrique peut être un fils métallique ou une pluralité de fils métalliques, torsadé(s) ou non, notamment en cuivre et/ou en aluminium, ou un de leurs alliages.

[0121] Un autre objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'un câble électrique selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- i. extruder la composition polymère autour d'un élément électriquement conducteur allongé, pour obtenir une couche extrudée, et
- ii. réticuler la couche extrudée de l'étape i.

[0122] L'étape i peut être réalisée par des techniques bien connues de l'homme du métier, à l'aide d'une extrudeuse.

[0123] Lors de l'étape i, la composition en sortie d'extrudeuse est dite « non réticulée », la température ainsi que le temps de mise en oeuvre au sein de l'extrudeuse étant optimisés en conséquent.

[0124] On entend par « non réticulée » une couche dont le taux de gel selon la norme ASTM D2765-01 (extraction au xylène) est d'au plus 20%, de préférence d'au plus 10%, de préférence d'au plus 5%, et de façon particulièrement préférée de 0%.

[0125] En sortie d'extrudeuse, on obtient donc une couche extrudée autour dudit élément électriquement conducteur, pouvant être ou non, directement en contact physique avec ledit élément électriquement conducteur.

[0126] Préalablement à l'étape i, les composés constitutifs de la composition polymère de l'invention peuvent être mélangés, notamment avec le polymère A à l'état fondu, afin d'obtenir un mélange homogène. La température au sein du mélangeur peut être suffisante pour obtenir un polymère A à l'état fondu, mais est limitée pour éviter l'ouverture de la fonction oxazoline de l'agent de réticulation B, et donc la réticulation du polymère A. Puis, le mélange homogène est granulé, par des techniques bien connues de l'homme du métier. Ces granulés peuvent ensuite alimenter une extrudeuse pour réaliser l'étape i.

[0127] Lors de l'étape i d'extrusion et/ou de l'étape préalable de mélange, la température de mise en oeuvre au sein de l'extrudeuse et/ou du mélangeur peut être classiquement supérieure ou égale à la température de fusion de l'agent de réticulation B, sachant notamment que la température de fusion du polymère A est de préférence inférieure à la température de fusion de l'agent de réticulation B.

[0128] De ce fait, l'agent de réticulation B peut être mélangé de façon particulièrement homogène au polymère A.

[0129] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, lors de l'étape i d'extrusion et/ou de l'étape préalable de mélange, la température de mise en oeuvre au sein de l'extrudeuse et/ou du mélangeur peut être avantageusement :

- égale à celle de la température de fusion de l'agent de réticulation B, ou bien
- au plus égale à la température de fusion de l'agent de réticulation B additionnée de 10°C, et de préférence au plus égale à la température de fusion de l'agent de réticulation B additionnée de 5°C,

sachant notamment que la température de fusion du polymère A est de préférence inférieure à la température de fusion de l'agent de réticulation B.

[0130] De ce fait, l'agent de réticulation B peut être mélangé de façon homogène au polymère A, tout en limitant significativement, voire évitant, toute réaction de l'agent de réticulation B avec le polymère A.

[0131] A titre d'exemple, on peut citer le 1,3-PBO qui a une température de fusion d'environ 148°C. De ce fait, la température maximale d'extrusion et/ou de mélange est de préférence d'au plus 158°C.

[0132] L'étape ii peut être réalisée par voie thermique, par exemple à l'aide d'une ligne continue de vulcanisation (« CV line »), d'un tube vapeur, d'un bain de sel fondu, d'un four ou d'une chambre thermique, ces techniques étant bien connues de l'homme du métier.

5 [0133] L'étape ii permet ainsi d'obtenir une couche réticulée, ayant notamment un taux de gel, selon la norme ASTM D2765-01, d'au moins 40%, de préférence d'au moins 50%, de préférence d'au moins 60%, et de façon particulièrement préférée d'au moins 70%.

10 [0134] En sortie d'extrudeuse, la composition extrudée sous forme de couche autour de l'élément électriquement conducteur peut ensuite être soumise à une température suffisante et pendant un temps suffisant, pour pouvoir obtenir la réticulation souhaitée, par la réaction des fonctions réactives du polymère A avec les fonctions oxazoline ouvertes. On obtient alors une couche extrudée et réticulée.

15 [0135] Un autre objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'un accessoire pour câble électrique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- i. mouler la composition polymère destinée à entourer un élément électriquement conducteur allongé, pour obtenir une couche moulée, et
- ii. réticuler la couche moulée de l'étape i.

[0136] L'étape i peut être réalisée par des techniques bien connues de l'homme du métier, notamment par moulage ou extrusion-moulage.

20 [0137] Préalablement à l'étape i, les composés constitutifs de la composition polymère de l'invention peuvent être mélangés, comme décrit ci-avant pour la fabrication d'un câble.

[0138] L'étape ii peut être réalisée par voie thermique, par exemple à l'aide d'un moule chauffant, qui peut être le moule utilisé dans l'étape i.

25 [0139] L'étape ii permet ainsi d'obtenir une couche réticulée, ayant notamment un taux de gel, selon la norme ASTM D2765-01, d'au moins 40%, de préférence d'au moins 50%, de préférence d'au moins 60%, et de façon particulièrement préférée d'au moins 70%.

[0140] Dans le moule, la composition de l'étape i peut ensuite être soumise à une température suffisante et pendant un temps suffisant, pour pouvoir obtenir la réticulation souhaitée, par la réaction des fonctions réactives du polymère A avec les fonctions oxazoline ouvertes. On obtient alors une couche moulée et réticulée.

30 [0141] Dans la présente invention, la température de réticulation et le temps de réticulation de la couche extrudée et/ou moulée mis en oeuvre sont notamment fonctions de l'épaisseur de la couche, du nombre de couches, de la présence ou non d'un catalyseur de réticulation ..etc.

[0142] L'homme du métier pourra facilement déterminer ces paramètres en suivant l'évolution de la réticulation grâce à la détermination du taux de gel selon la norme ASTM D2765-01 pour obtenir une couche réticulée.

35 [0143] Lorsqu'une extrudeuse est utilisée, le profil de température de l'extrudeuse et la vitesse d'extrusion sont des paramètres sur lesquels l'homme du métier pourra également jouer pour garantir l'obtention des propriétés souhaitées.

[0144] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lumière de la description d'exemples non limitatifs d'un câble électrique selon l'invention et d'accessoire pour câble électrique selon l'invention, faits en référence aux figures.

40 [0145] La figure 1 représente une vue schématique en coupe transversale d'un câble électrique selon un mode de réalisation préféré conforme à l'invention.

[0146] La figure 2 représente une vue schématique d'un dispositif électrique selon l'invention, comprenant une jonction en coupe longitudinale, cette jonction entourant l'extrémité de deux câbles électriques.

45 [0147] La figure 3 représente une vue schématique d'un dispositif électrique selon une première variante de l'invention, comprenant une terminaison en coupe longitudinale, cette terminaison entourant l'extrémité d'un unique câble électrique.

[0148] 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.

50 [0149] Le câble d'énergie 1 à moyenne ou haute tension, illustré dans la figure 1, comprend un élément conducteur 2 central allongé, notamment en cuivre ou en aluminium. Le câble d'énergie 1 comprend en outre plusieurs couches disposées successivement et coaxialement autour de cet élément conducteur 2, à savoir : une première couche 3 semi-conductrice dite « couche semi-conductrice interne », une couche 4 électriquement isolante, une deuxième couche 5 semi-conductrice dite « couche semi-conductrice externe », un écran métallique 6 de mise à la terre et/ou de protection, et une gaine extérieure de protection 7.

55 [0150] La couche 4 électriquement isolante est une couche extrudée et réticulée, obtenue à partir de la composition polymère selon l'invention.

[0151] Les couches semi-conductrices sont également des couches extrudées et réticulées, pouvant être obtenues à partir de la composition polymère selon l'invention.

[0152] La présence de l'écran métallique 6 et de la gaine extérieure de protection 7 est préférentielle, mais non

essentielle, cette structure de câble étant en tant que telle bien connue de l'homme du métier.

[0153] La figure 2 représente un dispositif 101 comprenant une jonction 20 entourant en partie deux câbles électriques 10a et 10b.

[0154] Plus particulièrement, les câbles électriques 10a et 10b comprennent respectivement une extrémité 10'a et 10'b, destinées à être entourées par la jonction 20.

[0155] Le corps de la jonction 20 comporte un premier élément semi-conducteur 21 et un second élément semi-conducteur 22, séparés par un élément électriquement isolant 23, lesdits éléments semi-conducteur 21, 22 et ledit élément électriquement isolant 23 entourent les extrémités 10'a et 10'b respectivement des câbles électriques 10a et 10b.

[0156] Cette jonction 20 permet de connecter électriquement le premier câble 10a au second câble 10b, notamment grâce à un connecteur électrique 24 disposé au centre de la jonction 20.

[0157] Au moins un des éléments choisis parmi le premier élément semi-conducteur 21, le second élément semi-conducteur 22 et ledit élément électriquement isolant 23, peut être une couche réticulée telle que décrite dans l'invention.

[0158] Le premier câble électrique 10a comprend un conducteur électrique 2a entouré par une première couche semi-conductrice 3a, une couche électriquement isolante 4a entourant la première couche semi-conductrice 3a, et une seconde couche semi-conductrice 5a entourant la couche électriquement isolante 4a.

[0159] Le second câble électrique 10b comprend un conducteur électrique 2b entouré par au moins une première couche semi-conductrice 3b, une couche électriquement isolante 4b entourant la première couche semi-conductrice 3b, et une seconde couche semi-conductrice 5b entourant la couche électriquement isolante 4b.

[0160] Ces câbles électriques 10a et 10b peuvent être ceux décrits dans la présente invention.

[0161] A ladite extrémité 10'a, 10'b de chaque câble électrique 10a, 10b, la seconde couche semi-conductrice 5a, 5b est au moins partiellement dénudée afin que la couche électriquement isolante 4a, 4b soit au moins partiellement positionnée à l'intérieur de la jonction 20, sans être recouverte de la seconde couche semi-conductrice 5a, 5b du câble.

[0162] A l'intérieur de la jonction 20, les couches électriquement isolantes 4a, 4b sont directement en contact physique avec l'élément électriquement isolant 23 et le premier élément semi-conducteur 21 de la jonction 20. Les deuxièmes couches semi-conductrices 5a, 5b sont directement en contact physique avec le second élément semi-conducteur 22 de la jonction 20.

[0163] La figure 3 représente un dispositif 102 comprenant une terminaison 30 entourant un unique câble électrique 10c.

[0164] Plus particulièrement, le câble électrique 10c comprend une extrémité 10'c, destinée à être entourée par la terminaison 30.

[0165] Le corps de la terminaison 30 comporte un élément semi-conducteur 31 et un élément électriquement isolant 32, ledit élément semi-conducteur 31 et ledit élément électriquement isolant 32 entourent l'extrémité 10'c du câble électrique 10c.

[0166] Au moins un des éléments choisi parmi l'élément semi-conducteur 31 et l'élément électriquement isolant 32 peut être une couche réticulée telle que décrite dans l'invention.

[0167] Le câble électrique 10c comprend un conducteur électrique 2c entouré par une première couche semi-conductrice 3c, une couche électriquement isolante 4c entourant la première couche semi-conductrice 3c, et une seconde couche semi-conductrice 5c entourant la couche électriquement isolante 4c.

[0168] Ce câble électrique 10c peut être celui décrit dans la présente invention.

[0169] A ladite extrémité 10'c du câble électrique 10c, la seconde couche semi-conductrice 5c est au moins partiellement dénudée afin que la couche électriquement isolante 4c soit au moins partiellement positionnée à l'intérieur de la terminaison 30, sans être recouverte de la seconde couche semi-conductrice 5c du câble.

[0170] A l'intérieur de la terminaison 30, la couche électriquement isolante 4c, est directement en contact physique avec l'élément électriquement isolant 32 de la terminaison 30. La deuxième couche semi-conductrice 5c est directement en contact physique avec l'élément semi-conducteur 31 de la jonction 30.

Exemples de compositions polymères selon l'invention, pour obtenir une couche réticulée électriquement isolante

[0171]

- 50 70-99,8 % en poids de polymère A,
- 0,2-20 % en poids d'agent de réticulation B,
- 0-4 % en poids d'un catalyseur de réticulation,
- 0-5 % en poids d'un antioxydant,
- 0-20 % en poids d'une huile,
- 55 0-5 % en poids d'un agent anti-arborescence d'eau, et
- 0-5 % en poids d'agent modifiant la vitesse de réticulation.

Exemples de compositions polymères selon l'invention, pour obtenir une couche réticulée semi-conductrice**[0172]**

- 5 55-98 % en poids de polymère A,
 0,2-20 % en poids d'agent de réticulation B,
 0-4 % en poids d'un catalyseur de réticulation,
 8-40 % en poids d'une charge électriquement conductrice du type noir de carbone, avec 0-5% en poids de nanotubes
 de carbones,
 10 0-5 % en poids d'un antioxydant,
 0-20% en poids d'une huile, et
 0-5% en poids d'agent modifiant la vitesse de réticulation.

Caractérisation des propriétés mécaniques de compositions électriquement isolantes non chargées

- 15 **[0173]** Le tableau 1 ci-dessous rassemble des compositions polymères non chargées, dont les quantités des composés sont exprimées en pourcentages (%) en poids dans la composition polymère.
[0174] La matrice polymère dans ces compositions polymères comprend un unique polymère d'oléfine A (A1, A2, A3 ou A4).
 20 **[0175]** Les compositions C1 à C6 sont conformes à l'invention, tandis que la composition Ref1 correspond à une composition de référence.

Tableau 1

Compositions	Polymère A1 (% en poids)	Polymère A2 (% en poids)	Polymère A3 (% en poids)	Polymère A4 (% en poids)	Agent B (% en poids)	Catalyseur (% en poids)
Ref1	100	0	0	0	0	0
C1	94,0	0	0	0	6,0	0
C2	90,0	0	0	0	10,0	0
C3	93,0	0	0	0	6,0	1,0
C4	0	94,0	0	0	6,0	0
C5	0	0	94,0	0	6,0	0
C6	0	0	0	94,0	6,0	0

- 40 **[0176]** L'origine des composés du tableau 1 est la suivante :

- Polymère A1 est un copolymère d'éthylène et d'acide méthacrylique, commercialisé par la société Dupont sous la référence Nucrel® 0910. Ce copolymère comprend environ 8,6 % en poids de fonctions carboxyles, a une température de fusion (i.e. état fondu) de l'ordre de 100°C, et a un indice de fluidité de 10 en gramme/10 minutes, selon la norme ASTM D 1238 à 190°C/2,16 kg.
- Polymère A2 est un copolymère d'éthylène et d'acide acrylique, commercialisé par la société Dow sous la référence Primacor® 3150. Ce copolymère comprend environ 3,0 % en poids de fonctions carboxyles, a une température de fusion (i.e. état fondu) de l'ordre de 104 °C, et a un indice de fluidité de 11 en gramme/10 minutes, selon la norme ASTM D 1238 à 190°C/2,16 kg.
- Polymère A3 est un copolymère d'éthylène et d'acide acrylique, commercialisé par la société Dow sous la référence Primacor® 3340. Ce copolymère comprend environ 6,5 % en poids de fonctions carboxyles, a une température de fusion (i.e. état fondu) de l'ordre de 101 °C, et a un indice de fluidité de 9 en gramme/10 minutes, selon la norme ASTM D 1238 à 190°C/2,16 kg.
- Polymère A4 est un copolymère d'éthylène et d'acide acrylique, commercialisé par la société Dow sous la référence Primacor® 3440. Ce copolymère comprend environ 9,7 % en poids de fonctions carboxyles, a une température de fusion (i.e. état fondu) de l'ordre de 98 °C, et a un indice de fluidité de 10 en gramme/10 minutes, selon la norme ASTM D 1238 à 190°C/2,16 kg.
- Agent B est l'agent de réticulation 1,3-PBO ayant une température de fusion de l'ordre de 148°C.
- Catalyseur est un catalyseur de réticulation du type DBTL, commercialisé par la société Solvay Padanaplast, sous

la référence Catalyst CT/5.

[0177] Les compositions rassemblées dans le tableau 1 sont mises en oeuvre comme suit.

[0178] Dans un premier temps, pour chaque composition (C1 à C6), on mélange l'agent de réticulation B avec le polymère A à l'état fondu, dans une extrudeuse monovis de type Brabender.

[0179] La longueur de la vis est de 475 mm, et son diamètre est de 19 mm (i.e. L=25D).

[0180] Le profil de température de l'extrudeuse est mentionné dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Compositions	Vitesse (m/min)	Zone 1 d'introduction (°C)	Zone 2 (°C)	Zone 3 (°C)	Zone 4 en sortie d'extrudeuse (°C)
Ref1	0,8	148	158	165	164
C1	1,03	149	166	164	160
C2	1,03	149	166	164	160
C3	1,07	166	182	178	186
C4	1,03	145	157	164	168
C5	1,03	145	157	164	168
C6	1,03	145	157	164	168

[0181] La vitesse indiquée dans le tableau 2 est la vitesse d'extrusion.

[0182] Les compositions du tableau 1 sont ainsi extrudées en couche sous forme de ruban, selon les caractéristiques d'extrusion mentionnées dans le tableau 2. L'épaisseur des rubans est de 2,0 mm.

[0183] Bien entendu, l'extrusion peut être avantageusement réalisée en couche entourant un élément électriquement conducteur allongé pour former un câble, mais la caractérisation des propriétés mécaniques (des compositions électriquement isolantes non chargées selon l'invention) sous forme de ruban est suffisante.

[0184] A la sortie de l'extrudeuse, les couches extrudées C1 à C6 sous forme de ruban ne sont pas réticulées, et ont un taux de gel de l'ordre 0%.

[0185] La couche extrudée Ref1 ne comprenant pas d'agent de réticulation, elle ne peut donc pas être réticulée.

[0186] Dans un second temps, les couches extrudées C1 à C6 sont réticulées par apport de chaleur.

[0187] Selon une première variante (V1), les couches extrudées C1 à C3 sous forme de ruban sont réticulées à une température d'au moins 90°C pendant plusieurs heures, notamment pendant 24 heures. Plus particulièrement, les couches extrudées C1 à C3 sont réticulées pendant 6 heures à 95°C, puis pendant 18 heures à 115°C, à pression atmosphérique, à l'aide d'un four standard commercialisé par la société Heraeus.

[0188] Selon une seconde variante (V2), les couches extrudées C1 à C3 sous forme de ruban sont réticulées à une température de 70°C, pendant plusieurs heures, notamment pendant 117 heures, à pression atmosphérique, à l'aide d'un four standard commercialisé par la société Heraeus.

[0189] Selon une troisième variante (V3), les couches extrudées C4 à C6 sous forme de ruban sont, quant à elles, réticulées à une température de 280°C, pendant quelques minutes, notamment pendant 5 minutes. Plus particulièrement, les couches extrudées C4 à C6 sont réticulées pendant 3 minutes à 280°C sous 0 bar, puis pendant 2 minutes à 280°C sous 10 bar, à l'aide d'une presse chauffante classique. Elles sont ensuite refroidies pendant 2 minutes sous 10 bar.

[0190] Le tableau 3 ci-dessous regroupe :

- le taux de gel réalisé selon la norme ASTM D2765-01 avec une extraction au xylène,
- les résultats des tests de résistance à la traction réalisés selon la norme NF EN 60811-1-1,
- les résultats des tests d'allongement à la rupture réalisés selon la norme NF EN 60811-1-1, et
- les résultats de fluage à chaud sous charge et de rémanence, selon la norme NF EN 60811-2-1.

[0191] La norme NF EN 60811-2-1 décrit la mesure du fluage à chaud d'un matériau sous charge. Le test correspondant est communément désigné par l'anglicisme « Hot Set Test ». Il consiste concrètement à lever une extrémité d'une éprouvette de matériau avec une masse correspondant à l'application d'une contrainte équivalente à 0,2MPa, et à placer l'ensemble dans une étuve chauffée à 200+/-1°C pendant une durée de 15 minutes. Au terme de ce délai, on relève l'allongement à chaud sous charge de l'éprouvette, exprimé en %. La masse suspendue est alors retirée, et l'éprouvette est maintenue dans l'étuve pendant 5 nouvelles minutes. L'allongement permanent restant, également appelé rémanence, est alors mesuré avant d'être exprimé en %. On rappelle que plus un matériau est réticulé, plus les valeurs

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

[0192] Dans la présente invention, la résistance à la traction est de préférence d'au moins 12,5 N/mm², et l'allongement à la rupture est de préférence d'au moins 200 %, ces propriétés mécaniques étant déterminées selon la norme NF EN 60811-1-1.

[0193] Dans la présente invention, l'allongement à la rupture à chaud sous charge est de préférence inférieur à 175 %, et la rémanence est de préférence inférieure à 15 %, ces propriétés étant déterminées selon la norme NF EN 60811-2-1.

10

Tableau 3

Compositions	Ref1	C1	C2	C3
Réticulation : Variante V1				
Taux de gel (%)	0	93	93	92
Résistance à la traction (N/mm ²)	24,5	22,1	21,1	19,8
Allongement à la rupture (%)	499	257	263	236
Allongement à la rupture (%) à chaud sous charge	Echec	20	10	20
Rémanence (%)	Echec	0	0	0

15

Tableau 4

Compositions	C1	C2	C3
Réticulation : Variante V2			
Résistance à la traction (N/mm ²)	28,2	28,8	22,7
Allongement à la rupture (%)	347	339	263
Allongement à la rupture (%) à chaud sous charge	10	15	10
Rémanence (%)	0	0	0

20

25

Tableau 5

Compositions	C4	C5	C6
Réticulation : Variante V3			
Taux de gel (%)	92	93	96
Résistance à la traction (N/mm ²)	18,8	18,2	18,8
Allongement à la rupture (%)	383	222	193
Allongement à la rupture (%) à chaud sous charge	20	10	10
Rémanence (%)	0	0	0

30

35

40

45

[0194] Il apparaît clairement que les couches de l'invention sont parfaitement réticulées, tout en présentant de très bonnes propriétés mécaniques du type résistance à la traction et allongement à la rupture, ce dernier étant supérieur à 200 %.

55

Revendications

1. Dispositif électrique (1,20,30) comprenant une couche réticulée (3,4,5,21,22,23,31,32) destinée à entourer ou entourant un élément électriquement conducteur allongé, **caractérisé en ce que** la couche réticulée est obtenue à

partir d'une composition polymère comprenant :

- au moins un polymère d'oléfine (A), et
 - un agent de réticulation (B) comprenant une ou plusieurs fonctions oxazoline,
- 5 le polymère A comprenant une ou plusieurs fonctions réactives apte(s) à réagir avec la fonction oxazoline de l'agent de réticulation B.

2. Dispositif selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la composition polymère comprend plus de 50 parties en poids de polymère A pour 100 parties en poids de polymère(s) dans la composition.
- 10 3. Dispositif selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le polymère A n'est pas un polyacrylate.
4. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le polymère A n'est pas un polyimide.
- 15 5. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la fonction réactive est une fonction carboxyle.
6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le polymère A comprend au plus 20% en poids de fonction réactive par rapport au poids total du polymère A.
- 20 7. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le polymère A est un polymère d'oléfine comprenant lesdites fonctions réactives greffées sur la chaîne macromoléculaire dudit polymère.
8. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le polymère A est un copolymère d'oléfine et d'un monomère portant la fonction réactive.
- 25 9. Dispositif selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le polymère A est un copolymère d'éthylène et d'acide acrylique ou méthacrylique.
10. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition polymère comprend au moins 40 % en poids de polymère A par rapport au poids total de la composition polymère.
- 30 11. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'agent de réticulation est un composé polymérique ou un composé non polymérique.
12. Dispositif selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** le composé polymérique est un copolymère fonctionnalisé avec des fonctions oxazoline.
- 40 13. Dispositif selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** le composé non polymérique comprend au moins deux fonctions oxazoline.
14. Dispositif selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** le composé non polymérique est choisi parmi le 2,2'-(1,3-phenylene)bis(2-oxazoline), le 2,2'-(1,4-phenylene)bis(2-oxazoline) et le 2,2'-(2,6-pyridylene)bis(2-oxazoline).
- 45 15. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition comprend moins de 10 parties en poids de polymère fluoré pour 100 parties en poids de polymère(s) dans la composition.
16. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche réticulée est choisi parmi une couche électriquement isolante, une couche semi-conductrice, un élément de bourrage, et une gaine de protection.
- 50 17. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** est un câble électrique (1) comprenant ladite couche réticulée entourant l'élément électriquement conducteur allongé (2).
18. Dispositif selon la revendication 17, **caractérisé en ce que** la couche réticulée est une couche extrudée.
- 55 19. Dispositif selon la revendication 17 ou 18, **caractérisé en ce qu'il** comprend une première couche semi-conductrice

(3) entourant l'élément électriquement conducteur allongé (2), une couche électriquement isolante (4) entourant la première couche semi-conductrice (3), et une deuxième couche semi-conductrice (5) entourant la couche électriquement isolante (4), la couche réticulée étant au moins l'une de ces trois couches.

5 **20.** Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, **caractérisé en ce qu'il** est un accessoire (20,30) pour câble électrique, destiné à entourer ou entourant un élément électriquement conducteur allongé d'un câble électrique, comprenant la couche réticulée (21,22,23,31,32).

10 **21.** Procédé de fabrication d'un câble électrique (1) selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, **caractérisé en ce que** le procédé comprend les étapes suivantes :

- i. extruder la composition polymère autour de l'élément électriquement conducteur allongé, pour obtenir une couche extrudée, et
- ii. réticuler la couche extrudée de l'étape i.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

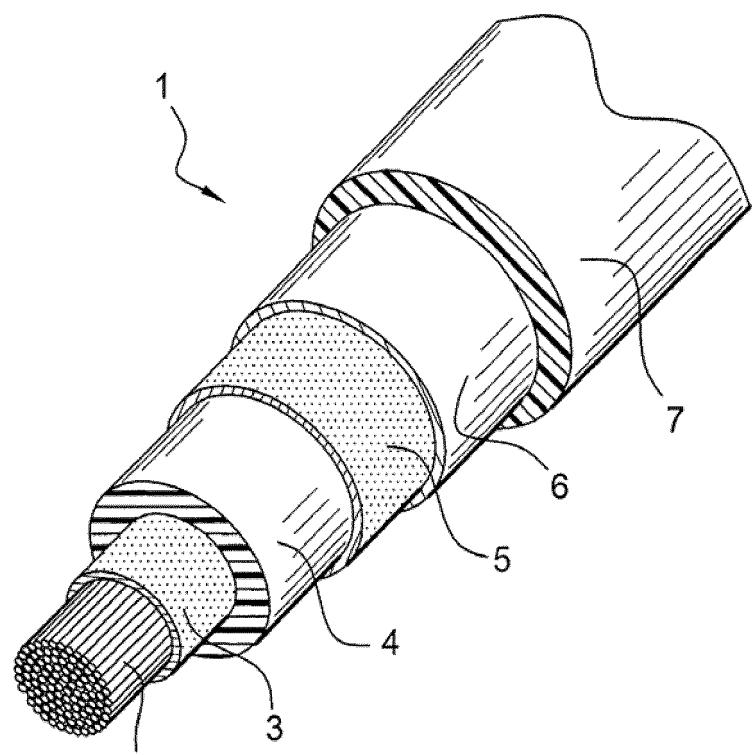


Fig. 1

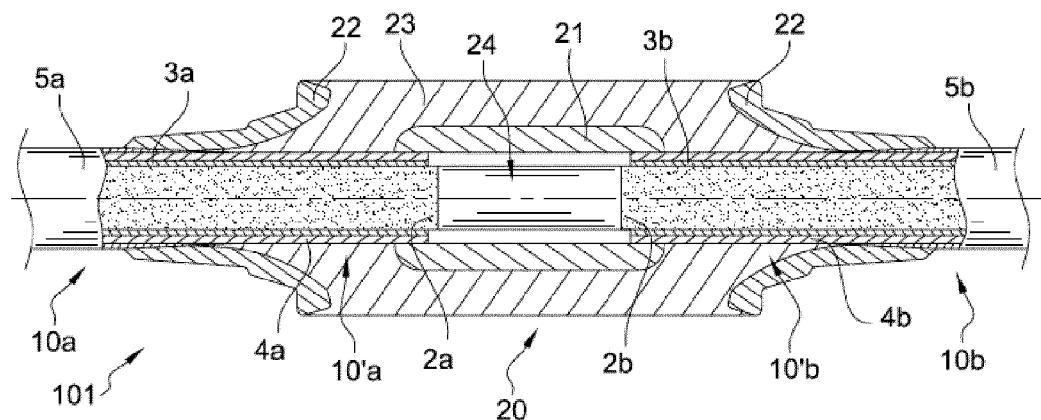


Fig. 2

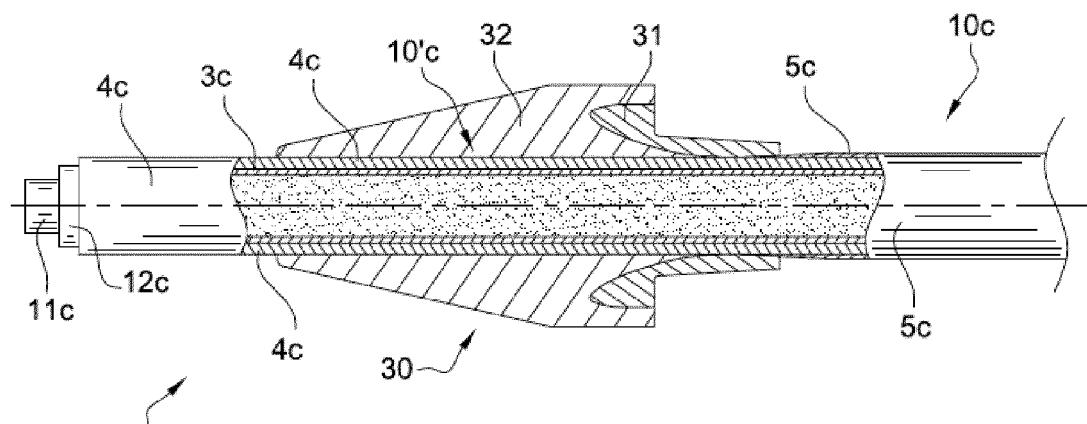


Fig. 3



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 15 30 5453

5

10

15

20

25

30

35

40

45

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	DATABASE WPI Week 200748 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-489522 XP002736265, & JP 2007 126631 A (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD) 24 mai 2007 (2007-05-24) * abrégé *	1,4-11, 13,14, 16-18, 20,21	INV. H01B3/44 C08K5/353
Y	WO 2013/045613 A1 (NEXAM CHEMICAL AB [SE]; ROSENBERG JAN-ERIK [SE]; ROEME DANIEL [SE]; PE) 4 avril 2013 (2013-04-04) * page 18, ligne 10 - ligne 31; revendications 1-24; tableaux 1-4 *	1-21	
Y	EP 2 192 148 A1 (TESA AG [DE] TESA SE [DE]) 2 juin 2010 (2010-06-02) * page 2, ligne 1 - page 15, ligne 9; tableaux 1-3 *	1-21	
Y,D	US 4 826 726 A (MAEDA MASAHIKO [JP] ET AL) 2 mai 1989 (1989-05-02) * le document en entier *	1-21	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			H01B C08K
1	Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications		
1	Lieu de la recherche Munich	Date d'achèvement de la recherche 30 juillet 2015	Examinateur Marsitzky, Dirk
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			

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

EP 15 30 5453

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.

30-07-2015

10

	Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
	JP 2007126631	A	24-05-2007	AUCUN		
15	WO 2013045613	A1	04-04-2013	AUCUN		
	EP 2192148	A1	02-06-2010	CA 2680979 A1 CN 101735467 A DE 102008059050 A1 EP 2192148 A1 ES 2398013 T3 JP 2010126726 A KR 20100059731 A TW 201020280 A US 2010137524 A1	26-05-2010 16-06-2010 27-05-2010 02-06-2010 13-03-2013 10-06-2010 04-06-2010 01-06-2010 03-06-2010	
20	US 4826726	A	02-05-1989	DE 3663600 D1 EP 0209740 A2 US 4826726 A	29-06-1989 28-01-1987 02-05-1989	
25						
30						
35						
40						
45						
50						
55						

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 4826726 A [0004]