

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 722 378 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
15.11.2006 Bulletin 2006/46

(51) Int Cl.:
H01B 7/04 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **06300469.1**

(22) Date de dépôt: **12.05.2006**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL BA HR MK YU

(30) Priorité: **12.05.2005 FR 0551243**

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

(72) Inventeurs:
• **Pinto, Olivier
69003, Lyon (FR)**
• **Marty, Jean-Michel
69110, Sainte Foy Les Lyon (FR)**
• **Barioz, Chantal
69003, Lyon (FR)**

(74) Mandataire: **Feray, Valérie et al
Feray Lenne Conseil
39/41, avenue Aristide Briand
92163 Antony (FR)**

(54) **Cable de manutention pour l'alimentation électrique et/ou la transmission de signal**

(57) La présente invention concerne un câble de manutention qui est destiné notamment à l'alimentation électrique et/ou à la transmission de signal avec une machine mobile en déplacement.

L'invention est remarquable en ce que le câble de

manutention comporte au moins une gaine réalisée par auto réticulation d'une composition comprenant un polyuréthane thermoplastique et un agent de réticulation doté d'au moins deux fonctions isocyanates.

EP 1 722 378 A2

Description

[0001] La présente invention concerne un câble de manutention, c'est-à-dire un câble d'alimentation électrique et/ou de transmission de signal, qui est notamment destiné à être couplé à une machine mobile en déplacement.

[0002] L'invention trouve une application avantageuse dans le domaine des câbles pour enrouleurs, qui comme leur nom l'indique, sont voués à être enroulés et déroulés au cours du déplacement des machines auxquelles ils sont respectivement connectés.

[0003] Il existe une catégorie de câbles d'alimentation et/ou de transmission, qui est plus particulièrement adaptée au fonctionnement des machines mobiles évoluant dans des conditions d'utilisation sévères, comme par exemple des grues ou des ponts mobiles opérant dans des zones portuaires. Cette catégorie concerne les câbles de manutention, en d'autres termes des câbles souples qui présentent une flexibilité à même de leur conférer une certaine capacité de déplacement en cours d'utilisation, et qui sont généralement multiconducteurs de manière à pouvoir assurer des fonctions d'alimentation électrique et/ou de transmission de signal, que ledit signal soit d'ailleurs d'origine électrique ou optique.

[0004] Concrètement, un câble de manutention est classiquement constitué de plusieurs conducteurs isolés, lesquels sont regroupés au sein d'une même gaine de protection. Bien entendu, le matériau composant la gaine en question se doit de présenter des propriétés thermomécaniques qui soient compatibles avec les conditions d'utilisation finales du câble.

[0005] C'est ainsi qu'il faut tout d'abord que le matériau de gaine soit suffisamment souple pour conserver au câble la flexibilité indispensable pour pouvoir accompagner efficacement tout déplacement de la machine mobile à laquelle il est associé. Il est notamment important de garantir l'enroulement et le déroulement du câble de manutention, lorsque ce dernier est plus spécifiquement utilisé en combinaison avec un ou plusieurs enrouleurs.

[0006] Il est également primordial que le matériau de gaine offre une excellente résistance à l'abrasion et aux déchirements, étant donné que le câble de manutention va devoir supporter d'incessants déplacements au cours de la mise en oeuvre de la machine mobile associée, avec toutes les contraintes de frottement que cela implique. Ce sera précisément le cas dès lors que le câble va être amené en permanence à s'enrouler et se dérouler autour de roues de guidage et autres poulies de renvoi.

[0007] Le matériau de gaine se doit enfin de disposer de très bonnes propriétés mécaniques, afin de pouvoir résister aux importantes forces de traction que le câble de manutention va inmanquablement devoir subir au cours des déplacements de la machine mobile à laquelle il est connecté. Il est à noter que cette caractéristique s'avère plus particulièrement pertinente dans le cas des câbles pour enrouleurs.

[0008] Quoi qu'il en soit, les gaines de câbles de manutention sont aujourd'hui essentiellement réalisées en caoutchouc synthétique réticulé. Ce matériau thermodurcissable offre en effet d'excellentes propriétés de déformation à chaud dans des conditions normales d'utilisation, ainsi qu'une très bonne flexibilité.

[0009] Mais il n'en demeure pas moins que dans le domaine d'application des câbles de manutention, le caoutchouc synthétique réticulé présente certaines faiblesses en ce qui concerne la résistance à l'abrasion et la tenue mécanique à la traction. Un tel matériau s'avère en outre excessivement cher à produire. Les différentes techniques de vulcanisation connues requièrent en effet un équipement lourd, ce qui préjudiciable en terme de coût et pénalisant en terme de flexibilité industrielle.

[0010] Pour remédier à ces difficultés, on a déjà pensé utiliser du polyuréthane comme matériau de gaine. Ce thermoplastique est effectivement connu pour être exceptionnellement résistant à l'abrasion, et il offre par ailleurs d'excellentes propriétés mécaniques tant au point de vue résistance à la traction que flexibilité.

[0011] Ce type de matériau présente toutefois l'inconvénient de fluer à chaud, c'est-à-dire de se déformer progressivement et irréversiblement dès lors que la température dépasse un certain seuil et que des contraintes mécaniques lui sont appliquées. Dans la pratique en effet, s'il n'y a pas de problème particulier à température ambiante, il en va tout autrement quand on dépasse les 80°C avec l'apparition du phénomène de fluage. Or il est assez commun d'atteindre les 100°C avec un câble de manutention bobiné et alimenté électriquement. Quoi qu'il en soit, la conséquence d'un tel fluage est d'entraîner une détérioration significative des propriétés mécaniques du matériau de gaine, ce qui est de nature à compromettre l'intégrité et donc la durée de vie du câble de manutention.

[0012] Aussi, le problème technique à résoudre par l'objet de la présente invention, est de proposer un câble de manutention destiné notamment à l'alimentation électrique et/ou à la transmission de signal avec une machine mobile en déplacement, câble de manutention qui permettrait d'éviter les problèmes de l'état de la technique en offrant une tenue à la température sensiblement améliorée sous contraintes mécaniques, tout en demeurant peu onéreux à fabriquer.

[0013] La solution au problème technique posé consiste, selon la présente invention, en ce que le câble de manutention comporte au moins une gaine réalisée par auto réticulation d'une composition comprenant un polyuréthane thermoplastique et un agent de réticulation doté d'au moins deux fonctions isocyanates.

[0014] Il est à noter tout d'abord que la notion de gaine s'entend ici au sens large du terme, c'est-à-dire qu'elle peut désigner indifféremment un premier revêtement d'un élément conducteur, une couche supérieure d'un câble isolé, ou une enveloppe réunissant plusieurs câbles isolés.

[0015] On précise ensuite que le terme auto réticulation signifie classiquement que la réticulation du matériau de gaine s'opère à température ambiante et éventuellement par l'humidité de l'air, sans traitement postérieur.

[0016] Quoi qu'il en soit, l'invention telle qu'ainsi définie présente l'avantage de pouvoir disposer d'un matériau de gaine combinant les excellentes propriétés de résistance à l'abrasion, de flexibilité et de tenue mécanique à la traction des thermoplastiques, avec l'exceptionnelle stabilité dimensionnelle à chaud et sous contraintes mécaniques des matériaux réticulés.

[0017] L'auto réticulation permet plus spécifiquement de se dispenser des coûteux procédés de vulcanisation de l'état de la technique, ce qui au final contribue avantageusement au faible prix de revient du câble de manutention objet de l'invention.

[0018] Selon une particularité de l'invention, l'agent de réticulation est choisi parmi le groupe du diisocyanate de diphenyle méthane (MDI) et ses dérivés, de l'isophorone diisocyanate (IPDI) et ses dérivés, du diisocyanate de toluène (TDI) et ses dérivés, de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) et ses dérivés, ou un quelconque mélange de ces composés.

[0019] De manière particulièrement avantageuse, la composition du matériau de gaine comporte entre 2 et 20 parties en poids d'agent de réticulation pour 100 parties en poids de polyuréthane thermoplastique, et de préférence entre 4 et 10 parties en poids d'agent de réticulation.

[0020] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours de la description de l'exemple comparatif qui va suivre, ledit exemple étant donné à titre illustratif et nullement limitatif.

Exemple comparatif

[0021] Il concerne six matériaux à base de polyuréthane thermoplastique, qui sont parfaitement utilisables pour la fabrication de gaines de câbles de manutention. Des échantillons sont donc préparés à partir de six compositions différentes, en vue de comparer leurs performances respectives.

[0022] Dans cet exemple comparatif, le polyuréthane thermoplastique est commun aux six échantillons. Il s'agit en l'occurrence d'un polymère distribué sous la marque Estane 58888Nat021 par la société Noveon.

[0023] Seules la nature et la quantité d'agent de réticulation varient d'un échantillon à l'autre. Le tableau 1 détaille ces différences.

[0024] A cet égard, il est à noter que les quantités mentionnées dans les différents tableaux figurés ci-après sont classiquement exprimées en parties en poids pour cent parties en poids de polyuréthane thermoplastique.

Tableau 1

Echantillons	Polyuréthane thermoplastique	Agent de réticulation
1	Estane 58888Nat021	néant
2	Estane 58888Nat021	4 pcr MDI
3	Estane 58888Nat021	6 pcr MDI
4	Estane 58888Nat021	8 pcr MDI
5	Estane 58888Nat021	4 pcr t-IPDI
6	Estane 58888Nat021	8 pcr t-IPDI

[0025] On remarque tout d'abord que l'échantillon 1 constitue un cas extrême, puisqu'il est constitué uniquement de polyuréthane thermoplastique. En d'autres termes, sa teneur en agent de réticulation est nulle. Pour ces raisons, il doit être considéré comme une référence.

[0026] On observe ensuite que les échantillons 2 à 4 se distinguent de leurs homologues par le fait que l'agent de réticulation dont ils sont pourvu est du diisocyanate de diphenyle méthane, plus couramment désigné par l'abréviation MDI.

[0027] Les échantillons 5 et 6 sont quant à eux remarquables en ce que l'agent réticulant qui entre dans leurs compositions est le trimère de l'isophorone diisocyanate, qui est communément identifié par l'abréviation t-IPDI.

Préparation des échantillons

[0028] L'échantillon 1 étant exclusivement composé de polyuréthane thermoplastique, qui plus est non réticulé, le matériau est simplement extrudé et conformé à la forme voulue.

[0029] Les échantillons 2 à 6 correspondant quant à eux à des matériaux réticulés, ils sont tous préparés en suivant un même mode opératoire qui consiste schématiquement à réaliser un greffage, puis une extrusion.

[0030] Le procédé débute donc par une première étape de greffage. Le polyuréthane thermoplastique standard et l'agent de réticulation de type isocyanate retenu sont tout d'abord introduits dans une extrudeuse à deux vis, par l'intermédiaire d'une trémie d'alimentation. L'ensemble est ensuite mélangé à une température voisine de 200°C. Les granules de polyuréthane thermoplastique greffé ainsi obtenus, sont alors séchés puis stockés pendant plus de 6 mois dans des containers étanches à l'humidité de l'air.

[0031] Le procédé se poursuit par une seconde étape d'extrusion. Pour cela, le polyuréthane thermoplastique préalablement greffé est traité dans une extrudeuse conventionnelle à vis unique, d'une manière similaire au polyuréthane thermoplastique standard. L'auto réticulation se produit classiquement dans un délai de 4 à 7 jours à température et humidité ambiante.

Cinétiques de réticulation

[0032] L'évolution du taux d'insolubles au cours du temps est un bon indicateur de la vitesse de la réaction de réticulation, sachant que plus un matériau est réticulé, plus son taux d'insolubles est élevé et proche de 100%.

[0033] Il a donc été décidé de comparer les réticulations de différents polyuréthanes thermoplastiques, en l'occurrence ceux des échantillons 2, 4 et 5. Pour chaque échantillon, on procède donc à une série de mesures visant à déterminer, à intervalles de temps réguliers, le taux d'insolubles du matériau en cours de réticulation.

[0034] Le mode opératoire est identique pour chaque mesure. Concrètement, 1g du matériau étudié (M1) est placé dans un erlenmeyer contenant 100g de tétrahydrofurane (THF), et l'ensemble est porté à reflux (67°C) sous agitation magnétique pendant une durée de 24h. Le contenu de l'erlenmeyer est ensuite filtré à chaud sur une grille métallique dont la taille des mailles est de 120µm x 120µm. Le résidu solide obtenu est alors séché dans une étuve à 80°C pendant 24h, puis pesé (M2). Le taux d'insolubles exprimé en % est ensuite calculé en faisant le rapport de masses $M2 \times 100 / M1$.

[0035] On peut préciser avant toute chose que l'échantillon 1 donne un taux d'insolubles de 0%, ce qui s'avère tout à fait logique étant donné que cet échantillon référence correspond à la composition de polymère non greffé, et donc à un matériau non réticulé.

[0036] Quoi qu'il en soit, la figure 1 illustre l'évolution des taux d'insolubles lors de la réticulation des polyuréthanes thermoplastiques des échantillons 2, 4 et 5. Elle met notamment en évidence l'influence de la nature et de la concentration de l'agent de réticulation au sein des compositions des matériaux testés.

[0037] On observe tout d'abord que la réticulation complète est obtenue en 7 jours avec le MDI (échantillons 2 et 4), alors qu'elle nécessite plus de 3 semaines dans le cas du t-IPDI (échantillon 5).

[0038] On remarque ensuite que la quantité de matrice polymère participant au réseau réticulé, qui est proportionnelle au taux d'insolubles, augmente avec la concentration de l'agent de réticulation (échantillons 2 et 4), pour atteindre des valeurs supérieures à 95% dans le cas du MDI (échantillon 4).

Propriétés mécaniques

[0039] Des essais sont menés à température ambiante, dans le but de déterminer les principales propriétés mécaniques des échantillons 1, 3 et 4, à savoir la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture.

[0040] La dureté shore A ainsi que les coefficients de friction de chaque matériau sur lui-même sont également mesurés, conformément au protocole ISO 8295 en ce qui concerne plus particulièrement lesdits coefficients de friction.

[0041] L'objectif est de comparer les propriétés de deux polyuréthanes thermoplastiques réticulés (échantillons 3 et 4) avec celles d'un simple polyuréthane thermoplastique non réticulé (échantillon 1), mais aussi d'évaluer l'impact de la concentration en agent de réticulation sur lesdites propriétés.

[0042] Le tableau 2 rassemble les différents résultats.

Tableau 2

	Ech.1	Ech.3	Ech.4
Contrainte à la rupture (MPa)	45.8	44.3	42.6
Allongement à la rupture (%)	455	368	341
Dureté shore A	88-89	90-91	89-90
Coefficient de friction statique Ks	1.74	1.13	0.93
Coefficient de friction dynamique Ks	1.50	1.05	0.84

[0043] La comparaison des propriétés mécaniques montre clairement que bien que la contrainte à la rupture reste

relativement inchangée après réticulation, l'allongement à la rupture décroît de 19% (échantillon 3) et 25% (échantillon 4) lorsque la composition du matériau intègre respectivement 6 et 8 pcr de MDI. Ce résultat matérialise en fait la cohésion du réseau polymère généré au cours de la réticulation.

[0044] L'analyse des coefficients de frictions confirme quant à elle que la réticulation génère une diminution considérable du phénomène de broutage qui est observé lors des tests de friction réalisés avec le polyuréthane thermoplastique standard (échantillon 1), et qui se manifeste schématiquement en une succession de glissements et de reprises d'adhérences. Les coefficients statique et dynamique sont en effet tous deux réduits de 30% (échantillon 3) et 45% (échantillon 4) dès lors que la composition du matériau comporte respectivement 6 et 8 pcr de MDI.

[0045] On remarque enfin que la dureté du matériau demeure inchangée après réticulation.

[0046] Il est à noter que l'atténuation significative du phénomène de broutage constitue un avantage très important dans le domaine qui nous intéresse, étant donné que l'enroulement et/ou le déroulement d'un câble de manutention va inévitablement engendrer énormément de frottements, notamment entre différentes portions de la gaine de protection.

Propriétés thermomécaniques

[0047] De nouveaux essais sont conduits, afin cette fois d'évaluer les propriétés thermomécaniques des échantillons 1 à 6 lorsqu'ils sont soumis simultanément à des contraintes mécaniques et à de hautes températures. Cet aspect s'avère lui aussi essentiel dans le domaine des câbles de manutention, étant donné qu'il est représentatif des futures conditions d'utilisation.

[0048] Trois types de tests sont donc mis en œuvre pour étudier respectivement le fluage à chaud sous contrainte mécanique, le vieillissement accéléré, ainsi que le comportement à long terme sous contrainte mécanique permanente.

Fluage à chaud sous contrainte mécanique

[0049] La norme NF EN 60811-2-1 concerne la mesure du fluage à chaud d'un matériau sous contrainte mécanique. Le test correspondant est communément désigné par l'anglicisme Hot Set Test.

[0050] Il consiste concrètement à lester une extrémité d'une éprouvette de type haltère H2 avec une masse correspondant à l'application d'une contrainte équivalente à 0,2MPa, et à placer l'ensemble dans une étuve chauffée à une température de consigne donnée à $\pm 1^\circ\text{C}$ pendant une durée de 15 minutes. Au terme de ce délai, on relève l'allongement à chaud sous contrainte 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 %.

[0051] 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.

[0052] Quoi qu'il en soit, le tableau 3 regroupe les résultats des tests menés sur les échantillons 1, 3 et 4, en prenant en compte uniquement l'allongement permanent.

Tableau 3

Echantillon	Température de Hot Set Test maximale ($^\circ\text{C}$)
1	160
3	175
4	180

[0053] On remarque tout d'abord que l'échantillon 1, qui on le rappelle correspond à un polyuréthane thermoplastique non réticulé, ne peut résister à une température de Hot Set Test maximale que de 160°C .

[0054] On observe ensuite une augmentation significative des propriétés thermomécaniques lorsque le matériau est réticulé (échantillons 3 et 4). La température de Hot Set Test maximale passe en effet à 175, et même à 180°C , dès lors que la composition du matériau de base comporte respectivement 6 pcr (échantillon 3) et 8 pcr (échantillon 4) d'agent de réticulation de type MDI.

Vieillissement accéléré

[0055] Ce test de fluage à chaud reprend le principe du Hot Set Test, mais les échantillons sont préalablement soumis

EP 1 722 378 A2

à un vieillissement accéléré de 15h à une température de 120°C.

[0056] Il a pour but de comparer les propriétés thermomécaniques des échantillons 4 et 6, c'est-à-dire de polyuréthanes thermoplastiques réticulés grâce à la présence de deux agents de réticulation différents, à savoir respectivement le MDI et le t-IPDI.

[0057] Le tableau 4 rassemble les différents résultats du test de vieillissement accéléré.

Tableau 4

	Echantillon	4	6
Hot set test 175°C	Allongement sous contrainte (%)	20	10
	Allongement permanent (%)	20	0
Hot set test 200°C	Allongement sous contrainte (%)	Echec	400
	Allongement permanent (%)	Echec	115

[0058] Même si cela n'apparaît pas dans ce tableau 4, il est à noter qu'un polyuréthane thermoplastique modifié avec 6 pcr ou plus de réticulant t-IPDI requiert plus de 3 semaines à température et humidité ambiante pour réussir le Hot Set Test à 175°C. Cela est tout à fait conforme avec l'évolution du taux d'insolubles discuté précédemment.

[0059] Cependant, en dépit de sa réactivité apparente inférieure, le t-IPDI semble être un réticulant plus efficace lors d'un vieillissement accéléré par la chaleur, puisque sa présence permet à l'échantillon 6 de passer le Hot Set Test à 200°C.

Comportement à long terme sous contrainte mécanique permanente

[0060] Il existe un test qui est plus directement spécifique aux câbles de manutention. Il est communément désigné par l'anglicisme creeping test, et il est destiné à évaluer le fluage à chaud des matériaux sur du long terme et sous contrainte mécanique permanente.

[0061] Il n'y a pas de norme particulière associée à cet essai, mais son principe est identique à celui du Hot Set Test. Seules les conditions opératoires diffèrent. La température est ainsi fixée à 80°C, le temps d'application considéré est de 24h, et l'intensité de la contrainte mécanique peut être de 2, 3 ou 4 MPa.

[0062] Dans le cas présent, le test de creeping est mené sur les échantillons 1 à 4 afin de déterminer l'impact de la concentration en agent réticulant sur la stabilité dimensionnelle du polyuréthane thermoplastique réticulé.

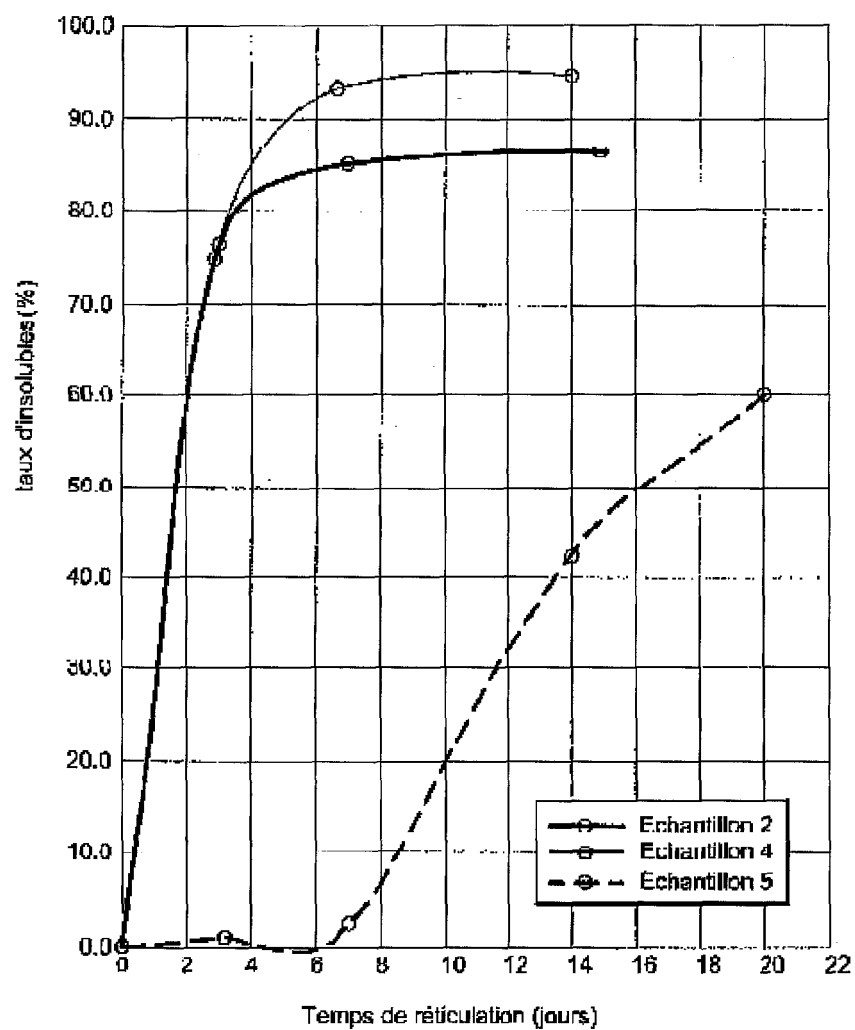
[0063] Les figures 2 et 3 montrent comment l'accroissement de cette concentration améliore la stabilité dimensionnelle du polyuréthane thermoplastique réticulé. Il est à noter que cette caractéristique vaut aussi bien pour l'allongement sous contrainte représenté à la figure 2, que pour l'allongement permanent objet de la figure 3.

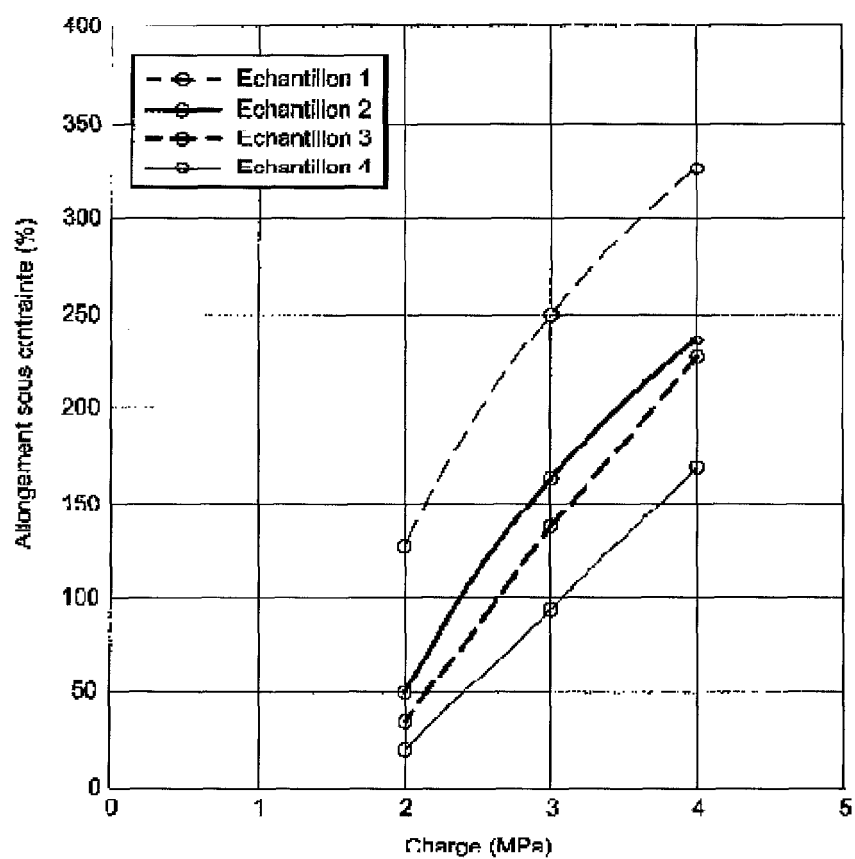
Revendications

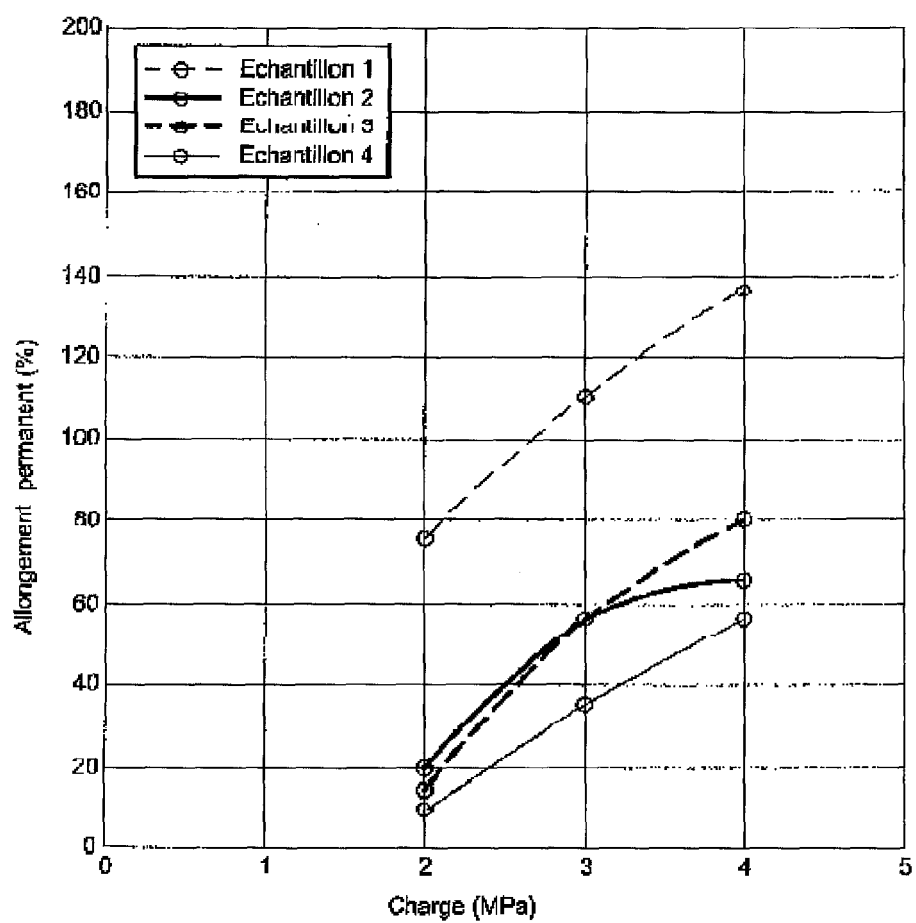
1. Câble de manutention destiné notamment à l'alimentation électrique et/ou à la transmission de signal avec une machine mobile en déplacement, **caractérisé en ce qu'il** comporte au moins une gaine réalisée par auto réticulation d'une composition comprenant un polyuréthane thermoplastique et un agent de réticulation doté d'au moins deux fonctions isocyanates.

2. Câble de manutention selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent de réticulation est choisi parmi le groupe du diisocyanate de diphenyle méthane (MDI) et ses dérivés, de l'isophorone diisocyanate (IPDI) et ses dérivés, du diisocyanate de toluène (TDI) et ses dérivés, de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) et ses dérivés, ou un quelconque mélange de ces composés.

3. Câble de manutention selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la composition du matériau de gaine comporte entre 2 et 20 parties en poids d'agent de réticulation pour 100 parties en poids de polyuréthane thermoplastique, et de préférence entre 4 et 10 parties en poids d'agent de réticulation.

**Fig. 1**

**Fig. 2**

**Fig. 3**