

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 127 623**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **21 10066**

⑤1 Int Cl⁸ : **H 01 B 1/24** (2020.12), **H 01 B 9/04**, **C 08 L 23/10**,
C 08 L 23/04, **C 08 K 3/04**, **C 08 K 5/07**

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 Câble électrique comprenant une couche semi-conductrice présentant une surface lisse.

②2 Date de dépôt : 24.09.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 31.03.23 Bulletin 23/13.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 13.12.24 Bulletin 24/50.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : NEXANS SA — FR.

⑦2 Inventeur(s) : KOELBLIN Christian, PEREGO
Gabriele, MAZEL Christelle et BARUSTA Charles.

⑦3 Titulaire(s) : NEXANS SA.

⑦4 Mandataire(s) : IPSILON.

FR 3 127 623 - B1



Description

Titre de l'invention : Câble électrique comprenant une couche semi-conductrice présentant une surface lisse

- [0001] La présente invention concerne un câble électrique comprenant au moins une couche semi-conductrice obtenue à partir d'une composition polymère comprenant au moins 50% en poids d'un polymère de propylène, par rapport au poids total de polymère(s) dans la composition polymère, au moins une charge conductrice choisie parmi les noirs d'acétylène, et au plus 10% en poids de polymère(s) polaire(s), par rapport au poids total de polymère(s) dans la composition polymère.
- [0002] L'invention s'applique typiquement mais non exclusivement aux câbles électriques destinés au transport d'énergie, notamment aux câbles d'énergie à moyenne tension (notamment de 6 à 45-60 kV) ou à haute tension (notamment supérieure à 60 kV, et pouvant aller jusqu'à 800 kV), qu'ils soient en courant continu ou alternatif, dans les domaines du transport d'électricité aérien, sous-marin, terrestre, ou encore de l'aéronautique. L'invention s'applique en particulier aux câbles électriques comprenant au moins une couche semi-conductrice présentant un état de surface lisse.
- [0003] Une couche semi-conductrice d'un câble électrique est généralement obtenue en dispersant des particules conductrices au sein d'une matrice polymère. Toutefois, lors de la fabrication des compositions servant à obtenir ces couches semi-conductrices, de telles particules sont très souvent difficiles à disperser dans les polymères utilisés comme matrice polymère. Lors de l'extrusion des couches semi-conductrices soit autour du conducteur du câble soit autour de la couche isolante, des particules de noir de carbone mal incorporés peuvent se retrouver à l'interface entre une couche semi-conductrice et la couche isolante, et former des protubérances entourées par la couche isolante. Ces protubérances vont conduire à une augmentation localisée du champ électrique pouvant provoquer un vieillissement prématuré du câble, ledit vieillissement pouvant induire un claquage électrique.
- [0004] Il existe donc un besoin en couches semi-conductrices à base de polymère(s) de propylène(s) pour câble électrique ayant un état de surface amélioré.
- [0005] De la demande internationale WO2018/100409 A1, est connue une couche semi-conductrice interne ou externe pour câble électrique obtenue à partir d'un matériau thermoplastique basé sur une matrice polypropylène mélangée avec un liquide diélectrique, le matériau thermoplastique ayant une enthalpie de fusion de 15 à 50 J/g, et la matrice polypropylène étant obtenue à partir d'un matériau propylène choisi parmi un copolymère hétérophasique de propylène et d'éthylène ayant une enthalpie de fusion de 15 à 50 J/g, et un mélange intime dudit copolymère hétérophasique et d'un homo-

polymère de propylène ou copolymère de propylène et d'éthylène ayant une enthalpie de fusion supérieure à 50 J/g. Dans les exemples, du noir de carbone est utilisé en tant que charge conductrice. L'état de surface de la couche semi-conductrice telle que décrite n'est pas optimisé.

- [0006] Un but de la présente invention est de pallier les inconvénients des techniques de l'art antérieur en proposant un câble électrique, notamment à moyenne ou haute tension, à base de polymère(s) de propylène, ledit câble présentant un état de surface amélioré (i.e. dans lequel les protubérances sont diminuées et/ou l'état de surface présente un aspect lisse), de préférence tout en garantissant de bonnes propriétés thermomécaniques.
- [0007] Ce but est atteint par l'invention qui va être décrite ci-après.
- [0008] L'invention a pour premier objet un câble électrique comprenant au moins une couche semi-conductrice obtenue à partir d'une composition polymère comprenant au moins 50% en poids d'un polymère de propylène et au plus 10% en poids de polymère(s) polaire(s), par rapport au poids total de polymère(s) dans la composition polymère, et au moins une charge conductrice choisie parmi les noirs d'acétylène.
- [0009] Ainsi, grâce à la combinaison d'au moins 50% en poids d'un polymère de propylène par rapport au poids total de polymère(s) dans la composition polymère, et d'au moins une charge conductrice choisie parmi les noirs d'acétylène, tout en ayant au plus 10% en poids de polymère(s) polaire(s), par rapport au poids total de polymère(s) dans la composition polymère, la couche semi-conductrice ainsi obtenue présente un état de surface amélioré, notamment un aspect lisse et/ou présentant une diminution du nombre de protubérances, de préférence tout en garantissant de bonnes propriétés mécaniques à température élevée.
- [0010] **La charge conductrice**
- [0011] La composition polymère comprend au moins une charge conductrice choisie parmi les noirs d'acétylène, notamment en quantité suffisante pour rendre la couche semi-conductrice.
- [0012] La composition polymère peut comprendre au moins 6% en poids environ de charge conductrice, de préférence au moins 15% en poids environ de charge conductrice, et de façon particulièrement préférée au moins 25% en poids environ de charge conductrice, par rapport au poids total de la composition polymère.
- [0013] La composition polymère peut comprendre au plus 45% en poids environ de charge conductrice, et de préférence au plus 40% en poids environ de charge conductrice, par rapport au poids total de la composition polymère.
- [0014] La charge conductrice est une charge électriquement conductrice.
- [0015] La charge conductrice est choisie parmi les noirs d'acétylène.
- [0016] À la différence des noirs de fourneau, des graphites, ou d'autres charges

conductrices, les noirs d'acétylène présentent les avantages d'avoir une quantité moindre d'impuretés chimiques (e.g. telles que des contaminants ioniques et des traces d'oxydes), une bonne conductivité électrique intrinsèque et de permettre l'obtention d'une bonne qualité de surface.

[0017] La charge conductrice peut être sous la forme de particules, de nodules ou d'agrégats, de préférence avec une taille moyenne de particules primaires ayant une dimension d'au plus 50 nm, de préférence allant de 20 à 50 nm environ, et de façon particulièrement préférée allant de 30 à 40 nm environ.

[0018] En considérant plusieurs particules, nodules ou agrégats de la poudre de charge conductrice selon l'invention, le terme « dimension » représente la distribution de tailles D50, cette distribution étant classiquement déterminée par des méthodes bien connues de l'homme du métier.

[0019] La dimension de la ou des particules conductrices selon l'invention peut être par exemple déterminée par microscopie, notamment par microscope électronique à balayage (MEB), par microscope électronique transmission (MET), ou par diffraction laser.

[0020] La distribution des tailles D50 est de préférence mesurée par diffraction laser, par exemple à l'aide d'un granulomètre à diffraction de rayon laser. La distribution des tailles D50 indique que 50% en volume de la population des particules a un diamètre de sphère équivalente inférieure à la valeur donnée.

[0021] La présence d'au moins 50% en poids d'un polymère de propylène et d'au plus 10% en poids de polymère(s) polaire(s) par rapport au poids total de polymère(s) dans la composition polymère permet d'incorporer suffisamment de charge conductrice pour rendre la couche semi-conductrice, tout en garantissant de bonnes propriétés mécaniques. A contrario, certains polymères d'éthylène tels que le LDPE ne permettent pas d'incorporer une quantité suffisante de charge conductrice sans éviter une dégradation des propriétés mécaniques.

[0022] La charge conductrice peut avoir une surface spécifique selon la méthode BET allant de 50 à 150 m²/g environ, de préférence de 70 à 140 m²/g environ, et de façon particulièrement préférée de 80 à 120 m²/g environ.

[0023]

[0024] Dans la présente description, la surface spécifique de la charge inorganique conductrice peut être facilement déterminée selon la norme DIN 9277 (2010).

[0025] La charge conductrice comprend de préférence une quantité faible de substances ioniques, typiquement moins de 100 ppm, par exemple moins de 10 ppm. Cette quantité peut par exemple être déterminée par spectroscopie à plasma à couplage inductif ou la méthode décrite dans J. Tanaka, "Interfacial Aging Phenomena In Power Cable Insulation systems", Institute of Materials Science, University of Connecticut,

Progress Report No. 8 and 9, September 13, 1988 ([0019]).

- [0026] Les noirs d'acétylène de l'invention sont de préférence choisis parmi ceux ayant au moins l'une des caractéristiques suivantes :
- un nombre d'absorption d'iode (iodine absorption number) allant de 45 g/kg à 300 g/kg environ, mesuré selon la norme (ASTM D-1510),
 - un nombre d'absorption d'huile de type DBP (dibutylphthalate) allant de 100 cm³ / 100g à 300 cm³/100g environ, mesuré selon la norme ASTM D-2414,
 - une densité apparente allant de 200 g/ml à 400 g/ml environ, mesurée selon la norme ASTM D-1513,
 - une surface spécifique CTAB (bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium) allant de 40 à 300 m²/g environ, mesurée selon la norme ASTM D-6556,
 - un taux de soufre inférieur à 200 ppm.
- [0027] **Le polymère de propylène**
- [0028] Dans la présente description, on entend par « polymère » tout type de polymère, tel que par exemple les homopolymères ou les copolymères (e.g. copolymère séquencé, copolymère statistique, terpolymère, ...etc).
- [0029] La composition polymère comprend au moins 50% en poids environ, de préférence au moins 60% en poids environ, de façon particulièrement préférée au moins 70% en poids environ, et de façon plus particulièrement préférée au moins 80% en poids environ, de polymère(s) de propylène par rapport au poids total de polymère(s) dans la composition polymère.
- [0030] Le polymère de propylène peut être un homopolymère ou un copolymère de propylène P₁, et de préférence un copolymère de propylène P₁.
- [0031] L'homopolymère de propylène P₁ a de préférence un module élastique allant de 1250 à 1600 MPa environ.
- [0032] Dans la présente description, le module élastique ou module d'Young d'un polymère (connu sous l'anglicisme « Tensile Modulus ») est bien connu de l'homme du métier, et peut être facilement déterminé selon la norme ISO 527-1, -2 (2012). La norme ISO 527 présente une première partie, notée « ISO 527-1 », et une deuxième partie, notée « ISO 527-2 » spécifiant les conditions d'essai relatives aux principes généraux de la première partie de la norme ISO 527.
- [0033] À titre d'exemples de copolymères de propylène P₁, on peut citer les copolymères de propylène et d'oléfine, l'oléfine étant notamment choisie parmi l'éthylène et une oléfine α_1 différente du propylène.
- [0034] L'éthylène ou l'oléfine α_1 différente du propylène du copolymère de propylène et d'oléfine représente de préférence au plus 45% en mole environ, de façon particulièrement préférée au plus 40% en mole environ, et de façon plus particulièrement préférée au plus 35% en mole environ, par rapport au nombre de moles total de co-

polymère de propylène et d'oléfine.

- [0035] Le pourcentage en mole d'éthylène ou d'oléfine α_1 dans le copolymère de propylène P_1 peut être déterminé par résonance magnétique nucléaire (RMN), par exemple selon la méthode décrite dans Masson et al., *Int. J. Polymer Analysis & Characterization*, **1996**, Vol.2, 379-393.
- [0036] L'oléfine α_1 différente du propylène peut répondre à la formule $\text{CH}_2=\text{CH-R}^1$, dans laquelle R^1 est un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 12 atomes de carbone, notamment choisie parmi les oléfines suivantes : 1-butène, 1-pentène, 4-méthyl-1-pentène, 1-hexène, 1-octène, 1-décène, 1-dodécène, et un de leurs mélanges.
- [0037] Les copolymères de propylène et d'éthylène sont préférés à titre de copolymère de propylène P_1 .
- [0038] Le copolymère de propylène P_1 peut être un copolymère de propylène homophasique ou un copolymère de propylène hétérophasique, et de préférence un copolymère de propylène (hétérophasique).
- [0039] Dans l'invention, le copolymère de propylène homophasique P_1 a de préférence un module élastique allant de 600 à 1200 MPa environ, et de façon particulièrement préférée allant de 800 à 1100 MPa environ.
- [0040] Le copolymère de propylène homophasique P_1 est avantageusement un copolymère statistique de propylène P_1 .
- [0041] L'éthylène ou l'oléfine α_1 différente du propylène du copolymère de propylène homophasique P_1 représente de préférence au plus 20% en mole environ, de façon particulièrement préférée au plus 15% en mole environ, et de façon plus particulièrement préférée au plus 10% en mole environ, par rapport au nombre de moles total du copolymère de propylène homophasique P_1 .
- [0042] L'éthylène ou l'oléfine α_1 différente du propylène du copolymère de propylène homophasique P_1 peut représenter au moins 1% en mole environ, par rapport au nombre de moles total de copolymère de propylène homophasique P_1 .
- [0043] À titre d'exemple de copolymère statistique de propylène P_1 , on peut citer celui commercialisé par la société Borealis sous la référence Bormed® RB 845 MO ou celui commercialisé par la société Total Petrochemicals sous la référence PPR3221.
- [0044] Le copolymère de propylène hétérophasique (ou hétérophasé) P_1 peut comprendre une phase thermoplastique de type propylène et une phase élastomère thermoplastique de type copolymère d'éthylène et d'une oléfine α_2 .
- [0045] L'oléfine α_2 de la phase élastomère thermoplastique du copolymère de propylène hétérophasique P_1 peut être le propylène.
- [0046] La phase élastomère thermoplastique du copolymère de propylène hétérophasique P_1 peut représenter au moins 20% en poids environ, et de préférence au moins 45% en

poids environ, par rapport au poids total du copolymère de propylène hétérophasique P₁.

- [0047] Le copolymère de propylène hétérophasique P₁ a de préférence un module élastique allant de 50 à 1200 MPa environ, et de façon particulièrement préférée : soit un module élastique allant de 50 à 550 MPa environ, et de façon plus particulièrement préférée allant de 50 à 300 MPa environ ; soit un module élastique allant de 600 à 1200 MPa environ, et de façon plus particulièrement préférée allant de 800 à 1200 MPa environ.
- [0048] À titre d'exemple de copolymère de propylène hétérophasique, on peut mentionner le copolymère de propylène hétérophasique commercialisé par la société LyondellBasell sous la référence Adflex® Q 200 F, ou le copolymère hétérophasique commercialisé par la société LyondellBasell sous la référence Moplen EP®2967.
- [0049] L'homopolymère ou le copolymère de propylène P₁ peut avoir une température de fusion supérieure à 110°C environ, de préférence supérieure à 130°C environ, de façon particulièrement préférée supérieure à 135°C environ, et de façon plus particulièrement préférée allant de 140 à 170°C environ.
- [0050] L'homopolymère ou le copolymère de propylène P₁ peut avoir une enthalpie de fusion allant de 20 à 100 J/g environ.
- [0051] L'homopolymère de propylène P₁ a de préférence une enthalpie de fusion allant de 80 à 90 J/g environ.
- [0052] Le copolymère de propylène homophasique P₁ a de préférence une enthalpie de fusion allant de 40 à 90 J/g environ, et de façon particulièrement préférée allant de 50 à 85 J/g.
- [0053] Le copolymère de propylène hétérophasique P₁ a de préférence une enthalpie de fusion allant de 20 à 50 J/g environ.
- [0054] L'homopolymère ou le copolymère de propylène P₁ peut avoir un indice de fluidité allant de 0,5 à 3 g/10 min ; notamment déterminé à 230°C environ avec une charge de 2,16 kg environ selon la norme ASTM D1238-00, ou la norme ISO 1133.
- [0055] Le copolymère de propylène homophasique P₁ a de préférence un indice de fluidité allant de 1,0 à 2,75 g/10 min, et de préférence encore allant de 1,2 à 2,5 g/10 min ; notamment déterminé à 230°C environ avec une charge de 2,16 kg environ selon la norme ASTM D1238-00, ou la norme ISO 1133.
- [0056] Le copolymère de propylène hétérophasique P₁ peut avoir un indice de fluidité allant de 0,5 à 3 g/10 min, et de préférence allant de 0,6 à 1,2 g/10 min environ ; notamment déterminé à 230°C environ avec une charge de 2,16 kg environ selon la norme ASTM D1238-00, ou la norme ISO 1133.
- [0057] L'homopolymère ou le copolymère de propylène P₁ peut avoir une densité allant de 0,81 à 0,92 g/cm³ environ ; notamment déterminé selon la norme ISO 1183A (à une température de 23°C).

- [0058] Le copolymère de propylène P₁ a de préférence une densité allant de 0,85 à 0,91 g/cm³, et de façon particulièrement préférée allant de 0,87 à 0,91 g/cm³ ; notamment déterminé selon la norme ISO 1183A (à une température de 23°C).
- [0059] La composition polymère peut comprendre plusieurs polymères de propylène, et en particulier plusieurs copolymères de propylène P₁ différents, notamment deux copolymères de propylène P₁ différents, lesdits copolymères de propylène P₁ étant tels que définis ci-dessus.
- [0060] En particulier, la composition polymère peut comprendre un copolymère homophasique de propylène (en tant que premier copolymère de propylène P₁) et un copolymère de propylène hétérophasique (en tant que deuxième copolymère de propylène P₁), ou deux copolymères de propylène hétérophasiques différents, et de préférence un copolymère homophasique de propylène et un copolymère de propylène hétérophasique.
- [0061] Lorsque la composition polymère comprend un copolymère de propylène homophasique et un copolymère de propylène hétérophasique, ledit copolymère de propylène hétérophasique a de préférence un module élastique allant de 50 à 300 MPa environ.
- [0062] Selon une forme de réalisation de l'invention, les deux copolymères de propylène hétérophasiques ont un module élastique différent. De préférence, la composition polymère comprend un premier copolymère de propylène hétérophasique ayant un module élastique allant de 50 à 550 MPa environ, et de façon particulièrement préférée allant de 50 à 300 MPa environ ; et un deuxième copolymère de propylène hétérophasique ayant un module élastique allant de 600 à 1200 MPa environ, et de façon plus particulièrement préférée allant de 800 à 1200 MPa environ.
- [0063] Avantageusement, les premier et deuxième copolymères de propylène hétérophasiques ont un indice de fluidité tel que défini dans l'invention.
- [0064] Ces combinaisons de copolymères de propylène P₁ peuvent permettre avantageusement d'améliorer les propriétés mécaniques de la couche semi-conductrice. En particulier, la combinaison permet d'obtenir des propriétés mécaniques optimisées de la couche semi-conductrice, notamment en termes d'élongation à la rupture, et de flexibilité ; et/ou permet de former une couche semi-conductrice plus homogène, notamment favorise la dispersion du liquide diélectrique dans le ou les polymères de propylène de ladite couche semi-conductrice.
- [0065] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le copolymère de propylène P₁ ou les copolymères de propylène P₁ lorsqu'il y en a plusieurs, représente(nt) au moins 50% en poids environ, de préférence de 55 à 90% en poids environ, et de façon particulièrement préférée de 60 à 90% en poids environ, par rapport au poids total de polymère(s) dans la composition polymère.

- [0066] Le copolymère de propylène homophasique P_1 peut représenter au moins 20% en poids, et de préférence de 30 à 70% en poids, par rapport au poids total de polymère(s) dans la composition polymère.
- [0067] Le copolymère de propylène hétérophasique P_1 ou les copolymères de propylène hétérophasiques P_1 lorsqu'il y en a plusieurs, peu(ven)t représenter de 5 à 95% en poids environ, de préférence de 50 à 90% en poids environ, et de façon particulièrement préférée de 60 à 80% en poids environ, par rapport au poids total de polymère(s) dans la composition polymère.
- [0068] **Autres polymères dans la composition polymère**
- [0069] La composition polymère peut comprendre en outre un homopolymère ou un copolymère d'oléfine P_2 .
- [0070] Ledit homopolymère ou copolymère d'oléfine P_2 est de préférence différent dudit homopolymère ou un copolymère de propylène P_1 .
- [0071] L'oléfine du copolymère d'oléfine P_2 peut être choisie parmi l'éthylène et une oléfine α répondant à la formule $\text{CH}_2=\text{CH-R}^2$, dans laquelle R^2 est un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone.
- [0072] L'oléfine α est de préférence choisie parmi les oléfines suivantes : propylène, 1-butène, isobutylène, 1-pentène, 4-méthyl-1-pentène, 1-hexène, 1-octène, 1-décène, 1-dodécène, et un de leurs mélanges.
- [0073] L'oléfine α de type propylène, 1-hexène ou 1-octène est particulièrement préférée.
- [0074] La combinaison de polymères P_1 et P_2 permet d'obtenir une composition polymère présentant de bonnes propriétés mécaniques, notamment en termes de module élastique, et électriques.
- [0075] L'homopolymère ou le copolymère d'oléfine P_2 est de préférence un polymère d'éthylène.
- [0076] Le polymère d'éthylène comprend de préférence au moins 80% en mole environ d'éthylène, de façon particulièrement préférée au moins 90% en mole environ d'éthylène, et de façon plus particulièrement préférée au moins 95% en mole environ d'éthylène, par rapport au nombre de moles total du polymère d'éthylène.
- [0077] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le polymère d'éthylène est choisi parmi les polymères d'éthylène basse densité (LDPE), les polymères d'éthylène linéaire basse densité (LLDPE), les polymères d'éthylène moyenne densité (MDPE), et les polymères d'éthylène haute densité (HDPE) ; notamment selon la norme ISO 1183A (à une température de 23°C).
- [0078] De préférence, le polymère d'éthylène est un LLDPE.
- [0079] Dans la présente description, l'expression « basse densité » signifie ayant une densité allant de 0,91 à 0,925 environ, ladite densité étant mesurée selon la norme ISO 1183A (à une température de 23°C).

- [0080] Dans la présente description, l'expression « moyenne densité » signifie ayant une densité allant de 0,926 à 0,940 environ, ladite densité étant mesurée selon la norme ISO 1183A (à une température de 23°C).
- [0081] Dans la présente description, l'expression « haute densité » signifie ayant une densité allant de 0,941 à 0,965, ladite densité étant mesurée selon la norme ISO 1183A (à une température de 23°C).
- [0082] Le polymère d'éthylène comprend de préférence au moins 80% en mole environ d'éthylène, de façon particulièrement préférée au moins 90% en mole environ d'éthylène, et de façon plus particulièrement préférée au moins 95% en mole environ d'éthylène, par rapport au nombre de moles total du polymère d'éthylène.
- [0083] Le pourcentage en mole d'éthylène dans le polymère d'éthylène peut être déterminé par résonance magnétique nucléaire (RMN), par exemple selon la méthode décrite dans Masson et al., Int. J. Polymer Analysis & Characterization, **1996**, Vol.2, 379-393.
- [0084] Le polymère d'éthylène a de préférence un module de flexion d'au moins 150 MPa, et de façon particulièrement préférée d'au moins 400 MPa, déterminé selon la méthode ISO 178. Outre, en comparaison avec d'autres polymères d'éthylène partiellement cristallins, le polymère d'éthylène a de préférence un point de fusion d'au moins 110°C mesuré par DSC.
- [0085] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, l'homopolymère ou copolymère d'oléfine P₂ représente de 5 à 30% en poids environ, et de façon particulièrement préférée de 10 à 20% en poids environ, par rapport au poids total de polymère(s) dans la composition polymère.
- [0086] Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, la composition polymère comprend deux copolymères de propylène P₁ tels qu'un copolymère de propylène homophasique et un copolymère de propylène hétérophasique ou deux copolymères de propylène hétérophasiques différents ; et un homopolymère ou copolymère d'oléfine P₂ tel qu'un polymère d'éthylène. Cette combinaison de copolymères de propylène P₁ et d'un homopolymère ou copolymère d'oléfine P₂ permet d'améliorer encore les propriétés mécaniques de la couche semi-conductrice, tout en garantissant une bonne conductivité thermique.
- [0087] Le ou les copolymères de propylène P₁ et l'homopolymère ou copolymère d'oléfine P₂ peuvent représenter au moins 80% en poids, de préférence au moins 90% en poids, et de façon particulièrement préférée au moins 95% en poids par rapport au poids total de polymère(s) dans la composition polymère.
- [0088] Plus particulièrement, la composition polymère peut comprendre uniquement le ou les copolymères de propylène P₁ et l'homopolymère ou copolymère d'oléfine P₂, tels que définis dans l'invention, en tant que polymère(s).
- [0089] Le ou les copolymères de propylène P₁ et l'homopolymère ou copolymère d'oléfine

P₂ ne sont pas nécessairement miscibles au sein de la composition polymère. En d'autres termes, leur miscibilité n'est pas essentielle pour obtenir une couche semi-conductrice présentant un état de surface amélioré, notamment un aspect lisse et/ou présentant une diminution du nombre de protubérances, de préférence tout en garantissant de bonnes propriétés mécaniques.

[0090] La composition polymère du câble de l'invention comprend au plus 10% en poids environ, de préférence au plus 8% en poids environ, et de façon particulièrement préférée au plus 5% en poids environ, de polymère(s) polaire(s) par rapport au poids total de polymère(s) dans la composition polymère.

[0091] Dans la présente description, l'expression « polaire » signifie que le polymère de ce type comporte une ou plusieurs fonctions polaires, telles que par exemple des groupements acétate, acrylate, hydroxyle, nitrile, carboxyle, carbonyle, éther, ester, ou tous autres groupements à caractère polaire bien connus dans l'art antérieur tels que notamment les groupements silane. Par exemple, un polymère polaire est un polymère choisi parmi les copolymères d'éthylène du type copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA), copolymère d'éthylène et de butyle acrylate (EBA), copolymère d'éthylène et d'éthyle acrylate (EEA), copolymère d'éthylène et d'acrylate de méthyle (EMA), et copolymère d'éthylène et d'acide acrylique (EAA).

[0092] La composition polymère ne comprend pas de préférence de polymère(s) polaire(s). En effet, ceux-ci peuvent diminuer la résistance au vieillissement thermique (e.g. stabilité thermique) de la couche semi-conductrice de l'invention ; lorsqu'ils sont utilisés en grandes quantités, ils peuvent rendre la couche semi-conductrice pelable, ce qui n'est pas l'effet recherché dans le cadre de la présente invention; et des résidus polaires peuvent migrer dans la couche isolante voisine et ainsi détériorer l'angle de pertes électriques (tangente delta) ainsi que négativement influencer la répartition des charges d'espace.

[0093] La composition de l'invention est une composition homogène en ce qu'elle se présente sous la forme d'une seule phase polymère dans le cas où les polymères sont miscibles, ou sous la forme d'au moins deux phases, la première étant uniformément dispersée dans la seconde pour former une composition homogène.

[0094] Lorsque la composition est sous la forme d'au moins deux phases, la présence de plusieurs phases peut provenir du mélange de deux polyoléfines différentes, tel qu'un mélange de polymères de propylène différents ou un mélange d'un polymère de propylène et d'un polymère d'éthylène.

[0095] Les polymères utilisés dans la composition polymère présentent l'avantage de ne pas produire de séparation de phase importante à l'état fondu, facilitant leur malaxage et leur extrusion pour former la couche semi-conductrice.

[0096] **Le liquide diélectrique**

- [0097] La composition polymère de l'invention comprend de préférence en outre un liquide diélectrique, notamment formant un mélange intime avec les polymères de la composition polymère.
- [0098] Le liquide diélectrique améliore l'interface charge conductrice / polymère de propylène. La présence du liquide diélectrique permet ainsi d'obtenir de meilleures propriétés diélectriques (i.e. meilleure isolation électrique), et notamment une meilleure rigidité diélectrique de la couche semi-conductrice obtenue à partir de la composition polymère. Sa présence peut également permettre d'améliorer les propriétés mécaniques et/ou la tenue au vieillissement de ladite couche semi-conductrice.
- [0099] Le liquide diélectrique est également bien connu de l'homme du métier sous le nom d'« huile diélectrique » ou de « fluide diélectrique ».
- [0100] À titre d'exemples de liquide diélectrique, on peut citer les huiles minérales (e.g. huiles naphéniques, huiles paraffiniques ou huiles aromatiques) ; les huiles végétales (e.g. huile de soja, huile de lin, huile de colza, huile de maïs ou huile de ricin) ; ou les huiles synthétiques telles que les hydrocarbures aromatiques (alkylbenzènes, alkyl-naphtalènes, alkylbiphényles, alkydiaryléthylènes, etc...), les huiles de silicone, les éther-oxydes, les esters organiques, ou les hydrocarbures aliphatiques.
- [0101] Les hydrocarbures aromatiques, les huiles de silicone, et les hydrocarbures aliphatiques sont préférés en tant qu'huiles synthétiques.
- [0102] Selon un mode de réalisation particulier, le liquide diélectrique représente de 1% à 20% en poids environ, de préférence de 2 à 15% en poids environ, et de façon particulièrement préférée de 3 à 12% en poids environ, par rapport au poids total de la composition polymère.
- [0103] Le liquide diélectrique comprend de préférence au moins une huile minérale.
- [0104] L'huile minérale est généralement liquide à 20-25°C environ.
- [0105] L'huile minérale est avantageusement choisie parmi les huiles naphéniques et les huiles paraffiniques.
- [0106] L'huile minérale est obtenue à partir du raffinage d'un brut pétrolier.
- [0107] Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, l'huile minérale comprend une teneur en carbone paraffinique (Cp) allant de 45 à 65% atomique environ, une teneur en carbone naphénique (Cn) allant de 35 à 55% atomique environ, et une teneur en carbone aromatique (Ca) allant de 0,5 à 10% atomique environ.
- [0108] Le liquide diélectrique peut comprendre au moins 70% en poids environ d'huile minérale, de préférence au moins 80% en poids environ d'huile minérale, et de façon particulièrement préférée au moins 90% en poids environ d'huile minérale par rapport au poids total du liquide diélectrique.

- [0109] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le liquide diélectrique comprend une huile minérale et au moins un composé polaire de type benzophénone, acétophénone ou un de leurs dérivés.
- [0110] Dans un mode de réalisation particulier, le composé polaire de type benzophénone, acétophénone ou un de leurs dérivés représente au moins 2,5% en poids environ, de préférence au moins 3,5% en poids environ, et de façon particulièrement préférée au moins 4% en poids environ, par rapport au poids total du liquide diélectrique.
- [0111] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le composé polaire de type benzophénone, acétophénone ou un de leurs dérivés est choisi parmi la benzophénone, la dibenzosubérone, la fluorénone et l'anthrone. La benzophénone est particulièrement préférée.
- [0112] Le liquide diélectrique peut comprendre au plus 30% en poids environ, de préférence au plus 20% en poids environ, et encore plus préférentiellement au plus 15% en poids environ, de composé polaire de type benzophénone, acétophénone ou un de leurs dérivés, par rapport au poids total du liquide diélectrique. Cette quantité maximale permet de garantir des pertes diélectriques modérées, voire faibles (e.g. inférieures à 10^{-3} environ), et également d'éviter la migration du liquide diélectrique hors de la couche électriquement isolante.
- [0113] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le composé polaire de type benzophénone, acétophénone ou un de leurs dérivés est choisi parmi la benzophénone, la dibenzosubérone, la fluorénone et l'anthrone. La benzophénone est particulièrement préférée.
- [0114] **Additifs**
- [0115] La composition polymère peut comprendre en outre un ou plusieurs additifs.
- [0116] Les additifs sont bien connus de l'homme du métier.
- [0117] Les additifs peuvent être choisis parmi des antioxydants, des agents favorisant la mise en œuvre tels que des lubrifiants, des désactivateurs de métaux, des agents compatibilisants, des agents de couplage, des agents anti-UV, des composés réduisant les arborescences d'eau, des pigments, et un de leurs mélanges.
- [0118] La composition polymère peut typiquement comprendre de 0,01 à 5% en poids environ, et de préférence de 0,1 à 2% en poids environ d'additif(s), par rapport au poids total de la composition polymère.
- [0119] Plus particulièrement, les antioxydants permettent de protéger la composition polymère des contraintes thermiques engendrées lors des étapes de fabrication du câble ou de fonctionnement du câble.
- [0120] L'antioxydant peut être choisi parmi les phénols encombrés, les amines aromatiques, les hétérocycliques aromatiques azotés, les antioxydants à base de soufre, et les antioxydants à base de phosphore, et de préférence parmi les phénols encombrés.

- [0121] À titre d'exemples de phénols encombrés, on peut citer le pentaérythritol-tétrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate) (Irganox® 1010), l'octadécyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate (Irganox® 1076), le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène (Irganox® 1330), le 4,6-bis(octylthiométhyl)-o-crésol (Irgastab® KV10 ou Irganox® 1520), le 2,2'-thiobis(6-tert-butyl-4-méthylphénol) (Irganox® 1081), le 2,2'-thiodiéthylène bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl) propionate] (Irganox® 1035), le 2,2'-méthylènebis(6-tert-butyl-4-méthylphénol) ou le tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate (Irganox® 3114).
- [0122] À titre d'exemples d'amines aromatiques, on peut citer les phénylène diamines (e.g. paraphénylène diamines telles que 1PPD ou 6PPD), les diphenylamine styrène, les diphenylamines, ou le 4-(1-méthyl-1-phényléthyl)-N-[4-(1-méthyl-1-phényléthyl)phényl]aniline (Naugard 445).
- [0123] À titre d'exemples d'hétérocycliques aromatiques azotés, on peut citer les mercaptobenzimidazoles ou les dérivés de la quinoline tels que les 2,2,4-triméthyl-1,2 dihydroquinolines polymérisées (TMQ), et de préférence les mercaptobenzimidazoles.
- [0124] À titre d'exemples d'antioxydants à base de soufre, on peut citer les thioéthers tels que le didodécyl-3,3'-thiodipropionate (Irganox® PS800), le distéarylthiodipropionate ou dioctadécyl-3,3'-thiodipropionate (Irganox® PS802), le bis[2-méthyle-4-{3-n-alkyle (C₁₂ ou C₁₄) thiopropionyloxy}-5-tert-butylphényl]sulfide, le thiobis[2-tert-butyl-5-méthyle-4,1-phénylène] bis [3-(dodécylthio)propionate], ou le 4,6-bis(octylthiométhyle)-o-crésol (Irganox® 1520 ou Irgastab® KV10).
- [0125] À titre d'exemples d'antioxydants à base de phosphore, on peut citer les phosphites ou les phosphonates, tels que le tris(2,4-di-tert-butyl-phényle) phosphite (Irgafos® 168) ou le bis(2,4-di-tert-butylphényl) pentaérythritol diphosphite (Ultranox® 626).
- [0126] Le désactivateur de métal peut être choisi parmi les hétérocycles aromatiques azotés, et les composés aromatiques comprenant au moins une fonction -NH-C(=O)-, et de préférence parmi les composés aromatiques comprenant au moins une fonction -NH-C(=O)-. La présence de l'oxygène dans le désactivateur de métal est importante pour pouvoir immobiliser durablement les ions métalliques.
- [0127] À titre d'exemples d'hétérocycliques aromatiques azotés, on peut citer les dérivés de la quinoline tels que les 2,2,4-triméthyl-1,2 dihydroquinolines polymérisées (TMQ).
- [0128] À titre d'exemples de composés aromatiques comprenant au moins une fonction -NH-C(=O)-, on peut citer ceux comprenant deux fonctions -NH-C(=O)-, de préférence comprenant deux fonctions -NH-C(=O)- liées de façon covalente, et de façon plus particulièrement préférée comprenant un groupe divalent -NH-C(=O)-C(=O)-NH- ou -C(=O)-NH-NH-C(=O)-, tels que le 2,2' oxamidobis-

[éthyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl) propionate] (Naugard XL-1), le 2',3-bis[[3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy phenyl] propionyl]] propionohydrazide ou 1,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl) hydrazine (Irganox® 1024 ou Irganox® MD 1024), ou l'oxalyl bis(benzylidenehydrazide) (OABH).

- [0129] La composition polymère de la couche semi-conductrice de l'invention est une composition polymère thermoplastique. Elle n'est donc pas réticulable.
- [0130] En particulier, la composition polymère ne comprend pas d'agents de réticulation, d'agents de couplage de type silane, de peroxydes et/ou d'additifs qui permettent une réticulation. En effet de tels agents dégradent le ou les polymère(s) de la composition polymère.
- [0131] La composition polymère est de préférence recyclable.
- [0132] La composition peut comprendre en outre des charges inorganiques inertes telles que de la craie, un kaolin ou du talc ; et/ou des charges minérales sans halogènes destinées à améliorer le comportement au feu de la composition polymère.
- [0133] Les charges inorganiques inertes et/ou les charges minérales sans halogènes peuvent représenter au plus 30% en poids environ, de préférence au plus 20% en poids environ, de façon particulièrement préférée au plus 10% en poids environ, et de façon plus particulièrement préférée de 0,1 à 5% en poids environ, par rapport au poids total de la composition polymère.
- [0134] Afin de garantir un câble électrique dit « HFFR » pour l'anglicisme « Halogen Free Flame Retardant », le câble de l'invention ne comprend préférentiellement pas de composés halogénés. 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.
- [0135] **La couche semi-conductrice**
- [0136] La couche semi-conductrice du câble de l'invention est de préférence une couche non réticulée, ou en d'autres termes une couche thermoplastique.
- [0137] Dans l'invention, l'expression « couche non réticulée » ou « couche thermoplastique » signifie une couche dont le taux de gel selon la norme ASTM D2765-01 (extraction au xylène) est d'au plus 30% environ, de préférence d'au plus 20% environ, de façon particulièrement préférée d'au plus 10% environ, de façon plus particulièrement préférée d'au plus 5% environ, et de façon encore plus particulièrement préférée de 0%.
- [0138] Dans un mode de réalisation de l'invention, la couche semi-conductrice, de préférence non réticulée, présente une résistance à la traction d'au moins 7 MPa environ, de préférence d'au moins 10 MPa environ, et de façon particulièrement préférée d'au moins 12,5 MPa environ.
- [0139] La résistance à la traction est mesurée par un essai de traction sur éprouvette haltère

H2, en particulier à une vitesse de traction de 25 mm/min.

- [0140] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, la couche semi-conductrice, de préférence non réticulée, présente une élongation à la rupture d'au moins 150 % environ, de préférence d'au moins 250 % environ, et de façon particulièrement préférée d'au moins 350 % environ.
- [0141] L'élongation à la rupture est mesurée par un essai de traction sur éprouvette haltère H2, en particulier à une vitesse de traction de 25 mm/min.
- [0142] La couche semi-conductrice du câble de l'invention est de préférence une couche recyclable.
- [0143] La couche semi-conductrice de l'invention peut être une couche extrudée, notamment par des procédés bien connus de l'homme du métier.
- [0144] La couche semi-conductrice présente une épaisseur variable en fonction du type de câble envisagé. En particulier, lorsque le câble conforme à l'invention est un câble à moyenne tension, l'épaisseur de la couche semi-conductrice est typiquement de 0,3 à 1,5 mm environ, et plus particulièrement de 0,5 mm environ. Lorsque le câble conforme à l'invention est un câble haute tension, l'épaisseur de la couche semi-conductrice varie typiquement de 1,0 à 4 mm (pour des tensions de l'ordre 150 kV environ) et pour aller jusqu'à des épaisseurs allant de 3 à 5 mm environ pour des tensions supérieures à 150 kV (câbles à très haute tension). Les épaisseurs précitées dépendent, typiquement et entre autres, de la taille de l'élément électriquement conducteur allongé.
- [0145] Dans la présente description, on entend par « couche semi-conductrice » une couche dont la conductivité électrique peut être strictement supérieure à 1.10^{-8} 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, mesurée à 25°C, en courant continu.
- [0146] Dans la présente description, on entend par « couche semi-conductrice » une couche dont la résistivité volumique (mesurée à 90°C) est inférieure ou égale à 1000 [$\Omega \cdot m$].
- [0147] La couche semi-conductrice de l'invention peut comprendre au moins 50% en poids d'un polymère de propylène, au plus 10% en poids de polymère(s) polaire(s), par rapport au poids total de polymère(s) dans la composition polymère et au moins une charge conductrice choisie parmi les noirs d'acétylène, et éventuellement un ou plusieurs additifs, les ingrédients précités étant tels que définis dans l'invention.
- [0148] Les proportions des différents ingrédients dans la couche semi-conductrice peuvent être identiques à celles telles que décrites dans l'invention pour ces mêmes ingrédients dans la composition polymère.
- [0149] **Le câble**
- [0150] Le câble électrique peut comprendre au moins un élément électriquement conducteur allongé, et la couche semi-conductrice telle que définie dans l'invention, ladite couche

semi-conductrice entourant ledit élément électriquement conducteur allongé.

[0151] L'élément électriquement conducteur allongé peut être un conducteur monocorps tel que par exemple un fil métallique ou un conducteur multicorps tel qu'une pluralité de fils métalliques torsadés ou non.

[0152] L'élément électriquement conducteur allongé peut être en aluminium, en alliage d'aluminium, en cuivre, en alliage de cuivre, et de préférence en cuivre ou en alliage de cuivre.

[0153] Le câble peut comprendre en outre une couche électriquement isolante.

[0154] Selon la présente invention, l'expression « couche électriquement isolante » signifie une couche dont la conductivité électrique peut être d'au plus 1.10^{-8} S/m (Siemens par mètre) environ, de préférence d'au plus 1.10^{-9} S/m, et de façon particulièrement préférée d'au plus 1.10^{-10} S/m (Siemens par mètre), mesurée à 25°C en courant continu.

[0155] La couche électriquement isolante a plus particulièrement une conductivité électrique inférieure à celle de la couche semi-conductrice. Plus particulièrement, la conductivité électrique de la couche semi-conductrice peut être au moins 10 fois supérieure à la conductivité électrique de la couche électriquement isolante, de préférence au moins 100 fois supérieure à la conductivité électrique de la couche électriquement isolante, et de façon particulièrement préférée au moins 1000 fois supérieure à la conductivité électrique de la couche électriquement isolante.

[0156] La couche électriquement isolante de l'invention entoure de préférence l'élément électriquement conducteur allongé.

[0157] La couche électriquement isolante peut être une couche semi-conductrice interne ou externe.

[0158] En d'autres termes, lorsque la couche semi-conductrice est une couche semi-conductrice interne, la couche électriquement isolante entoure la couche semi-conductrice.

[0159] Dans un mode de réalisation préféré, la couche semi-conductrice interne est en contact physique direct avec l'élément électriquement conducteur allongé.

[0160] Dans la présente description, l'expression « en contact physique direct » signifie qu'aucune couche, de quelque nature que ce soit, ne vient s'intercaler entre ledit élément électriquement conducteur allongé et la couche semi-conductrice. En d'autres termes, le câble ne comprend pas de couche(s) intermédiaire(s), notamment de couche(s) comprenant au moins un polymère, positionnée(s) entre ledit élément électriquement conducteur allongé et la couche semi-conductrice.

[0161] Dans un mode de réalisation préféré, la couche semi-conductrice interne est en contact physique direct avec la couche électriquement isolante.

[0162] Lorsque la couche semi-conductrice est une couche semi-conductrice externe, celle-ci peut entourer la couche électriquement isolante.

- [0163] Dans un mode de réalisation préféré, la couche semi-conductrice externe est en contact physique direct avec la couche électriquement isolante.
- [0164] La couche semi-conductrice du câble de l'invention est de préférence une couche semi-conductrice interne. En effet, dans les applications de câble haute tension en courant alternatif, il est particulièrement avantageux qu'au moins la couche semi-conductrice interne entre l'élément électriquement conducteur allongé et la couche électriquement isolante ait un état de surface lisse puisque le gradient du champ électrique en courant alternatif dans le câble en conditions de fonctionnement ou de tests est plus élevée dans cette zone.
- [0165] La couche électriquement isolante est de préférence en un matériau polymère thermoplastique, et de façon particulièrement préférée obtenue à partir d'une composition polymère comprenant au moins un matériau polymère thermoplastique à base de polypropylène, notamment comprenant au moins un homo- ou copolymère de propylène homophasique et/ou au moins un homo- ou copolymère de propylène hétérophasique, et éventuellement au moins un polymère d'éthylène.
- [0166] Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le câble électrique comprend plusieurs couches semi-conductrices entourant l'élément électriquement conducteur allongé, au moins l'une des couches semi-conductrices étant telle que définie dans l'invention (ou étant obtenue à partir d'une composition polymère telle que définie dans l'invention).
- [0167] Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, le câble comprend :
- au moins un élément électriquement conducteur allongé, notamment positionné au centre du câble,
 - une première couche semi-conductrice (couche semi-conductrice interne) entourant l'élément électriquement conducteur allongé,
 - une couche électriquement isolante entourant la première couche semi-conductrice, et
 - une deuxième couche semi-conductrice (couche semi-conductrice externe) entourant la couche électriquement isolante,
- au moins l'une des couches semi-conductrices, de préférence la première couche semi-conductrice, et de façon particulièrement préférée les deux couches semi-conductrices, étant telle(s) que définie(s) dans l'invention (ou étant obtenue(s) à partir d'une composition polymère telle que définie dans l'invention).
- [0168] Dans un mode de réalisation particulier, la première couche semi-conductrice, la couche électriquement isolante et la deuxième couche semi-conductrice constituent une isolation tricouche. En d'autres termes, la couche électriquement isolante est en contact physique direct avec la première couche semi-conductrice, et la deuxième

couche semi-conductrice est en contact physique direct avec la couche électriquement isolante.

- [0169] Le câble peut comprendre en outre une gaine extérieure de protection entourant l'élément électriquement conducteur allongé, et de préférence entourant la couche semi-conductrice telle que définie dans l'invention.
- [0170] La gaine extérieure de protection peut être en contact physique direct avec celle-ci, plus particulièrement lorsque la couche semi-conductrice est une couche semi-conductrice externe.
- [0171] La gaine extérieure de protection peut être une gaine électriquement isolante.
- [0172] Le câble électrique peut comprendre en outre un écran électrique (e.g. métallique) entourant la couche semi-conductrice telle que définie dans l'invention. Dans ce cas, la gaine extérieure de protection entoure ledit écran électrique et l'écran électrique est entre la gaine extérieure de protection et la couche semi-conductrice.
- [0173] Cet écran métallique peut être un écran dit « filaire » composé d'un ensemble de conducteurs en cuivre ou en aluminium arrangé autour et le long de la deuxième couche semi-conductrice, un écran dit « rubané » composé d'un ou de plusieurs rubans métalliques conducteurs en cuivre ou en aluminium posé(s) éventuellement en hélice autour de la couche semi-conductrice ou un ruban métallique conducteur en aluminium posé longitudinalement autour de la couche semi-conductrice et rendu étanche grâce à de la colle dans les zones de chevauchement de parties dudit ruban, ou d'un écran dit « étanche » de type tube métallique composé éventuellement de plomb ou d'alliage de plomb et entourant la couche semi-conductrice. Ce dernier type d'écran permet notamment de faire barrière à l'humidité ayant tendance à pénétrer le câble électrique en direction radiale.
- [0174] L'écran métallique du câble électrique de l'invention peut comprendre un écran dit « filaire » et un écran dit « étanche » ou un écran dit « filaire » et un écran dit « rubané ».
- [0175] Tous les types d'écrans métalliques peuvent jouer le rôle de mise à la terre du câble électrique et peuvent ainsi transporter des courants de défaut, par exemple en cas de court-circuit dans le réseau concerné.
- [0176] D'autres couches, telles que des couches gonflantes en présence d'humidité peuvent être ajoutées entre la deuxième couche semi-conductrice et l'écran métallique, ces couches permettant d'assurer l'étanchéité longitudinale du câble électrique à l'eau.
- [0177] Le câble de l'invention concerne plus particulièrement le domaine des câbles électriques fonctionnant en courant continu (DC) ou en courant alternatif (AC).
- [0178] **Procédé de fabrication du câble**
- [0179] Le câble électrique conforme au premier objet de l'invention peut être obtenu selon un procédé comprenant au moins une étape 1) d'extrusion de la composition polymère

telle que définie dans le premier objet de l'invention autour d'un élément électriquement conducteur allongé, pour obtenir une couche semi-conductrice (extrudée) entourant ledit élément électriquement conducteur allongé.

- [0180] L'étape 1) peut être réalisée par des techniques bien connues de l'homme du métier, par exemple à l'aide d'une extrudeuse.
- [0181] Lors de l'étape 1), la composition en sortie d'extrudeuse est dite « non réticulée », la température ainsi que le temps de mise en œuvre au sein de l'extrudeuse étant optimisés en conséquence.
- [0182] 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 allongé.
- [0183] De préférence, le procédé ne comprend pas d'étape de réticulation de la couche obtenue à l'étape 1).
- [0184] La couche électriquement isolante et/ou la ou les couche(s) semi-conductrice(s) du câble électrique de l'invention peuvent être obtenues par extrusion successive ou par co-extrusion.
- [0185] Préalablement à l'extrusion de chacune de ces couches autour d'au moins un élément électriquement conducteur allongé, l'ensemble des constituants nécessaires à la formation de chacune de ces couches peut être dosé et mélangé dans un mélangeur en continu de type co-malaxeur BUSS, extrudeuse bi-vis ou un autre type de mélangeur approprié pour des mélanges polymères, notamment chargés. Le mélange peut être ensuite extrudé sous forme de joncs, puis refroidi et séché pour être mis sous forme de granulés, ou alors le mélange peut être mis directement sous forme de granulés, par des techniques bien connues de l'homme du métier. Ces granulés peuvent être ensuite introduits au sein d'une extrudeuse mono-vis afin d'extruder et de déposer la composition autour de l'élément électriquement conducteur allongé pour former la couche en question.
- [0186] Les différentes compositions peuvent être extrudées les unes à la suite des autres pour entourer de façon successive l'élément électriquement conducteur allongé, et ainsi former les différentes couches du câble électrique de l'invention.
- [0187] Elles peuvent alternativement être extrudées concomitamment par co-extrusion à l'aide d'une unique tête d'extrudeuse, la co-extrusion étant un procédé bien connu de l'homme du métier.
- [0188] Que ce soit dans l'étape de formation des granulés ou dans l'étape d'extrusion sur câble, les conditions opératoires sont bien connues de l'homme du métier. Notamment, la température au sein du dispositif de mélange ou d'extrusion peut être supérieure à la température de fusion du polymère majoritaire ou du polymère ayant la température de fusion la plus élevée, parmi les polymères utilisés dans la composition à mettre en

œuvre.

Brève description des dessins

- [0189] Les dessins annexés illustrent l'invention :
- [Fig.1] La [Fig.1] représente de manière schématique une structure, en coupe transversale, d'un câble conforme à l'invention selon un premier mode de réalisation.
- [0190] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lumière des exemples qui vont suivre en référence aux figures annotées, lesdits exemples et figures étant donnés à titre illustratif et nullement limitatif.
- [0191] La [Fig.1] représente une vue schématique d'un câble électrique selon un mode de réalisation préféré conforme à l'invention.
- [0192] 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.
- [0193] Le câble électrique 1 à moyenne ou haute tension conforme au premier objet de l'invention, illustré dans la [Fig.1], comprend un élément électriquement conducteur 2 allongé central, notamment en cuivre ou en aluminium. Le câble électrique 1 comprend en outre plusieurs couches disposées successivement et coaxialement autour de cet élément électriquement conducteur allongé central 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.
- [0194] La couche électriquement isolante 4 est une couche extrudée thermoplastique (i.e. non réticulée).
- [0195] La couche semi-conductrice 3 est une couche extrudée thermoplastique (i.e. non réticulée) obtenue à partir de la composition polymère telle que définie dans l'invention.
- [0196] La couche semi-conductrice 5 est une couche extrudée thermoplastique (i.e. non réticulée).
- [0197] La présence de l'écran métallique 6 et de la gaine extérieure de protection 7 est préférable, mais non essentielle, cette structure de câble étant en tant que telle bien connue de l'homme du métier.
- [0198] **Exemple**
- [0199] Compositions polymères
- [0200] Le tableau 1 ci-dessous présente des compositions polymères dont les quantités des composés sont exprimées en pourcentage en poids par rapport au poids total des compositions polymères.
- [0201] La composition I1 est une composition polymère conforme à l'invention, la com-

position C1 est une composition représentant l'état de l'art antérieur.

[Tableaux1]

Composition polymère	I1	C1
Copolymère de propylène statistique	47,75	47,75
Polymère d'éthylène	10	10
Copolymère de propylène hétérophasique	10	10
Charge conductrice 1 : noir acétylène	25	0
Charge conductrice 2 : noir fourne	0	25
Antioxydant	1,25	1,25
Désactivateur de métal	0,5	0,5
Liquide diélectrique	5,5	5,5

[0202] L'origine des constituants rassemblés dans le tableau 1 est la suivante :

- Copolymère de propylène statistique est un copolymère statistique d'éthylène et de propylène, commercialisé par la société LyondellBasell Industries sous la référence Moplen RP210G

- Polymère d'éthylène est un polymère de type LLDPE utilisant du hexène comme co-monomère, commercialisé par la société INEOS sous la référence BPD 3642;

- Copolymère de propylène hétérophasique est un copolymère spécial d'éthylène et de propylène, commercialisé par la société LyondellBasell Industries sous la référence Hifax CA7441 A

- Charge conductrice 1 est un noir acétylène, commercialisé par la société Denka sous la référence Denka Black Granular ;

- Charge conductrice 2 est un noir fourne électroconducteur de haute pureté, commercialisé par la société Orion Engineered Carbons sous la référence Printex Kappa 10 ;

- Antioxydant est un antioxydant commercialisé par la société BASF sous la référence Irganox B225 ;

- Désactivateur de métal est un désactivateur de métal commercialisé par la société BASF sous la référence Irganox MD1024 ; et

- Liquide diélectrique est commercialisé par la société Nynas, sous la référence Nyflex BNS 28.

[0203] Préparation d'une bande obtenue à partir de la composition polymère I1

[0204] Les constituants suivants liquide diélectrique, et antioxydant de la composition polymère référencée dans le tableau 1, sont dosés et mélangés sous agitation à 75°C environ, afin de former un liquide diélectrique.

- [0205] Le liquide diélectrique est ensuite mélangé aux constituants suivants : copolymère de propylène, polyéthylène de la composition polymère référencée dans le tableau 1, dans un récipient. Puis, le mélange résultant et la charge conductrice sont mélangés à l'aide d'un malaxeur monovis co-oscillant (« Buss kneader ») à une température de 145 à 180°C environ, puis fondu à 200°C environ.
- [0206] Le mélange résultant homogénéisé et fondu est ensuite refroidi et mis sous la forme de granulés.
- [0207] Les granulés ont ensuite été extrudés à chaud pour former une bande.
- [0208] Une bande de 0,3 mm d'épaisseur a été extrudée sur une extrudeuse monovis munie d'une filière plate afin de permettre la réalisation d'un test d'état de surface. Les températures d'extrusion sont choisies en fonction des propriétés de mise en œuvre de la matrice polymère et de manière à obtenir une bande extrudée ne montrant pratiquement aucune déformation venant de la matrice polymère elle-même (e.g. infondus, gels, particules venant d'une réticulation non souhaitée, particules venant d'une dégradation d'un des polymères de la matrice polymère). En outre, un soin particulier est pris pour éviter des déformations provoquées par la libération de substances volatiles éventuellement contenues dans la composition polymère. Cela permet ainsi de mesurer des protubérances ou déformations liées principalement au procédé de dispersion et de distribution de la charge conductrice dans la matrice polymère.
- [0209] Caractérisation de l'état de surface des bandes
- [0210] Le test a été réalisé de la façon suivante : la bande extrudée obtenue ci-dessus est tenue sous une tension mécanique constante par un système de rouleaux à vitesse régulée et mise en mouvement par un enrouleur. Elle avance ainsi dans une zone de mesure d'un système de détection optique qui consiste en une source lumineuse d'un côté de la zone de mesure et une caméra de l'autre côté de la zone de mesure. L'orientation du système de détection par rapport à la surface de la bande en mouvement est tangentielle. La caméra en ligne couplée à un ordinateur enregistre simultanément les images de la surface de bande extrudée et procède à une analyse d'image. Le résultat est une description détaillée du nombre de défauts présents à la surface de la bande, classés par taille et par forme. La mesure est faite par réflexion. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2 ci-dessous et indiquent le nombre de défauts ou protubérances par m².
- [0211] Résultats
- [0212] Les résultats du test d'état de surface précité, et d'autres tests mécaniques et électriques sont rassemblés dans le tableau 2 ci-dessous.
- [0213] Les tests de résistance à la rupture et d'élongation à la rupture sont effectués selon la Norme NF EN 60811-1-1, à l'aide d'un appareil commercialisé sous la référence 3345 par la société Instron. La résistance à la rupture et l'élongation à la rupture sont

mesurées par un essai de traction sur éprouvette haltère H2, en particulier à une vitesse de traction de 25 mm/min ; à l'état initial, ou après un vieillissement thermique à l'air, par exemple dans une étuve. Les conditions de vieillissement thermique choisies sont les suivantes : durée de 240 heures environ (10 jours), et température isotherme et constante de 135°C environ.

- [0214] La « mesure PEA » indiquée dans le tableau correspond à une mesure effectuée selon le test dit PEA (pour l'anglais « Pulsed Electro-Acoustic test bench »).
- [0215] Le principe du test électroacoustique PEA, est de soumettre un échantillon diélectrique ayant une densité de charge $\rho(x)$, placé entre une électrode à haute tension et une électrode de masse, à un champ électrique de type pulsé qui induit une variation des forces électrostatiques sur les charges électriques contenues dans l'échantillon. Comme ces forces électrostatiques sont en équilibre avec les forces élastiques, le champ pulsé induit la formation d'ondes élastiques (ondes acoustiques). En employant un transducteur piézo-électrique, ces ondes acoustiques sont détectées et converties en un signal électrique qui est le reflet de la densité de charge au sein de l'échantillon. Ce signal électrique est mesuré après amplification. A noter que des ondes acoustiques sont également générées aux interfaces entre l'échantillon et les électrodes, qui doivent être prises en compte.
- [0216] Plus précisément, le test PEA est une mesure dynamique de la répartition spatiale des charges dans un matériau diélectrique solide. Dans le test employé, ce n'est pas une impulsion électrique à proprement parler qui est employée, mais une marche (« *step* »), qui permet d'obtenir une mesure plus précise. Pour induire des charges de surface, le signal en marches est superposé à une tension de polarisation continue. L'onde acoustique qui résulte de l'application de cette tension (polarisation continue + impulsion de type « marches ») est détecté par un capteur piézo-électrique qui fournit à son tour une tension signal qui contient l'information reflétant la répartition de charge. De façon à effectuer la mesure à température contrôlée, l'échantillon, les électrodes et le capteur piézo-électrique sont placés dans une enceinte thermostatée (four).

[Tableaux2]

	I1	C1
Nombre de protubérances par m ²	39	440
Hauteur maximale de protubérances en µm	65	140
Résistance à la rupture [MPa]	24,9	23,1
Allongement à la rupture [%]	710	730
Résistance à la rupture [MPa] après 336 h @ 135°C en étuve à air	22,2	22,1
Allongement à la rupture [%] après 336 h @ 135°C en étuve à air	489	475
Résistivité volumique [Ohm*m] @ 30 °C	0,130	0,038
Résistivité volumique [Ohm*m] @ 90 °C	0,140	0,044
Résistivité volumique [Ohm*m] @ 105 °C	0,150	0,052
Résultat de mesure PEA (courant continu): champ électrique maximum obtenu en [kV/mm] sur sandwich SC + isolant TPHV 11, sous contrainte champ appliquée de 40 kV/mm.	42	50

- [0217] L'ensemble de ces résultats montre que la couche semi-conductrice de l'invention présente un bon état de surface, notamment un aspect lisse et présentant un très faible nombre de protubérances, tout en garantissant de bonnes propriétés mécaniques et électriques.
- [0218] On remarquera surtout une amélioration significative de la performance dans le test PEA, particulièrement important pour une bonne stabilité d'un système d'isolation HVDC.

Revendications

- [Revendication 1] Câble électrique comprenant au moins une couche semi-conductrice obtenue à partir d'une composition polymère comprenant au moins 50% en poids d'un polymère de propylène et au plus 10% en poids de polymère(s) polaire(s), par rapport au poids total de polymère(s) dans la composition polymère, et au moins une charge conductrice choisie parmi les noirs d'acétylène.
- [Revendication 2] Câble électrique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition polymère comprend au moins 6% en poids de charge conductrice par rapport au poids total de la composition polymère.
- [Revendication 3] Câble électrique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la charge conductrice est sous la forme de particules, de nodules ou d'agrégats dont les particules primaires ont une dimension d'au plus 50 nm.
- [Revendication 4] Câble électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la charge conductrice a une surface spécifique selon la méthode BET allant de 50 à 150 m²/g.
- [Revendication 5] Câble électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition polymère comprend au moins 60% en poids de polymère(s) de propylène par rapport au poids total de polymère(s) dans la composition polymère.
- [Revendication 6] Câble électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère de propylène est un copolymère de propylène P₁ choisi parmi un copolymère de propylène homophasique et un copolymère de propylène hétérophasique.
- [Revendication 7] Câble électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition polymère comprend en outre un homopolymère ou un copolymère d'oléfine P₂.
- [Revendication 8] Câble électrique selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'homopolymère ou le copolymère d'oléfine P₂ est un polymère d'éthylène.
- [Revendication 9] Câble électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition polymère comprend au plus 5% en poids de polymère(s) polaire(s) par rapport au poids total de polymère(s) dans la composition polymère.
- [Revendication 10] Câble électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition polymère comprend en outre un

- liquide diélectrique.
- [Revendication 11] Câble électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche semi-conductrice est une couche non réticulée.
- [Revendication 12] Câble électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un élément électriquement conducteur allongé, et la couche semi-conductrice entoure ledit élément électriquement conducteur allongé.
- [Revendication 13] Câble électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une couche électriquement isolante.
- [Revendication 14] Câble électrique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend :
- au moins un élément électriquement conducteur allongé,
 - une première couche semi-conductrice entourant l'élément électriquement conducteur allongé,
 - une couche électriquement isolante entourant la première couche semi-conductrice, et
 - une deuxième couche semi-conductrice entourant la couche électriquement isolante,
- au moins l'une des couches semi-conductrices étant telle que définie à l'une quelconque des revendications précédente.

[Fig. 1]

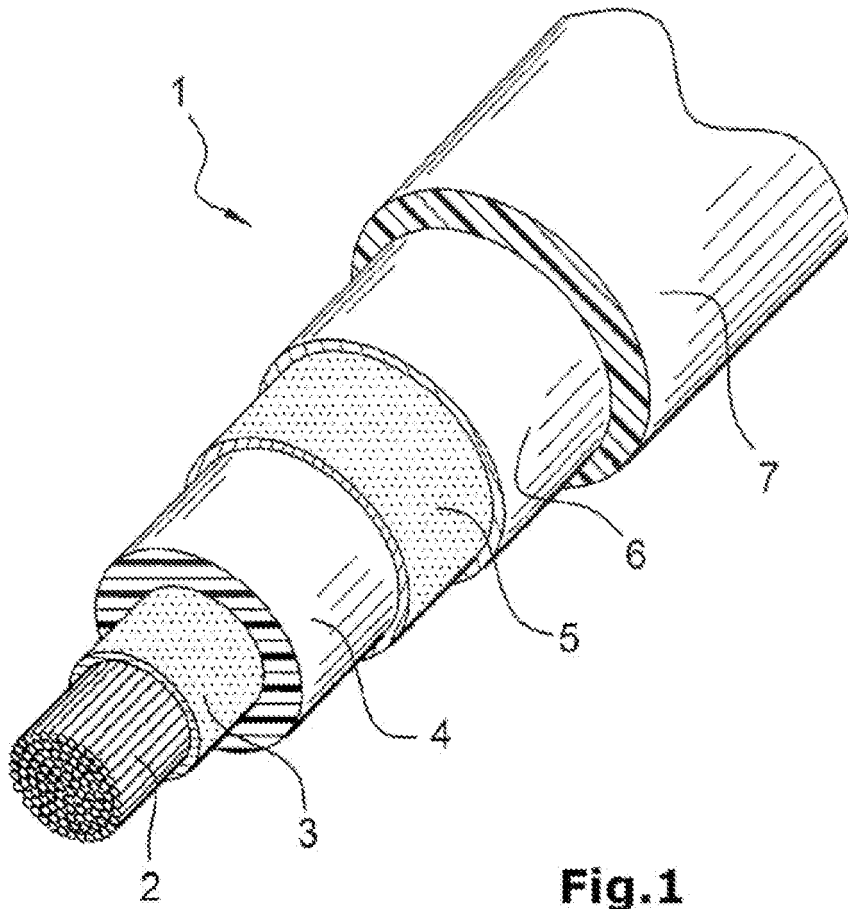


Fig.1

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

WO 2011/154287 A1 (BOREALIS AG [AT]; STEFFL THOMAS [SE])
15 décembre 2011 (2011-12-15)

WO 2009/143952 A1 (BOREALIS AG [AT]; TORGERSEN ULF [SE])
3 décembre 2009 (2009-12-03)

WO 2014/126404 A1 (LS CABLE & SYSTEM LTD [KR]; RYU IK-HYUN [KR])
21 août 2014 (2014-08-21)

US 2020/251244 A1 (KOELBLIN CHRISTIAN [FR] ET AL)
6 août 2020 (2020-08-06)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT