

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
17 mai 2001 (17.05.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/34696 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷:
C08K 13/02, 3/22, 3/34, C08L 83/04, H01B 3/46

(74) Mandataire: TROLLIET, Maurice; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches
de Lyon, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/03106

(22) Date de dépôt international:
8 novembre 2000 (08.11.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/14316 9 novembre 1999 (09.11.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408
Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): BRAN-
LARD, Paul [FR/FR]; 27, rue Soeur Bouvier, F-69005
Lyon (FR). GEORGE, Catherine [FR/FR]; 16B, avenue
Guy de Collongue, F-69130 Ecully (FR). LEUCI, Chris-
tine [FR/FR]; 33, rue Maryse Bastié, F-69008 Lyon (FR).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: POLYORGANOSILOXANE COMPOSITIONS VULCANISABLE BY HOT PROCESS USEFUL IN PARTICULAR
FOR MAKING ELECTRIC WIRES OR CABLES

(54) Titre: COMPOSITIONS POLYORGANOSILOXANES VULCANISABLES A CHAUD UTILISABLES NOTAMMENT
POUR LA FABRICATION DE FILS OU CABLES ELECTRIQUES

(57) Abstract: The invention concerns polyorganosiloxane compositions vulcanisable by hot process into silicone elastomers useful
in particular for making electric wires or cables displaying an enhanced reaction to fire, containing (all the parts being expressed by
weight): 100 parts of an ingredient (a) consisting in at least a polyorganosiloxane polymer; 5 to 80 parts of an ingredient (b) consisting
in at least a reinforcing filler; 0.2 to 8 parts of and ingredient (c) consisting in an organic peroxide; 8 to 30 parts of an ingredient (d)
consisting in mica; 6 to 20 parts of an ingredient (e) consisting in zinc oxide; 0 to 15 parts of an ingredient (f) consisting in at least an
additive normally used in polyorganosiloxane compositions vulcanisable by hot process. Said compositions are characterised in that
they further contain, as other indispensable ingredients: 0.0010 to 0.02 part of an ingredient (g) consisting in platinum, a platinum
compound and/or a platinum complex; 2 to 10 parts of an ingredient (h) consisting in titanium oxide; and 50 to 120 parts of an
ingredient (i) consisting in at least a packing filler.

(57) Abrégé: Compositions polyorganosiloxanes vulcanisables à chaud en élastomères silicones, utilisables notamment dans le do-
maine de la fabrication de fils ou câbles électriques ayant un comportement au feu amélioré, contenant: (toutes les parties sont
données en poids): 100 parties d'un ingrédient (a) consistant dans au moins un polymère polyorganosiloxane; 5 à 80 parties d'un
parties d'un ingrédient (b) consistant dans au moins une charge de renforcement; 0,2 à 8 parties d'un ingrédient (c) consistant dans
un peroxyde organique; 8 à 30 parties d'un ingrédient (d) consistant dans du mica; 6 à 20 parties d'un ingrédient (e) consistant dans
de l'oxyde de zinc; 0 à 15 parties d'un ingrédient (f) consistant dans au moins un additif habituellement utilisé dans le domaine
des compositions polyorganosiloxanes vulcanisables à chaud; lesdites compositions étant caractérisées en ce qu'elles contiennent
en plus, à titre d'autres ingrédients obligatoires: 0,0010 à 0,02 partie d'un ingrédient (g) consistant dans du platine, un composé du
platine et/ou un complexe du platine; 2 à 10 parties d'un ingrédient (h) consistant dans de l'oxyde de titane; et 50 à 120 parties d'un
ingrédient (i) consistant dans au moins une charge de bourrage.

WO 01/34696 A1

COMPOSITIONS POLYORGANOSILOXANES VULCANISABLES A CHAUD
UTILISABLES NOTAMMENT POUR LA FABRICATION DE FILS OU
CABLES ELECTRIQUES

La présente invention concerne des compositions polyorganosiloxanes
5 vulcanisables à chaud en élastomères silicones, c'est-à-dire vulcanisables à des
températures de la matière généralement comprises entre 100° et 200°C et pouvant au
besoin aller jusqu'à 250°C. L'invention concerne encore l'utilisation de ces compositions
pour notamment la réalisation des enveloppes ou isolants primaires entrant dans la
constitution de fils ou câbles électriques protégés contre l'incendie. L'invention concerne
10 enfin les fils ou câbles électriques protégés contre l'incendie qui sont fabriqués
moyennant l'utilisation de pareilles compositions.

Par l'expression "fils ou câbles électriques protégés contre l'incendie", on entend
définir des fils ou câbles électriques qui doivent garantir un comportement au feu de
haute qualité en termes, au moins, de cohésion des cendres. Les caractéristiques que
15 doivent présenter les fils ou câbles électriques protégés contre l'incendie, font l'objet de
réglementations légales dans de nombreux pays et des normalisations rigoureuses ont
été établies.

En France, par exemple, une norme importante relative aux essais de tenue au feu
des câbles électriques, qu'il convient de satisfaire, est la norme NF C 32-070 CR1 qui
20 concerne la durée de fonctionnement des câbles brûlant dans des conditions définies. La
résistance au feu est à mettre sur le compte de la production de cendres qui doivent
présenter une certaine cohésion permettant de conserver un isolement suffisant pour le
fonctionnement des câbles. Dans cet essai, les échantillons de câbles sont placés dans
un four dont la température atteint 920°C en 50 minutes et cette température est
25 maintenue ensuite pendant 15 minutes ; durant cet essai, les câbles sont soumis à des
chocs réguliers ; l'essai est satisfaisant si des lampes témoins, branchées sur les câbles
alimentés à une tension nominale, ne sont pas éteintes à la fin de la durée de l'essai
(c'est-à-dire au bout de 65 minutes).

La norme précitée ne peut être satisfaite que pour des fils ou câbles électriques
30 dont au moins les matériaux isolants primaires ont été particulièrement étudiés vis-à-vis
de leur non-propagation de l'incendie. En pratique, selon la technique antérieure connue,
il a été constaté que les matériaux primaires isolants à base d'élastomères silicones
obtenus par vulcanisation à chaud de compositions polyorganosiloxanes appropriées,
peuvent satisfaire aux essais de non-propagation de la flamme. Lorsque l'élastomère
35 silicone brûle, il se transforme en une substance cendreuse à base de silice, isolante et

ayant une certaine cohésion. Toutefois, pareilles compositions proposées jusqu'ici ne sont pas totalement satisfaisantes et nécessitent encore des améliorations pour notamment obtenir des cendres plus cohésives, ce qui conduira en cas d'incendie à des temps plus longs de fonctionnement des câbles.

5 Un câble électrique est constitué, selon la technique antérieure connue, d'un ou plusieurs monoconducteur(s) (en général à base de Cu ou d'Al) ; chacun de ces monoconducteurs est protégé par une enveloppe ou isolant primaire fait d'une ou plusieurs couche(s) concentrique(s) à base d'élastomère silicone. Autour de cette enveloppe ou de ces enveloppes (dans le cas d'un câble à plusieurs monoconducteurs)
10 est (sont) prévu(s) un ou plusieurs élément(s) de remplissage et/ou un ou plusieurs élément(s) de renfort à base notamment de fibres de verre et/ou de fibres minérales. Puis on procède ensuite au gainage extérieur pouvant comprendre une ou plusieurs gaine(s). Dans le cas d'un câble électrique à plusieurs monoconducteurs, le (ou les) élément(s) de remplissage et/ou le (ou les) élément(s) de renfort, qui est (sont) disposé(s) autour des
15 monoconducteurs (équipés chacun de son isolant primaire), constitue(nt) une enveloppe commune à l'ensemble des monoconducteurs. Bien que l'élastomère silicone entrant dans la constitution des câbles soit essentiellement le matériau constitutif du (ou des) isolant(s) primaire(s), il peut être présent aussi, en proportions variables : dans le (ou les) élément(s) de remplissage et/ou dans le (ou les) élément(s) de renfort (constituant
20 l'enveloppe commune dans le cas d'un câble à plusieurs monoconducteurs) ; et/ou dans la (ou les) gaine(s) extérieure(s).

Le nombre de couche(s) concentrique(s) à base d'élastomère silicone, constituant l'enveloppe ou isolant primaire de chaque monoconducteur, et l'épaisseur de paroi de chaque couche vont dépendre essentiellement des exigences imposées pour le maintien
25 du fonctionnement selon les dispositions des normes et en particulier de la norme NFC 32-070 CR1. De manière générale, il est souhaitable d'obtenir un pareil fonctionnement moyennant l'utilisation d'une ou de deux couches ayant chacune, de façon appropriée, une épaisseur égale à au moins 0,6 mm et, de préférence, à au moins 0,8 mm.

Un but de la présente invention est donc la mise au point de compositions
30 polyorganosiloxanes vulcanisables à chaud en élastomères silicones qui soient capables, déjà quand elles sont utilisées pour la seule réalisation de l'isolant primaire, de conférer aux fils et câbles électriques un comportement au feu de haute qualité marqué, au moins, par la réalisation d'une amélioration de la cohésion des cendres permettant, pour toutes les compositions selon l'invention, de satisfaire à la norme NF C 32-070 CR1 sous
35 500 volts en allongeant de plus de 30 % le temps de fonctionnement des fils ou câbles par rapport au seuil de 65 minutes requis par la norme.

Un autre but de la présente invention est aussi la mise au point de compositions polyorganosiloxanes vulcanisables à chaud qui, tout en possédant une tenue améliorée à la combustion, possèdent simultanément de bonnes propriétés mécaniques à l'état non recuit comme à l'état recuit et, en particulier, après un vieillissement de 10 jours à 200°C opéré selon la norme CEI 2 (en matières notamment : de dureté SHORE A, de résistance à la rupture, d'allongement à la rupture, de module élastique).

Dans l'état antérieur de la technique, on décrit des compositions polyorganosiloxanes vulcanisables à chaud en élastomères silicones où on fait appel, à côté d'un polymère polyorganosiloxane réticulant par une catalyse au peroxyde, à des charges de type fondant et/ou de type lamellaire qui peuvent être associées ou non à du platine et à des oxydes métalliques afin de donner naissance, dans le cas d'un incendie, à la formation d'une substance cendreuse isolante et ayant une certaine cohésion, permettant d'allonger le temps de fonctionnement des câbles qui sont en train de brûler. On citera en particulier le document EP-A-0 467 800 qui propose l'utilisation à la fois de ZnO (à titre de fondant) et de mica (à titre de charge lamellaire), associée éventuellement à un composé du platine et/ou des oxydes métalliques comme par exemple l'oxyde de titane et l'oxyde Fe_3O_4 . Il a été constaté que les compositions et les élastomères silicones réticulés par une catalyse au peroxyde de dichloro-2,4 benzoyle, qui découlent de l'enseignement de ce document EP permettent, pour certains d'entre eux, de passer la norme NF C 32-070 CR1 sous 500 volts, mais avec un temps de fonctionnement qui plafonne à 79 minutes, soit un allongement du temps de fonctionnement insuffisant : il est au plus égal à 21,5 % par rapport au seuil de 65 minutes requis par la norme.

Il a maintenant été trouvé, et c'est ce qui constitue le premier objet de la présente invention, des compositions polyorganosiloxanes vulcanisables à chaud en élastomères silicones, utilisables notamment dans le domaine de la fabrication de fils ou câbles électriques ayant un comportement au feu amélioré par rapport à ce qui se passe en mettant en œuvre l'enseignement de l'art antérieur, avec comme objectif celui de procéder au moins à la réalisation des améliorations expliquées ci-avant touchant à la cohésion des cendres.

Plus précisément, la présente invention, prise dans son premier objet, concerne des compositions contenant (toutes les parties sont données en poids) :

- 100 parties d'un ingrédient a) consistant dans au moins un polymère polyorganosiloxane,
- 5 à 80 parties d'un ingrédient b) consistant dans au moins une charge de renforcement,

- 0,2 à 8 parties d'un ingrédient c) consistant dans un peroxyde organique,
 - 8 à 30 parties d'un ingrédient d) consistant dans du mica,
 - 6 à 20 parties d'un ingrédient e) consistant dans de l'oxyde de zinc,
 - 0 à 15 parties d'un ingrédient f) consistant dans au moins un additif habituellement
5 utilisé dans le domaine des compositions polyorganosiloxanes vulcanisables à chaud, lesdites compositions étant caractérisées en ce qu'elles contiennent en plus, à titre d'autres ingrédients obligatoires :
 - 0,0010 à 0,02 partie d'un ingrédient g) consistant dans du platine, un composé du platine et/ou un complexe du platine,
 - 10 - 2 à 10 parties d'un ingrédient h) consistant dans de l'oxyde de titane, et
 - 50 à 120 parties d'un ingrédient i) consistant dans au moins une charge de bourrage.
- Ainsi la Demanderesse a découvert que l'association :
- d'au moins une charge de bourrage i) utilisée à raison d'au moins 50 parties dudit ingrédient pour 100 parties de polymère(s) a), avec
 - 15 - les ingrédients minéraux conformes à l'enseignement du EP-A-0 467 800 constitués de mica, d'oxyde de zinc, de platine (ou d'un composé ou d'un complexe en contenant) et d'oxyde de titane (ces deux derniers ingrédients étant utilisés maintenant à titre obligatoire et non plus à titre optionnel, comme c'était le cas dans cet art antérieur),
- 20 conduit à une action notable de renforcement dans l'élastomère fini, qui permet d'obtenir notamment dans l'application fils ou câbles électriques, une cohésion des cendres améliorée selon les explications données ci-avant.

- Ainsi les compositions selon la présente invention comprennent au moins un polymère polyorganosiloxane a) contenant de 0 à 4 %, de préférence de 0,01 à 3 %, en
25 poids, de groupement vinylé. Lorsque ces polymères polyorganosiloxanes a) ont des viscosités à 25°C comprises entre 50.000 et 1.000.000 mPa.s, elles sont appelées huiles, mais leur viscosité peut être supérieure à 1.000.000 mPa.s et elles sont appelées alors des gommes. Dans les compositions selon la présente invention, les polymères polyorganosiloxanes peuvent être des huiles ou des gommes ou des mélanges. Ces
- 30 polymères polyorganosiloxanes sont des polymères linéaires, dont la chaîne diorganopolysiloxanique est constituée essentiellement de motifs de formule R_2SiO . Cette chaîne est bloquée à chaque extrémité par un motif de formule $R_3Si_{0,5}$ et/ou un radical de formule OR' . Dans ces formules :
- les symboles R, identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés
 - 35 monovalents tels que des radicaux alkyles, par exemple, méthyle, éthyle, propyle, octyle, octadécyle, etc..., des radicaux aryle, par exemple phényle, tolyle, xylyle, etc..., des radicaux aralkyle tels que benzyle, phényléthyle, etc ..., des radicaux

cycloalkyle et cycloalkényle tels que des radicaux cyclohexyle, cycloheptyle, cyclohexényle, etc..., des radicaux alkényle, par exemple des radicaux vinyle, allyle, etc..., des radicaux alkaryle, des radicaux cyanoalkyle tels qu'un radical cyanoéthyle, etc ..., des radicaux halogénoalkyle, halogénoalkényle et halogénoaryle, tels que des radicaux chlorométhyle trifluoro-3,3,3 propyle, chlorophényle, dibromophényle, trifluorométhylphényle,

- le symbole R' représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, le radical bétaméthoxy-éthyle.

De préférence, au moins 60 % des groupes R représentent des radicaux méthyle.

La présence, le long de la chaîne diorganopolysiloxanique, de faibles quantités de motifs autres que R_2SiO , par exemple de motifs de formule $RSiO_{1,5}$ et/ou SiO_2 n'est cependant pas exclue dans la proportion d'au plus 2 % (ces % exprimant le nombre des motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium).

A titre d'exemples concrets de motifs de formules R_2SiO et $R_3SiO_{0,5}$ et de radicaux de formule OR' , peuvent être cités ceux de formules :

$(CH_3)_2SiO$, $CH_3(CH_2=CH)SiO$, $CH_3(C_6H_5)SiO$, $(C_6H_5)_2SiO$,
 $CH_3(C_2H_5)SiO$, $(CH_3CH_2CH_2)CH_3SiO$, $CH_3(n.C_3H_7)SiO$,
 $(CH_3)_3SiO_{0,5}$, $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{0,5}$, $CH_3(C_6H_5)_2SiO_{0,5}$,
 $CH_3(C_6H_5)(CH_2=CH)SiO_{0,5}$,
 OH , $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-O-n.C_3H_7$, $-O-iso.C_3H_7$, $-O-n.C_4H_9$,
 $-OCH_2CH_2OCH_3$.

Ces huiles et gommages sont commercialisées par les fabricants de silicone ou peuvent être fabriquées en opérant selon des techniques déjà connues.

La charge de renforcement b) consiste dans la silice, l'alumine ou un mélange de ces espèces. A titre de silice utilisable, on vise des charges caractérisées par une fine taille de particules souvent inférieure ou égale à $0,1 \mu m$ et un rapport élevé de la surface spécifique au poids, généralement compris dans l'intervalle d'environ 50 mètres carrés par gramme à plus de 300 mètres carrés par gramme. Les silices de ce type sont des produits disponibles dans le commerce et sont bien connues dans la technique de la fabrication des caoutchoucs de silicone. Ces silices peuvent être préparées par voie pyrogénique (silices dites de combustion ou de fumée) ou par des procédés humides (silices précipitées) et peuvent être traitées ou non traitées par des composés organosiliciques habituellement utilisées pour cet usage. La nature chimique et le procédé de préparation ne sont pas importants aux fins de la présente invention, pourvu que la silice soit capable d'exercer une action de renforcement dans l'élastomère fini. Bien entendu on peut utiliser aussi des coupages de différentes silices. A titre d'alumine de renforcement utilisable, on emploie avantageusement une alumine hautement

dispersible, dopée ou non de manière connue. Bien entendu, on peut utiliser aussi des coupages de différentes aluminés. Comme exemples non limitatifs de pareilles aluminés, on citera les aluminés A 125, CR 125, D 65CR de la société BAÏKOWSKI. De préférence, la charge de renforcement utilisée est une silice de combustion, prise seule ou en
5 mélange avec de l'alumine.

Le peroxyde organique constituant l'ingrédient c) peut être n'importe lequel de ceux qui agissent comme agents vulcanisants envers les compositions formatrices d'élastomères de silicones. Il peut ainsi s'agir de l'un quelconque des peroxydes ou peresters qu'il est connu d'employer avec les élastomères de silicone, par exemple le
10 peroxyde de ditertiobutyle, le peroxyde de benzoyle, le peracétate de tertiobutyle, le peroxyde de dicumyle, le 2,5-diperbenzoate de 2,5-diméthylhexane et le bis(t-butylperoxy)-2,5 diméthyl-2,5 hexane. Le choix du peroxyde dépendra en pratique du procédé employé pour durcir l'élastomère. Pour la plupart des applications, en particulier lorsque l'isolant est appliqué par extrusion comme c'est le cas dans la fabrication de
15 câbles ou de fils électriques, on utilisera un peroxyde qui est actif en l'absence de pression exercée, par exemple le peroxyde de monochlorobenzoyle ou le peroxyde de 2-4 dichlorobenzoyle.

Le mica qui constitue l'ingrédient d) des compositions de la présente invention peut être de type muscovite ou de type phlogopite et la grosseur des particules de mica n'est
20 pas spécialement critique, pourvu qu'elle soit suffisamment petite pour permettre une dispersion uniforme dans les ingrédients de la composition. Le mica est apporté de préférence sous forme de mica pulvérisé ou de fairine de mica ayant des particules de dimension inférieure à 100 µm.

L'oxyde de zinc qui constitue l'ingrédient e) des compositions selon la présente
25 invention est une poudre blanche ou légèrement jaunâtre.

Le platine, ingrédient g), peut être : sous forme de platine métallique (élémentaire) ; ou sous forme notamment d'acide chloroplatinique (par exemple l'acide hexachloroplatinique H_2PtCl_6) ; ou sous forme de complexes du platine et de produits organiques : comme notamment les complexes du platine et d'organosiloxanes vinylés
30 (par exemple le complexe de Karstedt), les complexes tels que ceux de formule $(PtCl_2, oléfine)_2$ et $H(PtCl_3, oléfine)$ où l'oléfine représente l'éthylène, le propylène, le butylène, le cyclohexène ou le styrène, les complexes de chlorure de platine et de cyclopropane.

L'oxyde de titane h) est une poudre blanche.

La charge de bourrage i) est le plus généralement une silice cristalline. Pareille
35 charge présente souvent une taille de particules supérieure à 0,1 µm. Ces charges i) sont représentées plus spécialement par le quartz broyé et les silices de diatomées. Bien

entendu, on peut utiliser aussi des coupages de différentes silices cristallines. De préférence, la charge de bourrage i) est du quartz broyé.

En plus des ingrédients obligatoires a), b), c), d), e), g), h), et i) spécifiés ci-avant, les compositions selon la présente invention peuvent contenir éventuellement en outre un ou plusieurs additif(s) auxiliaire(s) f) tel(s) que notamment : au moins un produit dit "antistructure" f1) ; et/ou au moins une résine polysiloxane f2) ; et/ou au moins un agent de stabilisation f3) ; et/ou au moins un agent de couplage f4) ; et/ou au moins un pigment f5) pour fabriquer des fils et des câbles colorés ; et/ou au moins un composé à base de bore f6).

Conformément à une disposition préférée de l'invention, on vise des compositions vulcanisables à chaud en élastomères silicones qui contiennent, sur la base de 100 parties en poids de polymère(s) polyorganosiloxane(s) a) :

- de 20 à 40 parties de charge(s) de renforcement b),
- de 1 à 6 parties de peroxyde organique c),
- de 10 à 20 parties de mica d),
- de 7 à 12 parties d'oxyde de zinc e),
- de 4 à 12 parties d'additif(s) auxiliaire(s) f),
- de 0,0015 à 0,015 parties d'ingrédient g) exprimé en poids de platine métal (élémentaire) (soit 15 ppm à 150 ppm),
- de 3 à 6 parties d'oxyde de titane h), et
- de 80 à 110 parties de charge(s) de bourrage i).

Selon une autre présentation où les quantités des divers ingrédients sont exprimées cette fois en % en poids par rapport au poids total des compositions, les compositions "préférées" de l'invention contiennent (la somme des ingrédients devant être égale dans chaque cas à 100 % en poids) :

- | | |
|----------------------------------|--------------------|
| - polyorganosiloxane(s) a) : | 30 à 40 %, |
| - charge(s) de renforcement b) : | 6 à 16 %, |
| - peroxyde organique c) : | 0,3 à 2,4 %, |
| - mica d) : | 3 à 8 %, |
| - oxyde de zinc e) : | 2,4 à 4,8 %, |
| - additif(s) auxiliaire(s) f) : | 1,2 à 4,8 %, |
| - platine métal g) : | 0,00045 à 0,006 %, |
| - oxyde de titane h) : | 0,9 à 2,4 %. |
| - charge(s) de bourrage i) : | 24 à 44 %. |

Pour en revenir à (aux) additif(s) auxiliaire(s) f), quand on en utilise un ou plusieurs, il(s) est(sont) représenté(s) plus précisément par [pour 100 parties en poids de polymère(s) polyorganosiloxane(s) a)] :

- 5 - 0,1 à 15 parties en poids d'un produit dit "antistructure" f1) à base d'huile(s) polydiméthylsiloxane(s) de viscosité comprise entre 10 et 3000 mPa.s à 25°C et bloquée(s) à chaque extrémité de chaîne par des groupements hydroxy et/ou d'huile(s) poly(méthylvinyl)siloxane de viscosité comprise entre 10 et 1000 mPa.s à 25°C et bloquée(s) à chaque extrémité de chaîne par des groupements hydroxy ; et/ou
- 10 - 0,1 à 5 parties de résine(s) polysiloxane(s) f2) représentée(s) par : des résines dites MQ comprenant essentiellement des unités $R^2_3SiO_{0,5}$ et SiO_2 dans lesquelles R^2 représente des groupements hydrocarbonés monovalents éventuellement halogénés ayant moins de 7 atomes de carbone, le rapport pondéral $R^2_3SiO_{0,5}$ sur SiO_2 étant compris entre 0,5/1 et 1/2/1 ; des résines M'Q comprenant essentiellement des
- 15 unités $HR^2_2SiO_{0,5}$ et SiO_2 dans lesquelles R^2 a la signification donnée ci-dessus, le rapport pondéral $HR^2_2SiO_{0,5}$ sur SiO_2 étant compris entre 0,5/1 et 10/1 ; et/ou
- 0,01 à 4 parties d'agent(s) de stabilisation f3) tels que notamment : un sel métallique d'acide organique, comme un sel de fer ou de cérium, par exemple l'octoate de fer ou de cérium (proportions allant plus spécifiquement de 0,01 à 0,06 partie) ; un
- 20 oxyde de cérium, un hydroxyde de cérium, un oxyde de fer (proportions allant plus spécifiquement de 0,1 à 4 parties) ; l'oxyde CaO, l'oxyde MgO (proportions allant plus spécifiquement de 0,01 à 0,4 parties ; et/ou
- 0,01 à 2 parties d'agent(s) de couplage f4) à base de méthacryloxyalkyl-trialkoxysilane et/ou d'acryloxyalkyltrialkoxysilane, où la partie alkyle possède 1 à 3
- 25 atomes de carbone ; et/ou
- 0,01 à 5 parties de pigment(s) coloré(s) f5) ; et/ou
- 0,01 à 3 parties de composé(s) f6) à base de bore, comme l'acide borique et ses dérivés, par exemple du type ester d'alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone ;
- la quantité totale d'additif(s), quand on en utilise un ou plusieurs, devant être égale :
- 30 à 15 parties en poids dans le cas des compositions décrites de manière générique ; et à 12 parties dans le cas des compositions dites "préférées".

Pour la préparation des compositions selon l'invention, les divers ingrédients sont intimement mélangés au moyen des dispositifs bien connus dans l'industrie des élastomères silicones, l'ordre d'incorporation pouvant être quelconque. Il est toutefois

35 avantageux de disperser dans un premier temps, dans le (ou les) polyorganosiloxane(s) a), dans l'ordre par exemple donné ci-après, les ingrédients constitutifs : possible(s) additif(s) f3) et f6), puis charge(s) de bourrage i), puis mica d), puis oxyde de zinc e), puis

ingrédient g) à base de Pt, puis oxyde de titane h), puis possible(s) additif(s) f1), f2) et f4), puis charge(s) de renforcement b) en plusieurs fois ; à ce mélange on ajoute ensuite la quantité désirée de catalyseur c) et le possible additif f5).

En outre l'invention, dans un second objet, porte sur l'utilisation des compositions polyorganosiloxanes qui viennent d'être décrites pour la réalisation, notamment, des enveloppes ou isolants primaires des monoconducteurs entrant dans la constitution des fils ou câbles électriques protégés contre l'incendie.

L'invention, dans un troisième objet, porte sur les fils ou câbles électriques qui sont fabriqués moyennant l'utilisation des compositions polyorganosiloxanes selon le premier objet de l'invention.

Dans le cadre de pareille utilisation, le dépôt d'une composition selon l'invention autour de chaque monoconducteur peut s'effectuer selon les procédés usuels, notamment par des procédés d'extrusion. Le dépôt ainsi obtenu est ensuite réticulé par chauffage pour conduire à la formation de l'isolant primaire en élastomère silicone. La durée du chauffage varie évidemment avec la température de la matière et la pression éventuelle de travail. Elle est généralement de l'ordre de quelques à plusieurs minutes vers 100°C – 120°C et de quelques secondes vers 180°C - 200°C. Il est possible de déposer plusieurs couches conjointement à l'aide d'une extrusion en tandem équipée par exemple d'une tête d'équerre ou d'une co-extrusion.

On va expliquer la présente invention de façon plus détaillée à l'aide des exemples indiqués ci-après.

EXEMPLE et EXEMPLE COMPARATIF :

Composition selon l'invention (toutes les parties sont données en poids) :

1.1 - Préparation :

Dans un pétrin malaxeur à bras en Z, on mélange pendant 2 heures à température ambiante (23°C) :

- 33,3 parties d'un polyorganosiloxane a) qui est un poly(diméthyl)(méthylvinyl)-siloxane bloqué à chacune de ses deux extrémités par un motif triméthylsiloxy, contenant dans la chaîne 720 ppm de groupes Vi, ayant une viscosité de 20 millions de mPa.s à 25°C ;
- 66,7 parties d'un polyorganosiloxane a) qui est un polydiméthylsiloxane bloqué à chacune de ses deux extrémités par un motif diméthylvinylsiloxy, contenant 120 ppm de groupes Vi ayant une viscosité de 20 millions de mPa.s à 25°C ;
- 0,28 parties d'oxyde de calcium f3) ;

- 0,05 parties d'octoate de fer f3) ;
- 2,94 parties de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ f3) ;
- 105,6 parties de quartz broyé i), commercialisé par la Société SIFRACO (Paris, France) sous la dénomination E600 ;
- 5 - 17,50 parties de mica de type muscovite d) ;
- 9,72 parties d'oxyde zinc e) ;
- 0,0056 parties de platine métal g), apporté sous la forme d'une solution dans le divinyltétraméthylsiloxane d'un complexe du platine à 10 % en poids de platine ligandé par du divinyltétraméthylsiloxane (complexe de Karstedt) ;
- 10 - 4,44 parties de TiO_2 de combustion h) ;
- 2,92 parties d'une huile polydiméthylsiloxane f1) bloquée à ses deux extrémités par des motifs diméthylhydroxysiloxy, contenant 9 % en poids d'OH, de viscosité 50 mPa.s à 25°C ;
- 1,83 parties d'une huile d'huile poly(méthylvinyl)siloxane f1) bloquée à ses deux
- 15 extrémités par des motifs méthylvinylhydroxysiloxy, contenant 9 % en poids d'OH et, dans la chaîne, 3 % en poids de groupes Vi, de viscosité 25 mPa.s à 25°C ;
- 18,61 parties de silice de combustion traitée D4 (octaméthylcyclotétrasiloxane) b) de surface spécifique de 200 m²/g ;
- 20 - 11,94 parties de silice de combustion b) de surface spécifique de 150 m²/g.

Le mélange obtenu ci-avant est alors travaillé sur un malaxeur à 2 cylindres et on lui ajoute :

- 3,47 parties de peroxyde de 2,4-dichlorobenzoyl c).
- 25 1.2.- Caractérisation de la composition :
- (i) Une fraction de la masse homogène obtenue sur le malaxeur est utilisée pour mesurer les propriétés mécaniques de l'élastomère silicone résultant de la vulcanisation à chaud de la composition polyorganosiloxane. Pour ce faire, la fraction de masse homogène retenue à cet effet est alors vulcanisée pendant 8 minutes à
- 30 115°C, en opérant dans un moule approprié permettant d'obtenir des plaques de 2 mm d'épaisseur. On obtient ainsi des plaques à l'état non recuit (NR). On soumet ensuite une fraction des plaques à un recuit ou vieillissement (R) de 10 jours à 200°C. On prélève ensuite dans l'ensemble de ces plaques des échantillons normalisés et mesure les propriétés suivantes :
- 35
- dureté Shore A (DSA) selon la norme DIN 53505,
 - résistance à la rupture (R/R) en MPa selon la norme AFNOR NF T 46002,
 - allongement à la rupture (A/R) en % selon la norme précédente,

- module élastique (ME) à 100 % en MPa selon la norme précédente.

On mesure encore la densité de l'élastomère silicone à l'état NR en opérant selon les indications de la norme AFNOR NF T 46030.

- 5 (2i) Une autre fraction de la masse homogène obtenue sur le malaxeur est découpée sous forme de bandes qui vont alimenter l'extrudeuse mise en œuvre pour la fabrication d'un câble électrique. La fabrication du câble est une construction standard consistant à réaliser un câble de 2,8 mm de diamètre comprenant un
- 10 monoconducteur en cuivre de 1,05 mm de diamètre, autour duquel est installé une enveloppe ou isolant primaire en élastomère silicone ayant une épaisseur de 0,875 mm, qui est obtenu en soumettant le monoconducteur revêtu de la composition polyorganosiloxane homogène précitée à une vulcanisation opérée dans un four à air chaud, à une température de l'ordre de 250°C (procurant une
- 15 température matière de l'ordre de 130°C – 140°C), pendant 46 secondes. On prélève ensuite sur le câble des échantillons normalisés et mesure la cohésion des cendres sous 500 volts selon la norme NF C 32-070 CR1.

Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau qui apparaît ci-après.

20 2. Composition de l'exemple comparatif :

2.1. Préparation :

Dans un pétrin malaxeur à bras en Z, on mélange pendant 2 heures à température ambiante (23°C) :

- 45,4 parties d'un polyorganosiloxane a) qui est un poly(diméthyl)(méthylvinyl)-siloxane bloqué à chacune de ses deux extrémités par un motif triméthylsiloxo, contenant dans la chaîne 720 ppm de groupes Vi, ayant une viscosité de 20 millions de mPa.s à 25°C ;
- 50,9 parties d'un polyorganosiloxane a) qui est un poly(diméthyl)(méthylvinyl)-siloxane bloqué à chacune de ses deux extrémités par un motif diméthylvinyl-siloxo, contenant, en bouts de chaîne, 120 ppm de groupes Vi et, dans la chaîne, 450 ppm de groupes Vi, ayant une viscosité de 20 millions de mPa.s à 25°C ;
- 3,7 parties d'un polyorganosiloxane a) qui est un polydiméthylsiloxane bloqué à chacune de ses deux extrémités par un motif diméthylvinylsiloxo, contenant 120 ppm de groupes Vi, ayant une viscosité de 20 millions de mPa.s à 25 °C;
- 0,15 parties d'oxyde de calcium f3) ;

- 0,05 parties d'octoate de fer f3) ;
- 2,72 parties de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ f3) ;
- 47,72 parties de quartz broyé i), commercialisé par la Société SIFRACO (Paris, France) sous la dénomination E600 ;
- 5 - 13,76 parties de mica de type muscovite d) ;
- 7,49 parties d'oxyde zinc e) ;
- 0,0029 parties de platine métal g), apporté sous la forme d'une solution dans le divinyltétraméthylsiloxane d'un complexe du platine à 10 % en poids de platine ligandé par du divinyltétraméthylsiloxane (complexe de Karstedt) ;
- 10 - 3,77 parties de TiO_2 de combustion h) ;
- 3,81 parties d'une huile polydiméthylsiloxane f1) bloquée à ses deux extrémités par des motifs diméthylhydroxysiloxy, contenant 9 % en poids d'OH, de viscosité 50 mPa.s à 25°C ;
- 1,49 parties d'une huile d'huile poly(méthylvinyl)siloxane f1) bloquée à ses deux
- 15 extrémités par des motifs méthylvinylhydroxysiloxy, contenant 9 % en poids d'OH et, dans la chaîne, 3 % en poids de groupes Vi, de viscosité 25 mPa.s à 25°C ;
- 0,18 parties de gammaméthacryloxypropyltriméthoxysilane f4) ;
- 27,33 parties de silice de combustion traitée D4 (octaméthylcyclotétrasiloxane)
- 20 b) de surface spécifique de 200 m²/g ;
- 17,25 parties de silice de combustion b) de surface spécifique de 150 m²/g.

Le mélange obtenu ci-avant est alors travaillé sur un malaxeur à 2 cylindres et on lui ajoute :

- 2,83 parties de peroxyde de 2,4-dichlorobenzoyl c).

25

2.2. Caractérisations de la composition :

On opère comme indiqué ci-avant au § 1.2.

Le tableau donné ci-après rassemble les résultats obtenus :

30

35

TABLEAU

	Exemple comparatif	Exemple
Propriétés mécaniques NR		
DSA	71	68
R/R (MPa)	7,3	5,8
A/R (%)	188	267
ME 100 (Mpa)	4,2	3,4
Propriétés mécaniques R		
DSA	75	73
R/R (MPa)	7	5,8
A/R (%)	135	150
ME 100 (Mpa)	5	4,2
Densité NR	1,41	1,61
Cohésion des cendres sous 500 volts (temps en minutes)	79	> 90

REVENDICATIONS

1 - Compositions polyorganosiloxanes vulcanisables à chaud en élastomères silicones qui contiennent (toutes les parties sont données en poids) :

- 5 - 100 parties d'un ingrédient a) consistant dans au moins un polymère polyorganosiloxane,
- 5 à 80 parties d'un ingrédient b) consistant dans au moins une charge de renforcement,
- 0,2 à 8 parties d'un ingrédient c) consistant dans un peroxyde organique,
- 10 - 8 à 30 parties d'un ingrédient d) consistant dans du mica,
- 6 à 20 parties d'un ingrédient e) consistant dans de l'oxyde de zinc,
- 0 à 15 parties d'un ingrédient f) consistant dans au moins un additif habituellement utilisé dans le domaine des compositions polyorganosiloxanes vulcanisables à chaud, lesdites compositions étant caractérisées en ce qu'elles contiennent en plus, à titre
- 15 d'autres ingrédients obligatoires :
- 0,0010 à 0,02 partie d'un ingrédient g) consistant dans du platine, un composé du platine et/ou un complexe du platine,
- 2 à 10 parties d'un ingrédient h) consistant dans de l'oxyde de titane, et
- 50 à 120 parties d'un ingrédient i) consistant dans au moins une charge de bourrage.

20

2 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent, sur la base de 100 parties en poids de polymère(s) polyorganosiloxane(s) a) :

- de 20 à 40 parties de charge(s) de renforcement b),
- de 1 à 6 parties de peroxyde organique c),
- 25 - de 10 à 20 parties de mica d),
- de 7 à 12 parties d'oxyde de zinc e),
- de 4 à 12 parties d'additif(s) auxiliaire(s) f),
- de 0,0015 à 0,015 parties d'ingrédient g) exprimé en poids de platine métal (élémentaire) (soit 15 ppm à 150 ppm),
- 30 - de 3 à 6 parties d'oxyde de titane h), et
- de 80 à 110 parties de charge(s) de bourrage i).

3 - Compositions selon les revendications 1 ou 2, caractérisées en ce que l'ingrédient a) consiste dans au moins un polymère polyorganosiloxane contenant de 0 à

35 4 % en poids de groupes vinyles et possédant une viscosité supérieure à 1 million de mPa.s à 25°C.

4 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que l'ingrédient b) consiste dans la silice, l'alumine ou un mélange de ces deux espèces.

5 5 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que l'ingrédient i) consiste dans au moins une silice cristalline.

6 – Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que l'ingrédient facultatif f), quand on en utilise un, consiste dans : au moins un produit dit "antistructure" f1) ; et/ou au moins une résine polysiloxane f2) ; et/ou au moins un agent de stabilisation f3) ; et/ou au moins un agent de couplage f4) ; et/ou au moins un pigment coloré f5) ; et/ou au moins un composé à base de bore f6).

7 – Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour la réalisation d'enveloppe ou isolant primaire de monoconducteur(s) entrant dans la constitution de fils ou câbles électriques protégés contre l'incendie, qui consiste à opérer le dépôt de ladite composition autour de chaque monoconducteur, puis à la faire réticuler en élastomère silicone par un chauffage procurant une température matière allant de 100°C à 200°C.

8 – Fils ou câbles électriques protégés contre l'incendie fabriqués moyennant l'utilisation selon la revendication 7 d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

9 – Fils ou câbles électriques selon la revendication 8, caractérisés en ce qu'ils satisfont à la norme NFC 32-070 CR1 sous 500 volts avec un temps de fonctionnement allongé de plus de 30 % par rapport au seuil de 65 minutes requis par la norme.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/03106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K13/02 C08K3/22 C08K3/34 C08L83/04 H01B3/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 996 188 A (LAUR THOMAS L) 7 December 1976 (1976-12-07) claims 1,3,7 column 4, line 30 column 4, line 62 - column 5, line 27 column 6, line 63 - line 67 ---	1
X	EP 0 467 800 A (RHONE POULENC CHIMIE) 22 January 1992 (1992-01-22) cited in the application claim 1 page 3, line 44 - line 46 page 4; examples 1,4 --- -/--	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 February 2001

Date of mailing of the international search report

22/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/03106

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 396 788 A (TORAY SILICONE CO) 2 February 1979 (1979-02-02) claim 1 page 3, line 26 -page 4, line 4 page 4, line 15 - line 26 page 8, line 36 ----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 09, 30 September 1996 (1996-09-30) & JP 08 127716 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD), 21 May 1996 (1996-05-21) abstract ----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 05, 30 May 1997 (1997-05-30) & JP 09 012888 A (SHIN ETSU POLYMER CO LTD), 14 January 1997 (1997-01-14) abstract ----	1
A	EP 0 051 212 A (BAYER AG) 12 May 1982 (1982-05-12) claims 12,4 page 12, line 2 - line 9 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/03106

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3996188	A	07-12-1976	AU 505461 B AU 1719876 A BE 848993 A CA 1065529 A DE 2643468 A FR 2333833 A GB 1558805 A JP 938468 C JP 52069464 A JP 53016020 B NL 7613421 A,C	22-11-1979 02-03-1978 02-06-1977 30-10-1979 08-06-1977 01-07-1977 09-01-1980 30-01-1979 09-06-1977 29-05-1978 07-06-1977
EP 0467800	A	22-01-1992	FR 2664897 A AT 119186 T AU 644443 B AU 7840891 A BR 9103066 A CA 2047344 A CS 9102214 A DE 69107716 D DE 69107716 T ES 2068547 T HU 212121 B JP 4229902 A JP 7120490 B NZ 238523 A SK 279843 B US 5256486 A	24-01-1992 15-03-1995 09-12-1993 23-01-1992 28-04-1992 20-01-1992 19-02-1992 06-04-1995 13-07-1995 16-04-1995 28-02-1996 19-08-1992 20-12-1995 25-06-1993 13-04-1999 26-10-1993
FR 2396788	A	02-02-1979	JP 1025619 C JP 54016567 A JP 55018458 B AU 523242 B AU 3764578 A BE 868846 A CA 1113198 A DE 2829803 A GB 2002405 A,B US 4156674 A	18-12-1980 07-02-1979 19-05-1980 22-07-1982 03-01-1980 08-01-1979 24-11-1981 25-01-1979 21-02-1979 29-05-1979
JP 08127716	A	21-05-1996	JP 3111837 B	27-11-2000
JP 09012888	A	14-01-1997	NONE	
EP 0051212	A	12-05-1982	DE 3041588 A BR 6101566 U DE 3176325 D JP 1301112 C JP 57105455 A JP 60025059 B US 4419474 A	09-06-1982 24-05-1983 27-08-1987 14-02-1986 30-06-1982 15-06-1985 06-12-1983

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. Je Internationale No

PCT/FR 00/03106

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08K13/02 C08K3/22 C08K3/34 C08L83/04 H01B3/46		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08K H01B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 996 188 A (LAUR THOMAS L) 7 décembre 1976 (1976-12-07) revendications 1,3,7 colonne 4, ligne 30 colonne 4, ligne 62 -colonne 5, ligne 27 colonne 6, ligne 63 - ligne 67 ---	1
X	EP 0 467 800 A (RHONE POULENC CHIMIE) 22 janvier 1992 (1992-01-22) cité dans la demande revendication 1 page 3, ligne 44 - ligne 46 page 4; exemples 1,4 --- -/--	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
* Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 12 février 2001		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 22/02/2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Depijper, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. le Internationale No

PCT/FR 00/03106

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 396 788 A (TORAY SILICONE CO) 2 février 1979 (1979-02-02) revendication 1 page 3, ligne 26 - page 4, ligne 4 page 4, ligne 15 - ligne 26 page 8, ligne 36 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 09, 30 septembre 1996 (1996-09-30) & JP 08 127716 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD), 21 mai 1996 (1996-05-21) abrégé ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 05, 30 mai 1997 (1997-05-30) & JP 09 012888 A (SHIN ETSU POLYMER CO LTD), 14 janvier 1997 (1997-01-14) abrégé ---	1
A	EP 0 051 212 A (BAYER AG) 12 mai 1982 (1982-05-12) revendications 12,4 page 12, ligne 2 - ligne 9 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Det. Je Internationale No

PCT/FR 00/03106

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3996188 A	07-12-1976	AU 505461 B	22-11-1979
		AU 1719876 A	02-03-1978
		BE 848993 A	02-06-1977
		CA 1065529 A	30-10-1979
		DE 2643468 A	08-06-1977
		FR 2333833 A	01-07-1977
		GB 1558805 A	09-01-1980
		JP 938468 C	30-01-1979
		JP 52069464 A	09-06-1977
		JP 53016020 B	29-05-1978
		NL 7613421 A,C	07-06-1977
EP 0467800 A	22-01-1992	FR 2664897 A	24-01-1992
		AT 119186 T	15-03-1995
		AU 644443 B	09-12-1993
		AU 7840891 A	23-01-1992
		BR 9103066 A	28-04-1992
		CA 2047344 A	20-01-1992
		CS 9102214 A	19-02-1992
		DE 69107716 D	06-04-1995
		DE 69107716 T	13-07-1995
		ES 2068547 T	16-04-1995
		HU 212121 B	28-02-1996
		JP 4229902 A	19-08-1992
		JP 7120490 B	20-12-1995
		NZ 238523 A	25-06-1993
		SK 279843 B	13-04-1999
		US 5256486 A	26-10-1993
FR 2396788 A	02-02-1979	JP 1025619 C	18-12-1980
		JP 54016567 A	07-02-1979
		JP 55018458 B	19-05-1980
		AU 523242 B	22-07-1982
		AU 3764578 A	03-01-1980
		BE 868846 A	08-01-1979
		CA 1113198 A	24-11-1981
		DE 2829803 A	25-01-1979
		GB 2002405 A,B	21-02-1979
		US 4156674 A	29-05-1979
JP 08127716 A	21-05-1996	JP 3111837 B	27-11-2000
JP 09012888 A	14-01-1997	AUCUN	
EP 0051212 A	12-05-1982	DE 3041588 A	09-06-1982
		BR 6101566 U	24-05-1983
		DE 3176325 D	27-08-1987
		JP 1301112 C	14-02-1986
		JP 57105455 A	30-06-1982
		JP 60025059 B	15-06-1985
		US 4419474 A	06-12-1983