



N° 897.044

Classif. Internat.:

C 08 F / H 0 1 B

Mis en lecture le:

14 -12- 1983

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 14 juin 1983 à 15 h. 30**au Service de la Propriété industrielle;***ARRÊTE :**

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION,
99 Park Avenue, New York, New York, (Etats-Unis d'Amérique)
repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Composition semiconductrice thermoplastique
résistant à la déformation à chaud, et conducteur
électrique isolé comprenant cette composition,
(Inv. : A. Barlow, L.A. Meeks)

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 15 juin 1982,
n° 388.560 au nom de A. Barlow et L.A. Meeks dont elle est
l'ayant cause.

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 14 décembre 1983

PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur


L. WUYTS

897044

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

formée par

Société dite:

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION

pour:

"Composition semiconductrice thermoplastique résistant à la déformation à chaud, et conducteur électrique isolé comprenant cette composition"

Priorité d'une demande de brevet aux Etats-Unis d'Amérique déposée le 15 juin 1982, sous le N° 388.560 au nom de
A. Borlow et L. A. Meeks



Composition semiconductrice thermoplastique résistant à la déformation à chaud, et conducteur électrique isolé comprenant cette composition.

L'invention concerne une composition de résine
5 thermoplastique semiconductrice, spécialement utile comme blindage conducteur sur les câbles à haute tension et, en particulier, une composition de résine semiconductrice qui résiste à la déformation à chaud.

La structure des conducteurs électriques isolés pour
10 applications à haute tension est bien connue. Les conducteurs connus comprennent communément un ou plusieurs torons d'un métal ou alliage conducteur tel que le cuivre, l'aluminium etc..., une couche de matière isolante et une couche de blindage d'isolation semiconducteur recouvrant
15 la couche isolante.

La couche d'isolation et la couche de blindage semiconducteur qui le recouvre peuvent être formées par ce qu'on appelle communément une opération en deux passes ou par une opération pratiquement en une seule passe.
20 L'opération en deux passes est une opération dans laquelle on commence par extruder la couche d'isolation et la réticuler si on le désire, après quoi on extrude la couche de blindage d'isolation semiconducteur sur la couche d'isolation extrudée précédemment. Afin d'empêcher
25 la déformation à chaud, il est connu de réticuler la couche de blindage semiconducteur.

Dans l'opération en une seule passe (parfois appelée extrusion en tandem, lorsqu'il s'agit seulement de la couche d'isolation et de sa couche de blindage semiconduc-
30 teur), on extrude en une seule opération la couche d'isolation et la couche de blindage d'isolation semiconducteur qui la recouvre, pour réduire au minimum les étapes de fabrication.

Le blindage semiconducteur est très important pour

l'efficacité du câble à haute tension. Alors que la plupart des conducteurs électriques transmettent des tensions très inférieures à celles où il se produit des décharges électriques partielles depuis ces conducteurs
 5 (c'est-à-dire l'effet couronne causé, lorsque du gaz se trouvant dans les discontinuités du revêtement isolant s'ionise), les câbles et fils à haute tension etc... nécessitent, pour dissiper l'effet couronne, un blindage semiconducteur, qui réduit l'efficacité de conducteur. Par
 10 conséquent, vu la nécessité de réduire l'effet couronne et afin de pouvoir dissiper des concentrations de haute tension en général, il faut que le blindage semiconducteur ait une très faible résistance électrique. En outre, étant donné que ces câbles à haute tension peuvent
 15 atteindre des températures supérieures à 70°C en service, il est très important que le blindage semiconducteur résiste aussi à la déformation due à la chaleur.

De plus, puisqu'il est nécessaire, lorsqu'on raccorde et que l'on traite l'extrémité d'un câble isolé présentant
 20 une couche semiconductrice extérieure, de détacher sur place la couche semiconductrice de l'extrémité du câble, sur une certaine longueur, il est avantageux d'avoir une couche semiconductrice extérieure qui ne devienne pas fragile à froid, de façon que l'on puisse facilement
 25 raccorder le conducteur à haute tension et/ou le relier à des connexions électriques telles que des boîtes de jonction.

Dans le brevet US 3 684 821, on décrit un câble électrique isolé, qui porte un revêtement comportant une
 30 couche d'isolation formée d'homopolymère ou copolymère d'éthylène réticulé comme constituant principal et une couche semiconductrice détachable comprenant 90 à 10 % en poids d'un terpolymère éthylène/acétate de vinyle/chlorure de vinyle et 10 à 90 % de copolymère éthylène/
 35 acétate de vinyle contenant 15 à 55 % en poids d'acétate



de vinyle. La composition de résine de la couche semi-conductrice est réunie, entre autres, à du peroxyde de di- α -cumyle comme agent de réticulation, à un agent de conductivité et, facultativement, à un antioxydant et à
5 des adjuvants de transformation.

Le brevet US 4 150 193 décrit une composition semiconductrice vulcanisable, qui constitue un blindage semiconducteur détachable pour conducteurs électriques isolés, dans laquelle l'isolant primaire est une
10 polyoléfine réticulée, par exemple un polyéthylène réticulé. Plus précisément, la composition semiconductrice vulcanisable qui y est décrite comprend 40 à 90 % en poids de copolymère éthylène/acétate de vinyle contenant 27 à 45 % en poids d'acétate de vinyle sur le poids total
15 du copolymère, 3 à 15 % en poids d'un homopolymère d'éthylène à bas poids moléculaire de faible densité, 8 à 45 % en poids de noir de carbone et 0,2 à 5 % en poids d'un peroxyde organique comme agent de réticulation.

Dans chacun de ces documents, on réticule la
20 composition de résine de la couche de blindage semiconductrice pour la rendre résistante à la déformation à chaud, ce procédé étant bien connu dans la technique. Bien que ces documents décrivent des revêtements isolants pour conducteurs à haute tension qui sont faciles à manipuler
25 pendant les opérations d'épissure, rien de ce qui est exposé ne suggère une résine semiconductrice thermoplastique destinée à servir avec un isolant pour les conducteurs à haute tension et qui ait une grande résistance à la déformation à chaud sans qu'une réticulation soit
30 nécessaire, tout en conservant une faible résistance électrique. En outre, rien, dans ces textes, ne suggère même d'utiliser une bonne matière d'isolation pour réaliser une grande conductivité, et une petite quantité d'un constituant conducteur de l'électricité.

35 En conséquence, le but de l'invention est de fournir

une composition de blindage pour conducteur à haute tension qui présente les particularités décrites ci-dessus ainsi que d'autres.

Selon l'invention, on propose une composition de
5 blindage thermoplastique semiconducteur, qui est flexible, résiste à la déformation à chaud et présente une faible résistance électrique. Plus précisément, la présente composition de blindage semiconducteur est une résine à base de copolymère éthylène/acétate de vinyle et/ou
10 éthylène/ester acrylique, comprenant un mélange de polyéthylène linéaire de faible densité (LLDPE), qui est une excellente matière isolante, et de polyéthylène de forte densité (HDPE), en plus du constituant conducteur normal et d'autres additifs. Le mélange LLDPE/HDPE est
15 présent à raison d'environ 10 à 45 % du poids total de la composition et, de préférence, à raison d'environ 15 à 35 % en poids. En ce qui concerne la composition du mélange LLDPE/HDPE, la proportion de LLDPE peut être d'environ 40 à 75 % du poids total du mélange, mais elle
20 est de préférence d'environ 60 à 70 % en poids, le reste du mélange pouvant être attribué au HDPE.

L'invention fournit donc un blindage thermoplastique semiconducteur, qui est flexible et qui a une grande
résistance à la déformation à chaud et une faible résistance
25 électrique. En fait, l'invention diminue de façon inattendue la quantité de constituant conducteur nécessaire pour maintenir la conductivité électrique voulue et contribue ainsi à une diminution notable du prix de revient, étant donné que le constituant conducteur est normalement l'un
30 des ingrédients les plus coûteux d'une matière de blindage semiconducteur, tout en augmentant la quantité de matière isolante contenue.

Par exemple, la quantité de noir de carbone utilisé comme constituant conducteur dans la présente composition,
35 qui comprend le LLDPE normalement très isolant, peut être



diminuée de plus de 10 %, alors que la conductivité reste égale à celle de compositions similaires sans utilisation du LLDPE en remplacement. Etant donné que le noir de carbone est une charge fortement renforçante, les qualités
5 de la présente composition sont encore plus surprenantes, puisqu'on peut diminuer notablement la quantité de noir de carbone, tout en réduisant la déformation à chaud à la moitié ou à un tiers de sa valeur primitive.

D'autres avantages assurés par la composition de
10 blindage semiconducteur thermoplastique selon l'invention sont la diminution de la fragilité à basse température et un accroissement insignifiant de l'énergie nécessaire pour traiter la composition, deux choses qui sont tout à fait inattendues, étant donné la cristallinité élevée
15 du polyéthylène linéaire à faible densité. Par conséquent, on obtient aussi une diminution du coût de la fabrication d'un conducteur à haute tension avec le présent blindage semiconducteur, à cause de la moindre quantité de
20 constituant conducteur de l'électricité dont on a besoin et d'une augmentation généralement insignifiante (moins de 5 %) de la quantité d'énergie nécessaire pour transformer la composition en un produit final, par exemple par extrusion ou par d'autres techniques de formation de produits.

25 On comprendra mieux l'invention ainsi que d'autres objets en étudiant la description qui sera donnée ci-après de modes d'exécution préférentiels.

Les copolymères éthylène/acétate de vinyle et/ou éthylène/ester acrylique et leurs procédés de préparation
30 qui peuvent servir dans l'invention sont bien connus. Quand on utilise ici un copolymère éthylène/acétate de vinyle, le copolymère doit contenir environ 7 à 45 % en poids d'acétate de vinyle copolymérisé, sur le poids total du copolymère, de préférence environ 12 à 28 % et,
35 de préférence encore, environ 17 à 19 % en poids de ce



monomère. Des copolymères contenant plus de 45 % en poids d'acétate de vinyle risquent d'être trop difficiles à incorporer, étant donné leurs bas points de fusion. La quantité de copolymère éthylène/acétate de vinyle présent

5 dans les compositions de blindage d'isolation semiconducteur de l'invention peut varier de 20 à 60 % environ, sur le poids total de la composition, mais elle est de préférence de 40 à 50 % environ en poids. Bien entendu, s'il est généralement préférable d'utiliser un seul type de

10 copolymère éthylène/acétate de vinyle dans une composition donnée, les compositions de l'invention comprennent aussi des mélanges de deux ou plusieurs copolymères éthylène/acétate de vinyle contenant des quantités différentes d'acétate de vinyle copolymérisé. On comprend aussi que

15 les résines éthylène/acétate de vinyle utiles peuvent contenir des quantités minoritaires, par exemple jusqu'à environ 10 % en poids du produit de polymérisation totale, d'un ou plusieurs monomères copolymérisables avec l'éthylène et l'acétate de vinyle, en remplacement d'une

20 quantité équivalente d'éthylène.

Lorsqu'on utilise un copolymère éthylène/ester acrylique, dans l'invention, ce copolymère, de façon similaire au copolymère éthylène/acétate de vinyle, doit contenir environ 7 à 45 % d'ester acrylique copolymérisé,

25 sur le poids total du copolymère, de préférence environ 12 à 28 % et, de préférence encore, environ 17 à 19 % en poids. Les copolymères préférentiels éthylène/ester acrylique pouvant servir ici sont les copolymères éthylène/acrylate d'éthyle et éthylène/acrylate de méthyle,

30 le copolymère le plus préférentiel étant le copolymère éthylène/acrylate d'éthyle.

Les polyéthylènes à haute densité qui sont utiles dans les compositions de l'invention ont généralement une masse volumique d'au moins $0,94 \text{ g/cm}^3$, des poids

35 moléculaires moyens d'environ 10×10^3 à environ 12×10^3



et un indice de fusion de 9 à 11, mesuré selon la norme ASTM-D-1238 à 125°C. Des polyéthylènes à grande masse volumique appropriés et des procédés pour leur préparation sont connus ; on les prépare généralement au moyen de catalyseurs tels qu'un catalyseur de silice activé par l'oxyde de chrome et un catalyseur halogénure de titane/
5 alkylaluminium, qui cause une croissance cristalline de polyéthylène fortement structuré. La littérature abonde en références décrivant un tel procédé qui produit du
10 HDPE et la façon particulière de le préparer est sans importance aux fins de l'invention. La quantité de HDPE présente dans le mélange LLDPE/HDPE peut varier de 60 à 25 % en poids sur le poids total du mélange. La partie HDPE du mélange LLDPE/HDPE représente environ 27 à 4 %
15 du poids total de la composition.

Le constituant polyéthylène linéaire à faible masse volumique de la présente composition de résine semi-conductrice est décrit comme un polyéthylène ayant une masse volumique d'environ 0,91 à 0,94 g/cm³, des poids
20 moléculaires moyens en nombre d'environ 20×10^3 à 30×10^3 et un indice de fusion de 1 à 3, mesuré selon la norme ASTM-D-1238 à 125°C. Ce type de polyéthylène, que l'on prépare généralement par des procédés à basse pression, diffère du LDPE, qui est préparé par des
25 procédés à haute pression, par le fait que le LLDPE présente un point de fusion plus élevé, une plus grande résistance à la traction, un module de flexion plus élevé, un meilleur allongement et une meilleure résistance à la fissuration sous tension que le LDPE.

30 Depuis l'introduction du LLDPE à l'échelle commerciale par Phillips Petroleum Company en 1968, on a mis au point plusieurs procédés pour la préparation de LLDPE, par exemple la polymérisation en bouillie dans un hydrocarbure léger, la polymérisation en bouillie dans l'hexane, la
35 polymérisation en solution et la polymérisation en phase



gazeuse. Voir les brevets US 4 011 382, 4 003 712,
3 922 322, 3 965 083, 3 971 768, 4 129 701 et 3 970 611.

Toutefois, étant donné que la source de LLDPE n'a pas
d'importance pour l'efficacité de l'invention, le procédé
5 de préparation du LLDPE utilisé dans la présente composition
semiconductrice thermoplastique n'a pas d'importance et
ne doit donc aucunement être considéré comme une limitation.

L'utilisation de noir de carbone dans des compositions
de blindage isolant semiconducteur est bien connue et
10 on peut utiliser dans l'invention tout noir de carbone
sous toute forme appropriée ainsi que leurs mélanges, y
compris les noirs de cannelure ou les noirs d'acétylène.
La quantité de noir de carbone présente dans les compositions
de blindage isolant semiconducteur vulcanisable de
15 l'invention doit être au moins suffisante pour donner le
niveau minimal de conductivité désiré et, en général,
elle peut varier de 20 à 60 % environ, en poids, et, de
préférence, de 25 à 35 % environ du poids total de la
composition. On peut noter que le niveau de conductivité
20 communément désiré pour un revêtement semiconducteur
pour conducteur à haute tension, généralement caractérisé
par exemple par une résistivité inférieure à 5×10^4 ohm-cm
à la température ambiante, peut être réalisé avec une
moindre quantité de noir de carbone, grâce à la présente
25 composition, ce qui est un avantage très désirable,
puisque le noir de carbone est l'un des constituants
les plus coûteux d'une composition de blindage.

On comprend que la composition de blindage isolant
semiconducteur de l'invention peut être préparée de toute
30 manière connue ou classique et que, si on le désire, elle
peut contenir un ou plusieurs autres additifs communément
utilisés dans des compositions semiconductrices, en
quantités usuelles. Des exemples d'additifs de ce genre
comprennent les antivieillisseurs, les adjuvants de
35 transformation, les stabilisants, les antioxydants, les

inhibiteurs de réticulation, les pigments, les charges, les lubrifiants, les plastifiants, les stabilisants contre les rayons ultraviolets, les agents antiblocage, les retardateurs de combustion et similaires. La quantité
5 totale de ces additifs que l'on rencontre normalement ne représente généralement pas plus d'environ 0,05 à 3 % du poids total de la composition de blindage isolant. Par exemple, il est souvent préférable d'utiliser 0,2 à 1 % environ, sur le poids total de la composition de blindage
10 isolant, d'un antioxydant tel que le 4,4'-thio-bis-6-tertio-butyl-méta-crésol et 0,01 à 0,5 % environ, en poids, d'un lubrifiant tel que le stéarate de calcium.

Une polyoléfine thermoplastique ou réticulée est l'isolant primaire du conducteur électrique à haute
15 tension, la composition semiconductrice étant le blindage semiconducteur extérieur de cet isolant. En conséquence, un mode d'exécution préférentiel de l'invention peut être défini plus précisément comme un revêtement de conducteur électrique isolé comportant comme isolant primaire une
20 polyoléfine thermoplastique ou réticulée et comme blindage extérieur semiconducteur de cet isolant, la composition de blindage isolant semiconducteur de l'invention, qui a été définie plus haut.

Il est entendu que le terme "polyoléfine réticulée",
25 utilisé ici, comprend des compositions dérivées d'un homopolymère ou copolymère réticulable d'éthylène tel que des isolants de caoutchouc éthylène/propylène ou éthylène/propylène/diène pour conducteurs électriques. Normalement, l'isolant préférentiel de polyoléfine réticulée est dérivé
30 d'un homopolymère réticulable d'éthylène. Il est entendu aussi que les polyoléfines réticulables servant à former les substrats de polyoléfine réticulée (par exemple, la couche d'isolant primaire) peuvent avoir des poids moléculaires moyens en nombre d'au moins environ 15 000,
35 allant jusqu'à environ 40 000 ou davantage, et un indice

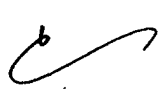


de fusion de 0,2 à 20 environ, mesuré selon la norme ASTM D-1238 à 190°C, et qu'il ne faut donc pas les confondre avec les homopolymères linéaires d'éthylène à faible masse volumique et à bas poids moléculaire, servant
5 d'additifs aux compositions éthylène/acétate de vinyle de l'invention.

L'utilisation de produits fabriqués contenant un blindage directement lié à un substrat de polyoléfine réticulée et leur mode de préparation sont bien connus.
10 Par exemple, la présente composition de blindage semi-conducteur peut être extrudée par dessus un substrat de polyoléfine thermoplastique ou, facultativement, un substrat de polyoléfine durcie (réticulée). De même, il est bien connu d'utiliser des compositions isolantes
15 de polyéthylène qui peuvent contenir, si on le désire des additifs classiques, tels que des charges, des antivieillisseurs, du talc, de l'argile, du carbonate de calcium et d'autres adjuvants de transformation, en même temps qu'un agent de réticulation classique. Les
20 conducteurs électriques isolés comportant l'application de l'invention peuvent être fabriqués par les procédés classiques de durcissement de la couche isolante avant le contact avec la composition de blindage isolant semiconducteur. En général, on considère comme désirable
25 d'éviter tout prémélange de la composition isolante avant le durcissement, car cela peut permettre à l'agent de réticulation d'exercer son influence sur l'adhérence entre les deux couches par interréticulation de part et d'autre de l'interface des deux couches.

30 Le conducteur isolé pour hautes tensions fabriqué avec utilisation de la composition semiconductrice thermoplastique est aussi considéré comme rentrant dans le cadre de l'invention.

Les exemples suivants illustrent l'invention et ne
35 doivent pas être considérés comme limitant sa portée.



Toutes les parties, tous les pourcentages et proportions mentionnés sont en poids, sauf indication contraire.

Exemples

- On prépare à l'échelle industrielle une composition
- 5 de résine thermoplastique semiconductrice selon la formule A indiquée au Tableau I, en mélangeant, de façon classique. On prépare de façon similaire à l'échelle industrielle, selon l'invention, une autre composition, de formule B, dans laquelle une partie du copolymère éthylène/acétate
- 10 de vinyle est remplacée par du LLDPE et qui contient une moindre quantité de constituant conducteur, qui est le noir de carbone.



TABLEAU I

Constituants	Formule A		Formule B	
	Parties en poids	% en poids	Parties en poids	% en poids
UE 630-02 ¹	88,24	57,6	66,18	45,30
LPX2 ²	-	-	22,06	15,10
LS 606 ³	11,76	7,7	11,76	8,05
XC-72 ⁴	52,07	34,0	45,00	30,81
Santonox ⁵	0,77	0,5	0,77	0,53
Stéarate de calcium (lubrifiant)	0,31	0,2	0,31	0,21
TOTAL	153,15	100,0	146,08	100,00

¹ Copolymère éthylène/acétate de vinyle (EVA) contenant 18 % en poids d'acétate de vinyle, vendu par U.S. Industrial Chemicals Co., branche de National Distillers and Chemical Corporation.

² Polyéthylène linéaire à faible masse volumique vendu par Exxon sous une marque déposée.

³ Polyéthylène à grande masse volumique, environ 0,96 g/cm³, vendu par U.S. Industrial Chemicals Co., branche de National Distillers and Chemical Corporation.

⁴ Noir de carbone vendu par Cabot Corp. sous marque déposée.

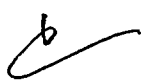
⁵ Antioxydant vendu par Monsanto Company.

000000

On a effectué une série d'essais électriques et mécaniques sur des éprouvettes des lots préparés selon les formules A et B et les résultats sont indiqués au Tableau II. Ces résultats démontrent abondamment que
5 les éprouvettes préparées selon l'invention présentent une déformation à chaud notablement inférieure à celle des éprouvettes préparées selon la formule A, tandis que leur résistance électrique n'est accrue que de façon insignifiante. Le caractère insignifiant de l'accroissement
10 est souligné par le fait que, dans l'application, une couche de blindage semiconducteur présente une résistivité inférieure à 50×10^3 ohm-cm. En outre, cette conductivité comparable est en fait réalisée avec une moindre quantité de constituant conducteur dans la composition.

15 En remplaçant une partie de l'EVA moins cristallin par du polyéthylène linéaire très cristallin de faible masse volumique, on s'attendrait à une composition de résine plus rigide, qui serait normalement caractérisée comme plus fragile à basse température et moins apte à la
20 transformation, c'est-à-dire ayant de moins bonnes propriétés d'écoulement à l'état fondu. Cependant, à l'examen des données, la quantité de travail nécessaire pour traiter les échantillons de l'invention, comme indiqué dans les lectures de Brabender, est comparable au travail
25 nécessaire pour traiter les échantillons de comparaison. Cette particularité inattendue de l'invention a une grande importance pour les fabricants de câbles à haute tension, en tant que produits finis, étant donné qu'il faut moins d'énergie pour traiter la composition semiconductrice par
30 extrusion ou autrement.

En outre, la présente composition soutient favorablement la comparaison avec les éprouvettes de formule A, en ce qui concerne la fragilité à basse température. On observe seulement un allongement légèrement diminué pour la
35 composition de l'invention, ce qui est aussi inattendu,



à cause de la diminution de déformabilité qui se produit habituellement lorsqu'on inclut une proportion de LLDPE, relativement plus cristallin.

TABLEAU II

5	Essai	Résultats de la formule A	Résultats de la formule B
	Brabender		
10	Mesure au bout de		
	2 mn	2700 m/g	2275 m/g
	5 mn	2400 m/g	2040 m/g
	20 mn	2175 m/g	1880 m/g
	Résistance à la traction		
	Résistance, MPa	12,0	11,5
15	Après vieillissement de 7 jours à 100°C (% persistant)	109	118
	Allongement %	230	240
20	Après vieillissement de 7 jours à 100°C (% persistant)	95	92
	Fragilité à basse température, °C	-25	-34
	Résistivité, ohm-cm	3,7	4,8
25	Résistivité à la température ambiante, après vieillissement au four	5,6	8,8
	1 h à 121°C	28	52
	24 h à 121°C	19	33
30	Température ambiante	7	12
	1 h à 121°C	30	51
	Température ambiante	8	10
	Shore D initial	57	57
	10 secondes	54	54



TABLEAU II (suite)

Essai		Résultats de la formule A	Résultats de la formule B
5	Déformation à chaud, %		
	110°C 1,27 mm chaud	9,9	4,1
	110°C 1,78 mm chaud	11,8	2,4
	121°C 1,27 mm chaud	22,1	7,9
	121°C 1,78 mm chaud	25,5	7,5
10	On a préparé d'autres éprouvettes à l'échelle du laboratoire selon les formules C, D et E indiquées au Tableau III. Les formules D et E sont exactement semblables, si ce n'est que, dans la formule E, 22,06 parties de LLDPE remplacent la même quantité d'EVA de la formule D. La		
15	formule C est aussi similaire aux formules D et E, si ce n'est que la quantité de constituant conducteur, c'est-à-dire de noir de carbone (XC-72); est diminuée dans les formules D et E.		

6

TABLEAU III

Constituants	Formule C		Formule D		Formule E	
	Parties en poids	%en poids	Parties en poids	%en poids	Parties en poids	%en poids
UE630-02 ¹	88,24	57,6	88,24	60,4	66,18	45,3
LPX-2 ²	-	-	-	-	22,06	15,1
LS 606 ³	11,76	7,7	11,76	8,1	11,76	8,1
XC-72 ⁴	52,07	34,0	45,00	30,8	45,00	30,8
Santonox ⁵	0,77	0,5	0,77	0,5	0,77	0,5
Stéarate de calcium	0,31	0,2	0,31	0,2	0,31	0,2
TOTAL	153,15		146,08		146,08	

¹ Copolymère éthylène/acétate de vinyle (EVA) contenant 18 % en poids d'acétate de vinyle, vendu par U.S. Industrial Chemicals Co., branche de National Distillers and Chemical Corporation.

² Polyéthylène linéaire à faible masse volumique vendu par Exxon sous une marque déposée.

³ Polyéthylène à grande masse volumique, environ 0,96 g/cm³, vendu par U.S. Industrial Chemicals Co., branche de National Distillers and Chemical Corporation.

⁴ Noir de carbone vendu par Cabot Corp. sous une marque déposée.

⁵ Antioxydant vendu par Monsanto Company.

000000

6

Des essais conduits sur des éprouvettes tirées des formules C, D et E, dont les résultats sont indiqués au Tableau IV, montrent, tout d'abord, un accroissement insignifiant de l'énergie nécessaire pour traiter la composition de l'invention ; deuxièmement, une diminution de la fragilité à basse température ; un accroissement de conductivité, relativement à la composition sans LLDPE (formule D) et une conductivité comparable à celle de la composition qui contient davantage de constituant conducteur ; et, enfin, une réduction frappante du pourcentage de déformation à chaud relativement aux formules de comparaison C et D, grâce à l'invention. Il est intéressant de noter que, lorsqu'on inclut une plus grande quantité du constituant conducteur, le noir de carbone, dans la formule C, cela augmente l'énergie de plus de 12 % environ, avec seulement une légère amélioration de la résistance à la déformation à chaud, en comparaison de la formule D, de sorte que, de façon surprenante, la formule E selon l'invention diminue la quantité de travail, tout en assurant une conductivité appropriée et une meilleure résistance à la déformation à chaud.



TABLEAU IV

	Essai	Formule C	Formule D	Formule E
	Brabender			
	Mesure au bout de			
5	2 mn, m/g	2550	2250	2275
	5 mn, m/g	2375	2050	2075
	20 mn, m/g	2225	1950	1950
	Résistance à la traction			
	Résistance, MPa	12,3	13,6	13,7
10	Après vieillissement de 7 jours à 100°C (% persistant)	107	100	99
	Allongement %	290	340	310
15	Fragilité à basse température, F ₅₀ , °C	-43	-42	-45
	Résistivité, ohm-cm	8	14	10
	Après vieillissement au four :			
	1 h à 121°C	33	99	66
20	24 h à 121°C	22	52	44
	Température ambiante	8	18	13
	1 h à 121°C	106	96	67
	Température ambiante	8	22	14
	Shore D initial	58	58	61
25	10 secondes	55	54	57
	Déformation à chaud, %			
	110°C 1,78 mm chaud	19,2	20,0	5,7
	121°C 1,78 mm chaud	28,2	29,9	3,5

Enfin, on a préparé des compositions selon les formules F, G et H, indiquées au Tableau V, à l'échelle du laboratoire; elles sont similaires aux formules C, D et E, si ce n'est que la résine de base est un copolymère éthylène/acrylate d'éthyle (EEA) au lieu d'un copolymère éthylène/acétate de vinyle.



TABEAU V

Constituants	<u>Formule F</u>		<u>Formule G</u>		<u>Formule H</u>	
	Parties en poids	%en poids	Parties en poids	%en poids	Parties en poids	%en poids
DFDA 5182 ⁽¹⁾	88,24	57,6	88,24	60,4	66,18	45,3
LPX-2	-	-	-	-	22,06	15,1
LS 606	11,76	7,7	11,76	8,1	11,76	8,1
XC-72	52,07	34,0	45,00	30,8	45,00	30,8
Santanox R	0,77	0,5	0,77	0,5	0,77	0,5
Stéarate de calcium	0,31	0,2	0,31	0,2	0,31	0,2
TOTAL	153,15		146,08		146,08	

(1) Copolymère éthylène/acrylate d'éthyle (EEA) contenant environ 18 % en poids d'acrylate d'éthyle, vendu par Union Carbide Corporation.

000000

Les résultats des essais effectués sur des éprouvettes des compositions basées sur les formules F, G et H, indiqués au Tableau VI, confirment l'efficacité de l'invention, lorsqu'on l'utilise en combinaison avec un copolymère éthylène/ester acrylique, efficacité comparable au cas où on l'utilise avec une composition de résine à base d'EVA.

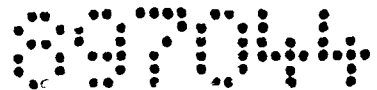
TABLEAU VI

	Essai	Formule F	Formule G	Formule H
10	Brabender			
	Mesure au bout de			
	2 mn, m/g	2650	2375	2500
	5 mn, m/g	2425	2175	2280
	20 mn, m/g	2275	2030	2170
15	Résistance à la traction			
	Résistance, MPa	12,5	11,9	12,2
	Après vieillissement de 7 jours à 100°C (% persistant)	105	100	102
20	Allongement %	240	310	315
	Après vieillissement de 7 jours à 100°C (% persistant)	120	120	92
25	Fragilité à basse température, F ₅₀ , °C	-45	-45	-53
	Résistivité, ohm-cm	6	12	11
	Après vieillissement au four :			
	1 h à 121°C	48	107	102
30	24 h à 121°C	30	56	61
	Température ambiante	8	17	15
	1 h à 121°C	49	104	101
	Température ambiante	9	20	16
	Shore D initial	60	58	61
35	10 secondes	56	54	57

TABLEAU VI (suite)

Essai		Formule F	Formule G	Formule H
Déformation à chaud, %				
5	110°C 1,78 mm chaud	8,4	12,9	3,7
	121°C 1,78 mm chaud	10,2	20,9	5,1





REVENDEICATIONS

1.- Composition semiconductrice thermoplastique
résistant à la déformation à chaud, caractérisée par le
fait qu'elle comprend un copolymère éthylène/acétate de
5 vinyle et/ou un copolymère éthylène/ester acrylique, un
mélange de polyéthylène à grande masse volumique et de
polyéthylène linéaire à faible masse volumique et un cons-
tituant conducteur.

2.- Composition selon la revendication 1, caractérisée
10 par le fait que ledit mélange de polyéthylène de grande
masse volumique et de polyéthylène linéaire à faible
masse volumique est présent à raison de 10 à 45% environ
sur le poids total de la composition et que le constituant
conducteur est le noir de carbone présent à raison de 25
15 à 35% environ en poids.

3.- Composition selon la revendication 2, caractérisée
par le fait que ledit mélange est présent à raison de
15 à 35% environ du poids total de la composition.

4.- Composition selon l'une des revendications 1
20 à 3, caractérisée par le fait que ledit copolymère est
un copolymère éthylène/acétate de vinyle contenant 7
à 45% environ d'acétate de vinyle sur le poids total du
copolymère.

5.- Composition selon l'une des revendications 1 à
25 3, caractérisée par le fait que ledit copolymère est un
copolymère éthylène/ester acrylique contenant 7 à 45%
environ d'ester acrylique sur le poids total du copo-
lymère.

6.- Composition selon l'une des revendications 4 et
30 5, caractérisée par le fait que la quantité dudit mono-
mère est de 12 à 28% environ du poids total du copoly-
mère.

7.- Composition selon l'une des revendications 1
à 6, caractérisée par le fait que ledit copolymère
35 éthylène/acétate de vinyle contient en outre une quantité
minoritaire d'un ou plusieurs autres monomères copo-
lymérisables avec l'éthylène et l'acétate de vinyle.

8.- Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que ledit ester acrylique est l'acrylate d'éthyle ou l'acrylate de méthyle.

5 9.- Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que ledit polyéthylène linéaire à faible masse volumique est présent à raison de 40 à 75% environ du poids total dudit mélange de polyéthylène à grande masse volumique et de polyéthylène linéaire à faible masse volumique.

10 10.- Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un antioxydant à raison de 0,2 à 1,0% environ du poids total de la composition.

15 11.- Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que ledit antioxydant est le 4,4'-thio-bis-6-tertiobutyl-méta-crésol.

20 12.- Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un lubrifiant à raison de 0,1 à 0,5% environ du poids total de la composition.

13.- Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que ledit lubrifiant est le stéarate de calcium.

25 14.- Conducteur électrique isolé comprenant une âme conductrice de l'électricité, une couche de matière isolante entourant immédiatement l'âme et un blindage semi-conducteur formé d'une composition selon l'une des revendications 1 à 13, entourant la couche isolante.

30 15.- Conducteur selon la revendication 14, caractérisé par le fait que ladite âme est un conducteur à haute tension et que la couche isolante est formée de polyéthylène réticulé.

Reçu le 14 juin 1983

P. Pour de Société dite: NATIONAL DISTILLERS AND

P. Pour de SOCIÉTÉ GÉNÉRALE CHEMICAL CORPORATION

1983-06-14