

(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
15 avril 2010 (15.04.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/040964 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C08L 23/08 (2006.01) *C08F 10/02* (2006.01)
H01B 9/02 (2006.01) *C08K 5/14* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/051925
- (22) Date de dépôt international :
8 octobre 2009 (08.10.2009)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0856851 9 octobre 2008 (09.10.2008) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GERVAT,
Laurent** [FR/FR]; 14, chemin de Rambouillet, F-78340
Les Clayes sous Bois (FR). **LE SEAC'H, Gwenvaël** [FR/
FR]; 31, chemin des Dames, F-57500 Saint Avold (FR).
- (74) Mandataire : **DEPINOY, Florent**; Arkema France,
Département Propriété Industrielle, 420, rue d'Estienne
d'Orves, F-92705 Colombes (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues (règle 48.2.h))



WO 2010/040964 A1

(54) Title : SEMICONDUCTING COMPOSITION FOR ELECTRIC CABLES

(54) Titre : COMPOSITION SEMI-CONDUCTRICE POUR CABLES ELECTRIQUES

(57) Abstract : The invention relates to an alkyl (meth)acrylate and unsaturated epoxide crosslinked ethylene polymer. The invention also relates to a semiconducting composition including a conducting compound and an alkyl (meth)acrylate and unsaturated epoxide crosslinked ethylene polymer, to a method for making the same, and to the use thereof in electric cables.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un polymère réticulé d'éthylène, de (méth)acrylate d'alkyle et d'époxyde insaturé. L'invention porte également sur une composition semi-conductrice comprenant un composé conducteur et un polymère réticulé d'éthylène, de (méth)acrylate d'alkyle et d'époxyde insaturé, son procédé de fabrication et son utilisation dans les câbles électriques.

COMPOSITION SEMI-CONDUCTRICE POUR CABLES ELECTRIQUES

Domaine de l'invention

5

La présente invention a pour objet un polymère réticulé d'éthylène, d'acrylate d'alkyle ou de méthacrylate d'alkyle et d'un époxyde insaturé ainsi que des compositions comprenant ce polymère. L'invention porte particulièrement sur l'utilisation de cette composition pour fabriquer des câbles
10 électriques.

Un câble électrique moyenne tension ou haute tension, c'est-à-dire un câble dont la tension appliquée est supérieure à 5000 volts, comprend au moins un fil conducteur de l'électricité, souvent en cuivre ou aluminium, et une couche
15 de composition isolante isolant le fil de l'environnement. Cette couche isolante est généralement composée d'un polymère apolaire, par exemple un polyéthylène réticulé. Pour pouvoir transporter l'électricité à ces tensions élevées, ces câbles comprennent, en outre, entre le fil conducteur et la couche isolante une première couche intermédiaire mi-conductrice mi-isolante
20 (couramment appelée couche « semi-conductrice interne »). Cette couche a pour fonction principale de capter les électrons qui sortent le long du fil conducteur et d'homogénéiser les champs électriques à l'intérieur du câble afin d'éviter la dégradation prématurée du câble. Une seconde couche semi-conductrice recouvre généralement la couche isolante. Cette seconde couche
25 semi-conductrice est couramment dénommée « couche semi-conductrice externe » ; elle a pour fonction principale d'améliorer le rendement du câble électrique en évitant les courants de fuite.

Ainsi, un tel câble comprend généralement un fil conducteur de l'électricité
30 entouré successivement d'une couche semi-conductrice interne, d'une couche isolante, d'une couche semi-conductrice externe et d'une gaine de protection. La couche semi-conductrice interne doit être liée au fil conducteur et à la

couche isolante, tout en restant pelable (en anglais « strippable »). De plus, la couche semi-conductrice externe peut être pelable au niveau de son interface avec la couche isolante ou, au contraire, être fortement liée à la couche isolante (en anglais « fully bonded »).

5 Ces couches semi-conductrices interne et/ou externe peuvent être réalisées en une composition polymérique contenant un ou plusieurs polymères réticulés ou non.

Dans un câble électrique, les couches semi-conductrice doivent présenter des propriétés diélectriques permettant d'obtenir un champ électrique homogène à l'intérieur du câble et d'éviter le phénomène de dissipation de l'énergie électrique. Il faut pour cela que le composé conducteur soit parfaitement dispersé dans la composition.

Etat de la technique

15

Il est déjà connu des compositions semi-conductrices.

Par exemple, la demande US2008/0050588 (D1) divulgue une composition semi-conductrice comprenant un composé conducteur et un homopolymère ou un copolymère de polyéthylène multimodal, produit par un procédé de polymérisation comprenant un catalyseur mono-site et dont la densité est de 0,87 à 0,93, un indice de fluidité allant de 1 à 30 et un indice de polydispersité inférieur ou égal à 10. Cette composition peut comprendre en outre jusque 10% en masse d'un copolymère choisi parmi les copolymères éthylène-acrylate de butyle, éthylène-acrylate d'éthyle, éthylène-acrylate de méthyle et éthylène-acrylate de vinyle.

25

Les propriétés diélectriques de cette composition ne sont pas pleinement satisfaisantes.

En outre, ce document n'enseigne pas une bonne stabilité thermique de la composition semi-conductrice. Or, il faut que cette composition semi-conductrice présente une bonne stabilité thermique afin qu'elle ne se dégrade pas lors du fonctionnement du câble mais également lorsque ledit câble est fabriqué. En particulier, dans le cas où le câble comprend une couche d'un

30

polymère qui doit être réticulé, le câble subit une étape de réticulation à une température qui peut être comprise entre 170 et 400°C.

Rien dans D1 ne suggère non plus une possibilité de réticulation rapide des polymères utilisés. Or, il est avantageux que la composition permette une fabrication rapide des câbles la contenant. En effet, le développement toujours plus important de la demande énergétique mondiale nécessite de trouver des solutions permettant d'augmenter la productivité des câbles électriques. Par ailleurs, il est nécessaire que l'adhérence entre la couche semi-conductrice interne et le conducteur soit excellente afin que le câble électrique ait une durée de vie de plusieurs années. Pour résoudre ce problème, le document D1 conseille d'ajouter d'agents de couplage polaires. La présence de ces agents de couplage entraîne des problèmes lors de la fabrication, notamment de tenue en température lors de la fabrication des câbles, et la démixtion entre le polymère de la composition semi-conductrice et ces agents. De plus, les câbles sont fabriqués selon D1 par co-extrusion des différentes couches autour du conducteur. Lors de ce procédé, on observe généralement un phénomène de retrait aux deux extrémités du câble de la couche semi-conductrice (en anglais « shrinkback »), c'est-à-dire que la couche semi-conductrice interne se rétracte plus que le fil conducteur du câble électrique lorsque celui-ci refroidit. Le conducteur se retrouve à nu à ses extrémités, ce qui complique l'installation du câble électrique et diminue sa durée de vie. En augmentant l'adhérence entre le conducteur et la couche semi-conductrice, on diminue le phénomène de retrait.

On connaît par ailleurs par la demande EP1065672 (D2) une composition semi-conductrice pour couche externe ou interne à base d'un noir de carbone ayant des propriétés spécifiques et de copolymère d'éthylène et d'ester choisi parmi les esters de vinyle, les esters d'acide acrylique et les esters d'acide méthacrylique. Cette composition ne permet pas d'améliorer le phénomène de retrait de ces couches par rapport au fil conducteur. Ce document D2 n'enseigne pas non plus une meilleure stabilité thermique. Enfin, rien n'est divulgué concernant une réticulation rapide des polymères de la couche semi-conductrice.

On connaît, en outre, par le document EP1025161 (D3) une composition semi-conductrice interne comprenant un copolymère d'éthylène et de (méth)acrylate de méthyle dont la quantité massique en (méth)acrylate de méthyle est préférentiellement comprise dans la gamme allant de 5 à 25% par rapport à la masse totale du polymère. Si la couche semi-conductrice interne n'est pas en parfait contact avec le fil conducteur et la couche isolante, il se forme des trous dans lesquels s'accumulent des charges électriques qui prennent la forme d'ions ou d'électrons. Ces charges modifient la distribution du champ électrique à l'intérieur du câble électrique, ce qui peut aboutir au claquage prématuré du câble. Or, la composition de D3 ne permet pas d'améliorer ce phénomène. Il est également nécessaire que la couche semi-conductrice ait un état de surface particulièrement lisse et une épaisseur constante, tout particulièrement pour la couche interne. En effet, dans le cas inverse, il se crée ce qui est communément appelé « des effets de pointe », pouvant également aboutir au claquage du câble électrique. Là encore, la composition de D3 ne permet pas d'améliorer ce phénomène. Ce document D3 ne divulgue pas non plus l'amélioration des propriétés diélectriques de la composition. De plus, même si la composition a une stabilité thermique légèrement améliorée, elle ne permet pas d'augmenter significativement la vitesse de réticulation des polymères la constituant en comparaison avec des compositions comprenant des copolymères d'éthylène et de (méth)acrylate d'alkyle différents.

Dans le brevet US6248374 (D4) est divulgué une couche semi-conductrice externe pelable, cette couche comprenant soit un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle dont la masse moléculaire moyenne en poids est supérieure à 30000 ou dont la température de fusion va de 60 à 80°C, soit un mélange de copolymère éthylène-acétate de vinyle et d'une polyoléfine ayant un point de fusion de 120°C ou plus. Cette couche n'est utilisée qu'en couche externe et ne peut être utilisée en couche interne. La stabilité thermique de cette couche est très insuffisante. De plus, ses propriétés diélectriques ne sont pas pleinement satisfaisantes et le phénomène d'effet de pointe n'est pas amélioré.

Des polymères à base d'éthylène, de (méth)acrylate d'alkyle et d'époxyde insaturé sont décrits dans le document EP0802226 (D5) pour la fabrication de pièces injectées de polyamide aux propriétés choc améliorées grâce à ce polymère, la fonction époxyde étant greffée ou copolymérisée avec l'éthylène.

5 Ce document ne concerne pas les compositions semi-conductrices ni les câbles électriques ; par ailleurs, ces derniers ne sont pas jamais formés par injection mais par co-extrusion.

Le document WO 2005/030870 A1 (D6) divulgue une composition comprenant au moins 40% de polyester, de 3 à 30% d'un renfort polymérique
10 comprenant des groupes fonctionnels réactifs, un agent de renfort de dimension particulière, et un composé électriquement conducteur. Le renfort polymérique n'est pas réticulé. La composition présente l'avantage de pouvoir être peinte. Elle a une résistivité bien différente des compositions semi-conductrice utilisées dans les câbles.

15 Le document WO 96/28510 A1 (D7) a pour objet une composition comprenant principalement une résine polyacétal, un polymère oléfinique comprenant un groupe glycidyle, du polydiméthylsiloxane et en outre de 0,05 à 5% de noir de carbone par rapport au poids total de la composition. Le polymère oléfinique n'est pas réticulé. Le but de l'invention est d'améliorer la
20 tenue à la chaleur de la résine polyacétal, ainsi que sa résistance aux graisses et à la friction. Ce document ne concerne pas non plus les câbles électriques.

Il existe donc aujourd'hui un besoin de nouvelles compositions dites semi-conductrices permettant d'améliorer au moins une des propriétés mentionnées précédemment et de faciliter ainsi la fabrication des câbles électriques.

25 La présente invention a justement pour objet une composition semi-conductrice, adhérente à de nombreux supports tout en restant pelable. Elle est particulièrement utile comme couche interne et/ou externe dans un câble électrique permettant de résoudre les inconvénients ci-dessus.

Résumé de l'invention

5 De façon plus précise, l'invention porte sur un nouveau polymère permettant la fabrication de compositions semi-conductrices pelables ayant des propriétés très intéressantes et qui permettent de faciliter la fabrication de câbles électriques.

Le polymère selon l'invention est un polymère d'éthylène, d'époxyde
10 insaturé, et éventuellement d'acrylate d'alkyle ou de méthacrylate d'alkyle, ces esters étant regroupés sous le terme (méth)acrylate d'alkyle ci-après dans la description ; ce polymère comprend par rapport à sa masse totale :

- de 48 à 99,9% en masse d'éthylène et en particulier de 48 à 94,9% ;
- de 0 à 40% en masse de (méth)acrylate d'alkyle et en particulier de 5 à
15 40% ;
- de 0,1 à 12% en masse d'époxyde insaturé.

Le polymère selon l'invention est réticulé par une liaison C-C.

La demanderesse a découvert que le polymère selon l'invention permet la
20 fabrication de compositions semi-conductrices présentant une amélioration par rapport aux compositions de l'art antérieur d'au moins une propriété précédemment décrite, c'est à dire une amélioration des propriétés diélectriques et/ou de la tenue thermique et/ou de la vitesse de réticulation des polymères et/ou de l'adhérence de cette composition avec un fil conducteur
25 et/ou l'état de surface d'une couche de cette composition.

Les compositions selon l'invention comprenant le polymère ci-dessus permettent de fabriquer des câbles électriques dont les propriétés sont excellentes, sans nécessité de modifier les procédés de fabrication classiquement utilisés.

30 Le résumé du document JP 06116362 (D8) décrit une composition comprenant un polymère oléfinique portant des groupes époxy, un agent réticulant des groupes époxy et un noir de carbone électriquement conducteur.

Les fonctions époxy réagissent donc avec l'agent de réticulation, cet agent rentrant alors dans la structure du polymère réticulé ; la fonction époxy réagit avec l'agent et le polymère est réticulé par une liaison C-O-C. Le polymère selon l'invention est donc différent en ce qu'il est réticulé par une liaison C-C, que les fonctions époxy ne réagissent pas avec l'agent de réticulation et que la structure du polymère ne comprend pas l'agent de réticulation. Un problème de cette composition est qu'elle adhère fortement au fil conducteur en métal, ce qui rend difficile son utilisation en tant que couche semi-conductrice interne. De plus, le pelage de la couche semi-conductrice externe de la couche isolante reste difficile.

Dans le polymère selon l'invention, les fonctions époxy sont donc disponibles. Sans être liée par une quelconque théorie, la demanderesse suppose que la présence de ces fonctions époxy sur le polymère réticulé comprenant de l'éthylène permet au polymère d'adhérer sur un support apolaire, tel qu'un polyéthylène réticulé, tout en étant plus facilement pelable en comparaison avec un polymère réticulé dont les fonctions époxy ont réagi avec un agent de réticulation. De même, la présence de ces fonctions époxy dans le polymère réticulé comprenant de l'éthylène permet également de diminuer le phénomène de retrait lorsqu'il est mis en contact à l'état fondu avec un métal. Bien que le polymère adhère avec le métal, il peut être séparé par pelage en appliquant une simple contrainte, contrairement au polymère dont les fonctions ont réagi avec l'agent de réticulation.

Ces propriétés sont particulièrement utiles pour la fabrication de câbles électriques, en particulier pour fabriquer des couches semi-conductrices internes ou externes.

Préférentiellement, le polymère réticulé a une structure qui ne comprend pas l'agent de réticulation.

Une façon avantageuse de déterminer si la réticulation est réalisée par une liaison C-C est de mesurer la quantité de motifs issus de monomères portant la fonction époxyde comprise dans le polymère réticulé. Cette quantité

est supérieure ou égale à 98% de celle comprise sur le polymère non réticulé, préférentiellement supérieure ou égale à 99%, tout préférentiellement de 99,5% à 100%.

5 Selon l'invention le mot polymère signifie un copolymère d'éthylène, d'époxyde insaturé et éventuellement d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle résultant de la polymérisation d'éthylène avec au moins un époxyde insaturé et éventuellement au moins un acrylate ou méthacrylate d'alkyle, associé à
10 radicalaire.

De façon avantageuse, le polymère selon l'invention comprend par rapport à sa masse totale :

- de 66 à 77,1% en masse d'éthylène ;
- de 22,5% à 30% en masse de (méth)acrylate d'alkyle ;
- 15 • de 0,4 à 4% en masse d'époxyde insaturé.

Aussi, l'invention porte également sur l'utilisation du polymère pour fabriquer des câbles électriques.

L'invention a plus particulièrement pour objet une composition semi-
20 conductrice qui comprend, en plus du polymère, un agent conducteur dans des quantités suffisantes pour obtenir l'effet semi-conducteur.

La composition selon l'invention présente de manière surprenante toutes les caractéristiques nécessaires pour pouvoir être avantageusement utilisée en tant que composition semi-conductrice et en particulier dans des câbles
25 électriques.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication du polymère réticulé comprenant une étape de mélange du polymère non réticulé avec un peroxyde organique et une étape de réticulation du polymère en chauffant le polymère.

30 L'invention a pour autre objet un procédé de fabrication de la composition semi-conductrice comprenant une étape de mélange des différents constituants ainsi qu'un câble électrique comprenant cette composition.

L'invention va maintenant être décrite en détail dans la partie qui suit.

Description détaillée de l'invention

5 Le polymère selon l'invention est un polymère réticulé par une liaison C-C d'éthylène, d'époxyde insaturé, et d'acrylate d'alkyle ou de méthacrylate d'alkyle, ces esters étant regroupés sous le terme (méth)acrylate d'alkyle ci-après dans la description ; ce polymère comprend par rapport à sa masse totale :

- 10
- de 48 à 99,9% en masse d'éthylène et en particulier de 48 à 94,9% ;
 - de 0 à 40% en masse de (méth)acrylate d'alkyle et en particulier de 5 à 40% ;
 - de 0,1 à 12% en masse d'époxyde insaturé.

15 Avantageusement, le polymère comprend par rapport à sa masse totale :

- de 62 à 77,9% en masse d'éthylène ;
- de 22 à 32% en masse de (méth)acrylate d'alkyle ;
- de 0,1 à 6% en masse d'époxyde insaturé.

20 De façon avantageuse, le polymère selon l'invention comprend par rapport à sa masse totale :

- de 66 à 77,1% en masse d'éthylène ;
- de 22,5% à 30% en masse de (méth)acrylate d'alkyle ;
- de 0,4 à 4% en masse d'époxyde insaturé.

25

Selon un premier mode de réalisation, le polymère selon l'invention comprend par rapport sa masse totale :

- de 69,5 à 76,5% en masse d'éthylène ;
 - de 23 à 28% en masse de (méth)acrylate d'alkyle ;
- 30
- de 0,5 à 2,5% en masse d'époxyde insaturé.

Avantageusement, la quantité d'éthylène est inférieure à 75% en masse par rapport à la masse totale du polymère.

Selon un autre mode de réalisation, le polymère de l'invention peut également comprendre de manière préférée par rapport à sa masse totale :

- 5 • entre 69,5 et 75% en masse d'éthylène ;
- de 22,5 à 30% en masse de (méth)acrylate d'alkyle ;
- de 2,5 à 0,5% en masse d'époxyde insaturé.

En ce qui concerne le (méth)acrylate d'alkyle du terpolymère selon
10 l'invention, la chaîne alkyle peut avoir jusqu'à 24 carbones. On préfère ceux dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 12 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 6, voire de 1 à 4. Avantageusement, les (méth)acrylates d'alkyle sont l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de méthyle.
15 Préférentiellement, les (méth)acrylates d'alkyle sont l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de méthyle. De manière toute préférée, il s'agit de l'acrylate de méthyle.

Avec ce type de (méth)acrylates, on obtient de manière surprenante une meilleure dispersion du composé conducteur que dans le cas où le polymère
20 n'en comprend pas.

La quantité de (méth)acrylate d'alkyle dans le polymère est comprise par exemple dans la gamme allant de 22 à 32% par rapport à la masse totale de polymère, avantageusement de 22,5% à 30%, de manière préférée de 23 à 28%.

25 A titre d'exemple d'époxydes insaturés, on peut citer les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allyl glycidyléther, le vinyl glycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, le (méth)acrylate de glycidyle, et les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidyl carboxylate, le cyclohexène-4-
30 glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endo cis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate. On préfère le méthacrylate de glycidyle comme époxyde insaturé du fait de sa polarité

élevée, ce qui favorise notamment ses propriétés de dispersion et de réticulation dans la composition selon l'invention.

La quantité d'époxyde dans le polymère est comprise par exemple dans la gamme allant de 0,1 à 6% en masse par rapport à la masse totale de polymère, 5
avantageusement de 0,4 à 4% et de manière préférée de 0,5 à 2,5%.

Les quantités des différents monomères présents dans le polymère peuvent être mesurées par spectroscopie infrarouge en utilisant la norme ISO8985.

10 L'indice de fluidité du polymère non réticulé est avantageusement de 1 à 500 g/10 min, mesuré selon la norme ASTM D 1238 à 190°C et à 2,16kg, de manière préférée de 20 à 70 g/10 min et tout préférentiellement entre 30 et 55 g/10 min.

Dans ces gammes de fluidité, le procédé d'extrusion d'un câble électrique 15
est particulièrement amélioré ; en particulier elles permettent de manière surprenante une extrusion rapide du câble électrique. De plus, la couche semi-conductrice a un état de surface particulièrement lisse, particulièrement approprié à son utilisation en couche interne. Lors de la réticulation du polymère, la couche semi-conductrice a une excellente stabilité dimensionnelle 20
et thermique.

Préférentiellement, la température de ramollissement vicat du polymère de l'invention mesurée selon la norme ASTM D 1525 est inférieure à 90°C.

Le polymère non réticulé d'éthylène, du (méth)acrylate d'alkyle et d'époxyde insaturé peut être obtenu par copolymérisation radicalaire de 25
l'éthylène, du (méth)acrylate d'alkyle et d'un époxyde insaturé. On peut utiliser les procédés dits de polymérisation radicalaire fonctionnant habituellement à des pressions entre 200 et 2 500 bars. Ces procédés de polymérisation connus de l'homme du métier sont mis en oeuvre industriellement en utilisant deux types principaux de réacteurs : un réacteur de type autoclave ou un réacteur 30
de type tubulaire. Avantageusement, le polymère selon l'invention est fabriqué dans un réacteur autoclave. Ces procédés de polymérisation haute pression en réacteur autoclave sont bien connus de l'homme du métier par exemples et par

exemple décrits dans les demandes de brevets FR2498609, FR2569411 et FR2569412 ; on obtient selon ces procédés le polymère en remplaçant l'anhydride maléique par l'époxyde insaturé.

En utilisant ce type de procédé, on constate que dans la fabrication d'une
5 couche de composition semi-conductrice, on obtient un état de surface amélioré et une meilleure dispersion du composé conducteur dans la composition en comparaison avec un polymère fabriqué dans un réacteur tubulaire. Ceci conduit à un câble électrique présentant des propriétés améliorées.

10 Le polymère selon l'invention est réticulé par une liaison C-C. L'agent de réticulation peut ne pas rentrer dans le polymère réticulé. Le polymère réticulé selon l'invention est susceptible d'être obtenu par exemple par un peroxyde organique (par exemple ceux de la gamme Luperox[®] commercialisés par la demanderesse). Par peroxyde organique, on entend toute molécule
15 hydrocarbonée comprenant une fonction de type peroxy O-O. On peut citer par exemple le peroxyde de di-cumyle, le peroxyde de cumyle et de tertio-butyle, le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, le bis(t-butylperoxy)diisopropyl benzène et le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyne-3. Les agents de réticulation sont généralement présents dans des quantités comprises dans la
20 gamme allant de 0,2 à 4% en masse par rapport à la masse totale de la composition, préférentiellement de 0,4 à 2%.

La réticulation du polymère est généralement quantifiée par la mesure du taux de gel. Ce taux de gel peut être mesuré en utilisant la méthode A de la norme ASTM D2765-01 (2006). Avantagusement, le taux de gel du polymère
25 est supérieur ou égal à 10, préférentiellement supérieur ou égal à 20, par exemple supérieur ou égal à 50.

L'invention porte également sur un procédé de fabrication du polymère réticulé comprenant une étape de mélange du polymère non réticulé avec un
30 peroxyde organique et une étape de réticulation du polymère en chauffant le polymère.

Préférentiellement, l'étape de mélange du peroxyde avec le polymère non réticulé est réalisée à une température inférieure à la température de dégradation du peroxyde, par exemple à une température allant de 80°C à 150°C, par exemple de 90 à 120°C. Ce mélange peut être préparé par les techniques habituelles de mélange des compositions thermoplastiques telles que par exemple l'extrusion monovis, l'extrusion bivis ou avec tout type de mélangeurs tels que les mélangeurs internes, les mélangeurs externes ou les mélangeurs de type BUSS.

L'étape de réticulation du polymère est préférentiellement réalisée à une température supérieure ou égale à la température de dégradation du peroxyde, par exemple à une température entre 170 et 400°C, avantageusement entre 200 et 380°C. A la suite à l'étape de mélange, on peut mettre en forme le polymère et éventuellement l'associer à d'autres matériaux dans une structure multicouche afin de lui donner la forme finale désirée. L'invention porte également sur un objet comprenant le polymère selon l'invention.

Le polymère peut également être réticulé lorsqu'il est en mélange avec d'autres composants dans une composition, particulièrement lorsqu'il est en mélange dans la composition selon l'invention qui est décrite ci-après.

L'invention a également pour objet une composition semi-conductrice. Celle-ci comprend, en plus du polymère réticulé, un composé conducteur qui est en général du noir de carbone. On peut utiliser dans l'invention tout type de noir de carbone conducteur comme par exemple le noir d'acétylène ou le noir de fourneau. Préférentiellement, on considère que la composition présente un effet semi-conducteur lorsqu'elle présente une résistivité volumique inférieure à 1000 ohm.cm mesurée selon la norme ISO3915 à 23°C, préférentiellement inférieure à 500 ohm.cm. Pour obtenir cette résistivité, on utilise généralement une quantité en noir de carbone de 20 à 50% en masse par rapport à la masse totale de la composition, préférentiellement de 25 à 45%. Le composé conducteur peut également être des nanotubes de carbone ou un mélange de nanotubes de carbone avec du noir de carbone.

La quantité de polymère dans la composition semi-conductrice selon l'invention peut être de 1 à 90% en poids par rapport au poids total de la composition, de manière préférée de 50 à 80%, voire 55 et 75%.

On ne sortirait pas de l'invention si le polymère selon l'invention était
5 remplacé par un mélange de polymère selon l'invention et d'une polyoléfine différente du polymère selon l'invention dite « polyoléfine de dilution ».

A titre de polyoléfine de dilution utilisable dans l'invention, on peut citer les homopolymères et copolymères de l'éthylène. Les copolymères de l'éthylène
10 peuvent être les copolymères d'éthylène et d'oléfines comprenant de 3 à 20 atomes de carbone. On peut citer le polyéthylène haute densité, le polyéthylène moyenne densité, le polyéthylène basse densité, le polyéthylène basse densité linéaire, le polyéthylène très basse densité, le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène ou encore les caoutchoucs d'éthylène et de propylène de type
15 EPR ou EPDM. On peut également citer les copolymères d'éthylène et de (méth)acrylate d'alkyle (dont la chaîne alkyle comprend préférentiellement de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 4) ou les copolymères d'éthylène et d'ester vinylique comme par exemple les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle.

20 Comme polyoléfine de dilution autre que les homopolymères et copolymères de l'éthylène, on peut par exemple citer les homopolymères et copolymères du propylène ou de l'isoprène.

Avantageusement, la polyoléfine de dilution est un homopolymère ou un copolymère de l'éthylène, de manière toute préférée un copolymère éthylène-
25 (méth)acrylate d'alkyle.

Dans le cas où le polymère est mélangé à une polyoléfine de dilution, le rapport polyoléfine de dilution / polymère est avantageusement compris dans la gamme allant de 0,1 à 10, préférentiellement de 0,2 à 0,8.

Avantageusement, le taux massique d'époxyde par rapport à la masse
30 totale du mélange (polymère + polyoléfine de dilution) est compris dans la gamme allant de 0,5 à 3%, préférentiellement de 1,5 à 2.

Les polyoléfines de l'invention entrant éventuellement dans la composition selon l'invention sont également réticulées.

La composition peut également comprendre les additifs habituellement
5 utilisés dans les compositions semi-conductrices des câbles électriques.

Parmi les additifs habituellement utilisés dans les compositions semi-conductrices, on peut citer les charges, les agents de mise en œuvre et lubrifiants, les stabilisants, les antioxydants et protecteurs d'ozone, les additifs empêchant les phénomènes d'arborescence d'interface (mieux connus sous les
10 termes anglais « water tree » et « vented tree »), les agents anti-collant ou les protecteurs d'hydrolyse.

Parmi les charges, on peut citer le talc, le carbonate de calcium ou les argiles.

Les cires microcristallines, les paraffines ou le polyéthylène glycol peuvent
15 être utilisés comme agents de mise en œuvre et lubrifiants.

Les composés phénoliques peuvent être cités comme antioxydants et protecteurs d'ozone.

Un exemple d'agent anti-collant est l'éthylène bis-stéaramide.

Les agents à base de polycarbodiimide peuvent être utilisés comme
20 protecteurs d'hydrolyse.

Selon un mode de l'invention, la composition comprend également un polymère dit « additif polymère » choisi parmi les copolymères d'acrylonitrile-butadiène, les cires d'amides, les huiles de silicone, le polyéthylène chlorosulfoné, le polychloroprène. Avec cet additif polymère, la composition
25 ainsi obtenue est encore plus facilement pelable sur un polyéthylène ; elle peut être avantageusement utilisée en couche externe. Dans le cas où la composition ne comprend pas ce type d'additif polymère, la stabilité thermique de la composition est meilleure. De manière préférée, l'additif polymère est un copolymère acrylonitrile-butadiène. Un autre objet de l'invention est un câble
30 électrique comprenant une couche de la composition selon l'invention.

Les câbles électriques sont généralement fabriqués en 2 étapes. Un "pré-câble" constitué du fil conducteur, de la couche semi-conductrice interne, la

couche isolante et la couche semi-conductrice externe, est extrudé puis enroulé autour d'un touret. La température externe du pré-câble est généralement d'environ 70°C lors de l'enroulement. A cette température, le pré-câble peut coller légèrement sur lui-même. On est alors obligé soit d'ajouter des agents
5 anti-collant qui peuvent dégrader les propriétés de la couche semi-conductrice, soit de ralentir la vitesse de fabrication du câble pour permettre son refroidissement.

Un avantage surprenant de la composition selon l'invention utilisée en couche externe est qu'elle est moins collante à cette température en
10 comparaison avec les compositions externes à base de copolymère éthylène-acétate de vinyle ou éthylène-acrylate de butyle classiquement utilisées. Sans être liée à une quelconque théorie, la demanderesse explique ce phénomène par une température de cristallisation ou de ramollissement vicat du terpolymère de la composition plus élevée que celle des copolymères
15 d'éthylène-acétate de vinyle ou d'éthylène-acrylate de butyle ayant une polarité égale.

Préférentiellement, la quantité totale en additifs hors additif polymère par rapport à la masse totale de la composition est comprise dans la gamme allant
20 de 0,01 à 10%.

Selon un mode de réalisation particulière de l'invention, la composition semi-conductrice comprend :

- le polymère selon l'invention ou un mélange de polyoléfine de dilution et
25 de polymère ;
- le composé conducteur dans des quantités suffisantes pour obtenir un effet semiconducteur ;
- éventuellement au moins un des additifs habituellement utilisés dans les compositions semi-conductrices.

30 Cette composition semi-conductrice peut être aussi bien utilisée en couche interne qu'en couche externe, ce qui constitue un avantage.

Préférentiellement selon ce mode de réalisation, la composition comprend par rapport à sa masse totale :

- de 50 à 80% de polymère selon l'invention ou un mélange de polyoléfine de dilution et de polymère, préférentiellement de 55 à 75% ;
 - 5 • de 20 à 50% de noir de carbone, préférentiellement de 25 à 45% ;
 - éventuellement au moins un des additifs habituellement utilisés dans les compositions semi-conductrices ;
- la somme des constituants faisant 100%.

10 Les compositions de ce mode de réalisation peuvent comprendre le ou les additifs dans les quantités précédemment décrites.

L'invention a pour autre objet un procédé de fabrication de la composition semi-conductrice comprenant une étape de mélange des différents
15 constituants.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées par les techniques habituelles de mélange des compositions thermoplastiques telles que par exemple l'extrusion monovis, l'extrusion bivis ou avec tout type de mélangeurs tels que les mélangeurs internes, les mélangeurs externes ou les mélangeurs
20 de type BUSS. Préférentiellement, la température du mélange est comprise dans la gamme allant de 80 à 170°C, par exemple de 80 à 150°C.

Comme décrit précédemment, le polymère selon l'invention peut être réticulé lorsqu'il est en mélange avec d'autres composants dans une composition. Ainsi, l'invention porte également sur un procédé de fabrication de
25 la composition comprenant une étape de mélange des différents constituants, c'est-à-dire du polymère non réticulé, du composé conducteur, du peroxyde organique, éventuellement une polyoléfine de dilution et éventuellement des additifs susmentionnés. Le procédé de fabrication comprend une étape de réticulation de la composition. Préférentiellement, l'étape de mélange est
30 réalisée à une température inférieure à la température de dégradation du peroxyde, par exemple à une température allant de 80°C à 150°C ou de 90 à 120°C. Ce mélange peut être préparé par les techniques habituelles de

mélange des compositions thermoplastiques telles que par exemple l'extrusion monovis, l'extrusion bivis ou avec tout type de mélangeurs tels que les mélangeurs internes, les mélangeurs externes ou les mélangeurs de type BUSS. L'étape de réticulation de la composition est préférentiellement réalisée
5 à une température supérieure ou égale à la température de dégradation du peroxyde, par exemple à une température entre 170 et 400°C, avantageusement entre 200 et 380°C. A la suite à l'étape de mélange, on peut mettre en forme le polymère et éventuellement l'associer à d'autres matériaux dans une structure multicouche afin de lui donner la forme finale désirée. On
10 peut éventuellement réaliser cette mise en forme de manière simultanée avec l'étape de mélange, par exemple par extrusion de câble électrique où une couche du polymère à réticuler est comprise dans le câble.

L'invention a pour autre objet l'utilisation de la composition en tant que
15 couche semi-conductrice dans les câbles électriques. Elle porte particulièrement sur l'utilisation de cette composition en tant que couche interne et/ou couche externe. L'invention porte également sur un câble électrique comprenant en tant que couche interne et/ou externe une composition semi-conductrice selon l'invention.

20

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication de câble.

Le câble peut être formé par co-extrusion des différentes couches
constituantes comprenant le fil conducteur, la couche semi-conductrice interne, la couche isolante et la couche semi-conductrice externe, ladite couche semi-
25 conductrice interne et/ou externe étant selon l'invention.

Le procédé de fabrication du câble peut avantageusement comprendre une étape de réticulation. On fait classiquement ce traitement thermique dans une gamme comprise entre 170 et 400°C, avantageusement entre 200 et 380°C.

30

Exemples

Les compositions semi-conductrices ont été fabriquées à partir des produits suivants :

- Terpolymère comprenant en masse 74% d'éthylène, 24% d'acrylate de méthyle et de 2% de méthacrylate de glycidyle, ayant un indice de fluidité de 50 g/10min mesuré selon la norme ASTM D 1238 à 190°C et à 2,16kg ;
- Composé conducteur : noir de fourneau ;
- Antioxydant : tétrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate) de pentaérythritol ;
- Agent réticulant : peroxyde de di-cumyle.

10

Exemple 1

La composition de l'exemple 1 comprend par rapport à sa masse totale :

- 63,5% de terpolymère ;
- 35% de noir de carbone ;
- 0,5% d'antioxydant ;
- 1% d'agent réticulant.

15

Exemple 2

La composition de l'exemple 2 comprend par rapport à sa masse totale :

- 51,5% de terpolymère ;
- 12% de copolymère de butadiène-acrylonitrile ;
- 35% de noir de carbone ;
- 0,5% d'antioxydant ;
- 1% d'agent réticulant.

20

Les compositions selon les exemples 1 et 2 comprennent des terpolymères réticulés par une liaison C-C.

Exemple CP (comparatif)

- 30 La composition de cet exemple est identique à celle de l'exemple 1, à la différence que l'agent réticulant n'est pas un peroxyde mais 1% d'acide maléique.

La composition selon l'exemple CP comprend un terpolymère réticulé par la fonction époxy et donc par une liaison C-O-C.

Les compositions de l'exemple 1 (selon l'invention) et de l'exemple CP ont
5 été utilisées dans un câble en tant que couche semi-conductrice interne. La composition de l'exemple 1, 2 (selon l'invention) et de l'exemple CP ont été utilisées en tant que couche semi-conductrice externe.

Le câble présente la structure suivante :

Fil conducteur / composition (semi-conductrice interne) / polyéthylène
10 réticulé / composition (semi-conductrice externe)

Les compositions selon l'invention présentent les avantages attendus lorsqu'elles sont utilisées selon les procédés classiques pour la fabrication d'un câble électrique.

Dans le cas de l'exemple 1, la composition adhère au fil conducteur mais
15 reste pelable en tirant la couche de la composition. La composition adhère également au polyéthylène tout en restant pelable. En comparaison, la composition de l'exemple CP présente une bonne adhérence au fil conducteur mais n'est pas pelable. Les compositions selon les exemples 1 et 2 sont également plus facilement pelables sur le polyéthylène réticulé que dans le cas
20 de l'exemple CP.

Revendications

- 5 1. Polymère réticulé d'éthylène, éventuellement de (méth)acrylate d'alkyle et d'époxyde insaturé comprenant par rapport à la masse totale du terpolymère :
- de 48 à 99,9% en masse d'éthylène ;
 - de 0 à 40% en masse de (méth)acrylate d'alkyle ;
 - 10 • de 0,1 à 12% en masse d'époxyde insaturé ;
- caractérisé en ce qu'il est réticulé par une liaison covalente C-C.
2. Polymère selon la revendication précédente caractérisé en ce que sa structure ne comprend pas d'agent de réticulation.
- 15 3. Polymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la quantité de motifs issus de l'époxyde insaturé est supérieure ou égale à 98% de celle du polymère avant réticulation.
- 20 4. Polymère selon l'une des revendications précédentes susceptible d'être obtenu par un procédé de réticulation par un peroxyde organique.
5. Polymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend par rapport à la masse totale du polymère :
- 25 • de 66 à 77,1% en masse d'éthylène ;
 - de 22,5% à 30% en masse de (méth)acrylate d'alkyle ;
 - de 0,4 à 4% en masse d'époxyde insaturé.
- 30 6. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la chaîne alkyle du (méth)acrylate comprend de 1 à 12 atomes de carbone.

7. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le (méth)acrylate d'alkyle est choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de n-butyle.
- 5 8. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'époxyde insaturé est le méthacrylate de glycidyle.
9. Composition comprenant un composé conducteur et un polymère selon l'une des revendications précédentes.
- 10 10. Composition selon la revendication précédente comprenant, en outre, une polyoléfine de dilution réticulée différente du polymère.
11. Composition selon l'une des revendications 9 ou 10 comprenant en outre au moins un additif différent du polymère et du composé conducteur.
- 15 12. Composition selon l'une des revendications 9 à 11 comprenant par rapport à sa masse totale :
- de 50 à 80% de polymère ou d'un mélange de polyoléfine de dilution et de polymère ;
 - de 20 à 50% de noir de carbone et/ou des nanotubes de carbone ;
 - éventuellement au moins un additif différent du polymère et du composé conducteur ;
- la somme des composants faisant 100%.
- 25 13. Procédé de fabrication d'une composition selon l'une des revendications 9 à 12 caractérisée en ce qu'il comprend une étape de mélange de ses différents constituants de ladite composition.
- 30 14. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 9 à 12 en tant que couche semi-conductrice dans les câbles électriques.

15. Câble électrique comprenant une couche de composition selon l'une des revendications 9 à 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/051925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L23/08 H01B9/02 C08F10/02 C08K5/14

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)
C08K C08L H01B C08F

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 199251 Thomson Scientific, London, GB; AN 1992-418244 XP002570363 -& JP 04 311732 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD) 4 November 1992 (1992-11-04)	1-13,15
A	abstract	14
X	US 6 492 454 B1 (OZAWA OSAMU [JP] ET AL) 10 December 2002 (2002-12-10)	1-13,15
A	column 21, line 20 - column 22, line 9 examples	14
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family 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.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 February 2010

Date of mailing of the international search report

09/03/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Behm, Sonja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/051925

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FUKUI H: "Semiconductor resin compsn. for coating electric wires etc. - comprises epoxy gp.-contg. olefin polymer, epoxy curing agent and electroconductive carbon@ black" WPI/THOMSON,, vol. 1994, no. 21, 26 April 1994 (1994-04-26), XP002528425 abstract	1-15
Y	-& JP 06 116362 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 26 April 1994 (1994-04-26) abstract paragraphs [0001], [0003], [0005], [0006], [0008], [0023]	1-15
Y	FR 2 310 617 A1 (UNION CARBIDE CORP [US]) 3 December 1976 (1976-12-03) page 1, line 1 - line 5 page 3, line 15 - line 31 claims	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2009/051925

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 4311732	A	04-11-1992	NONE
US 6492454	B1	10-12-2002	DE 10016120 A1 05-10-2000 IT MI20000701 A1 03-10-2001
JP 6116362	A	26-04-1994	NONE
FR 2310617	A1	03-12-1976	AU 1359976 A 10-11-1977 BE 841519 A1 08-11-1976 DE 2620079 A1 18-11-1976 JP 51138893 A 30-11-1976 NO 761573 A 09-11-1976 SE 7605206 A 08-11-1976

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051925

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C08L23/08 H01B9/02

C08F10/02

C08K5/14

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)

C08K C08L H01B C08F

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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 199251 Thomson Scientific, London, GB; AN 1992-418244 XP002570363 -& JP 04 311732 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD) 4 novembre 1992 (1992-11-04)	1-13,15
A	----- abrégé	14
X	US 6 492 454 B1 (OZAWA OSAMU [JP] ET AL) 10 décembre 2002 (2002-12-10)	1-13,15
A	colonne 21, ligne 20 - colonne 22, ligne 9 exemples ----- -/--	14

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

 Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"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)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"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

"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

"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

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 février 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/03/2010

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,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Behm, Sonja

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2009/051925

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FUKUI H: "Semiconductor resin compsn. for coating electric wires etc. - comprises epoxy gp.-contg. olefin polymer, epoxy curing agent and electroconductive carbon@ black" WPI/THOMSON,, vol. 1994, no. 21, 26 avril 1994 (1994-04-26), XP002528425 abrégé	1-15
Y	-& JP 06 116362 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 26 avril 1994 (1994-04-26) abrégé alinéas [0001], [0003], [0005], [0006], [0008], [0023]	1-15
Y	FR 2 310 617 A1 (UNION CARBIDE CORP [US]) 3 décembre 1976 (1976-12-03) page 1, ligne 1 - ligne 5 page 3, ligne 15 - ligne 31 revendications	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051925

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 4311732	A	04-11-1992	AUCUN	
US 6492454	B1	10-12-2002	DE 10016120 A1	05-10-2000
			IT MI20000701 A1	03-10-2001
JP 6116362	A	26-04-1994	AUCUN	
FR 2310617	A1	03-12-1976	AU 1359976 A	10-11-1977
			BE 841519 A1	08-11-1976
			DE 2620079 A1	18-11-1976
			JP 51138893 A	30-11-1976
			NO 761573 A	09-11-1976
			SE 7605206 A	08-11-1976