



(11) **EP 2 244 267 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
27.10.2010 Bulletin 2010/43

(51) Int Cl.:
H01B 3/18 (2006.01) **H01B 3/30** (2006.01)
H01B 3/42 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **10167309.3**

(22) Date de dépôt: **26.12.2007**

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

(30) Priorité: **26.12.2006 FR 0655944**

(62) Numéro(s) de document de la (des) demande(s)
initiale(s) en application de l'article 76 CBE:
07150419.5 / 1 939 895

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

(72) Inventeurs:
• **Fournier, Jérôme
69006, LYON (FR)**

• **Barbeau, Sophie
69740, GENAS (FR)**

(74) Mandataire: **Peguet, Wilfried et al
Feraï Lenne Conseil
Le Centralis
63, avenue du Général Leclerc
92340 Bourg-la-Reine (FR)**

Remarques:

Cette demande a été déposée le 25-06-2010 comme
demande divisionnaire de la demande mentionnée
sous le code INID 62.

(54) **Composition pour câble d'énergie et/ou de télécommunication à base de biopolymère**

(57) La présente invention concerne un câble d'énergie et/ou de télécommunication, comportant au moins un élément constitutif réalisé en un matériau extrudé issu d'une composition extrudable, **caractérisé en ce que** ladite composition extrudable comprend un biopolymère choisi parmi les polymères d'ester de cellulose, les po-

lymères d'amidon complexé avec un polyester biodégradable, les polymères de polyhydroxyalkanoate, et/ou les polymères d'acide polylactique comprenant un mélange d'acide polylactique et de polyester.

EP 2 244 267 A1

Description

[0001] La présente invention se rapporte à des câbles d'énergie et/ou de télécommunication comportant au moins un élément constitutif réalisé en un matériau extrudé issu d'une composition extrudable.

[0002] Les ressources naturelles minérales telles que le pétrole ou le gaz sont à l'origine de la synthèse de nombreux polymères synthétiques tels que les polyoléfines, et se font de plus en plus rares.

[0003] Il est crucial de limiter l'utilisation de ces ressources naturelles afin de préserver leur existence mais aussi de s'affranchir d'une hausse des prix trop importante.

[0004] Les câbles d'énergie et/ou de télécommunication comprennent généralement des revêtements ou des gaines isolantes en polymères synthétiques tels qu'en polyéthylène, en polyéthylène vinyle acétate ou en polychlorure de vinyle.

[0005] Le document JP2004-311063 présente un câble d'énergie comprenant une couche extrudée d'un polymère biodégradable, notamment d'une résine polylactique.

[0006] Toutefois, il est important de pouvoir diversifier le nombre de compositions polymères extrudables limitant l'utilisation de polymère synthétique, voire n'en comprenant pas du tout, et présentant des caractéristiques thermomécaniques au moins semblables aux compositions existantes sur le marché pour l'application câble.

[0007] Aussi le problème technique à résoudre, par l'objet de la présente invention, est de proposer un câble d'énergie et/ou de télécommunication comportant au moins un élément constitutif réalisé en un matériau extrudé issu d'une composition extrudable permettant d'éviter les problèmes de l'état de la technique en offrant notamment des compositions alternatives à celles de l'art antérieur.

[0008] Ainsi, la demanderesse a effectué des essais intensifs pour trouver des compositions permettant de limiter l'utilisation significative de polymères synthétiques tout en gardant des propriétés mécaniques, isolantes et de résistances au feu identiques, voire supérieures aux propriétés des gaines de câbles de l'art antérieur.

[0009] La solution du problème technique posé réside, selon la présente invention, en ce que ladite composition extrudable comprend un biopolymère choisi parmi les polymères d'ester de cellulose, les polymères d'amidon complexé avec un polyester biodégradable, les polymères de polyhydroxyalkanoate, et/ou les polymères d'acide polylactique comprenant un mélange d'acide polylactique et de polyester.

[0010] Le terme « biopolymère » signifie que les carbones dudit polymère proviennent de sources biologiques renouvelables.

[0011] A titre d'exemples, le biopolymère peut provenir d'une extraction directe à partir de la biomasse, d'une régénération de la biomasse par fermentation ou hydrolyse, ou encore par transformation microbienne de biomonomères.

[0012] La plupart des biopolymères sont biodégradables, c'est-à-dire qu'ils se décomposent par l'action enzymatique de microorganismes en dioxyde de carbone, méthane, eau et en composés inorganiques.

[0013] Les polymères de cellulose, ou à base de cellulose, sont produits généralement par la modification chimique de la cellulose naturelle.

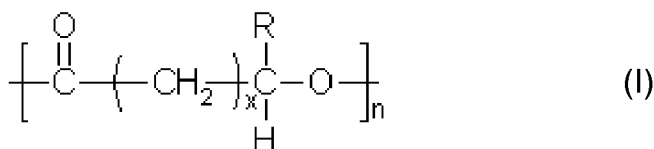
[0014] Le coton et le bois sont des matériaux à l'origine de la production industrielle de cellulose.

[0015] Les polymères d'amidon, ou à base d'amidon, sont des polymères thermoplastiques provenant du traitement chimique, thermique et/ou mécanique de l'amidon.

[0016] On trouve l'amidon dans de nombreux végétaux tels que le maïs, le froment, les légumineuses, les racines, tubercules et rhizomes comme la pomme de terre ou le manioc.

[0017] Les polymères de polyhydroxyalkanoate, ou à base de polyhydroxyalkanoate, sont produits naturellement par fermentation bactérienne de sucres ou de lipides et peuvent avoir des propriétés thermoplastiques ou élastomériques.

[0018] La formule générale I des polyhydroxyalkanoates est la suivante :



dans laquelle :

- R peut être un hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₆, et
- X est un entier supérieur ou égale à 1.

[0019] Les polymères d'acide polylactique, ou à base d'acide polylactique, sont des polyesters aliphatiques produits à partir d'amidon de maïs.

[0020] Dans une réalisation particulière, ladite composition extrudable comprend en outre un polymère synthétique,

de préférence choisi parmi le polyéthylène, le polypropylène, le copolymère d'éthyle vinyle acétate, le polychlorure de vinyle et le polyester, ou leur mélange.

[0021] Selon une caractéristique de la présente invention, chaque élément constitutif dudit câble est choisi parmi un revêtement isolant, une gaine de protection et une matière de remplissage.

[0022] Qu'il soit électrique ou optique, destiné au transport d'énergie ou à la transmission de données, un câble est schématiquement constitué d'au moins un élément conducteur électrique ou optique s'étendant à l'intérieur d'au moins un élément isolant.

[0023] Il est à noter qu'au moins un des éléments isolants peut également jouer le rôle de moyen de protection et/ou que le câble peut disposer en outre d'au moins un élément de protection spécifique formant une gaine, notamment pour les câbles électriques.

[0024] Par ailleurs, dans le cas où il intègre plusieurs conducteurs électriques isolés, le câble peut comporter une matière de remplissage qui est essentiellement destinée à maintenir lesdits conducteurs isolés et qui est communément appelée bourrage.

[0025] Selon une composition préférée, les polymères d'ester de cellulose sont choisis parmi le polymère de butyrate de cellulose, le polymère d'acétate de cellulose et le polymère de propionate de cellulose.

[0026] Selon une autre composition préférée, le polymère de polyhydroxyalkanoate est un homopolymère ou un copolymère de poly(3-hydroxybutyrate).

[0027] Selon une autre composition préférée, les polymères d'acide polylactique comprennent au moins environ 10 % en poids d'acide polylactique, de préférence au moins environ 40 % en poids d'acide polylactique, et plus préférentiellement au plus environ 90 % en poids d'acide polylactique.

[0028] Avantageusement, les polymères d'acide polylactique peuvent comprendre au moins 40 % en poids de polyester.

[0029] A titre d'exemple, on peut citer les polymères d'acide polylactique comprenant environ 40 % en poids d'acide polylactique et environ 60 % en poids de polyester, ou comprenant environ 10 % en poids d'acide polylactique et environ 90 % en poids de polyester.

[0030] Dans un mode de réalisation particulier, la composition extrudable comprend en outre une charge ignifugeante.

[0031] De préférence, la charge ignifugeante est choisie parmi le trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, le dihydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$, un mélange de carbonate de magnésium hydraté et carbonate de calcium et de magnésium, le borate de zinc, et/ou de la poudre de liège.

[0032] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lumière des exemples qui vont suivre, lesdits exemples étant donnés à titre illustratif et nullement limitatif.

[0033] Afin de montrer les avantages obtenus avec les compositions extrudables selon la présente invention, le Tableau 1 détaille différents échantillons selon l'invention et selon l'art antérieur, dont les propriétés mécaniques et de résistances au feu sont étudiées.

[0034] Les compositions référencées de 1 à 5 correspondent à une composition selon la présente invention comprenant un biopolymère combiné ou non avec un polymère synthétique.

[0035] Les compositions référencées de 6 et 7 sont celles relatives à l'art antérieur.

[0036] Il est noté que les quantités mentionnées dans le Tableau 1 sont exprimées en parties en poids (pcr) pour 100 parties de polymère.

Tableau 1

Composition	Constituants
1	100 pcr Cellulose
2	100 pcr Amidon N F03A
2 bis	100 pcr Amidon NF08
3	25 pcr Amidon NF03A, et 75 pcr PE
4	100 pcr PHB
5	100 pcr PLA-polyester 467F
5 bis	100 pcr PLA-polyester 219F
6	100 pcr EVA
7	100 pcr PE

EP 2 244 267 A1

[0037] L'origine des différents constituants du Tableau 1 est la suivante :

- « Cellulose » correspond au polymère d'acétate de butyrate de cellulose, référencé Tenite 485E2R30010 et commercialisé par la société Eastman.
- « Amidon NF03A » correspond au polymère d'amidon complexé avec un polyester biodégradable, référencé Mater-bi NF03A et commercialisé par la société Novamont.
- « Amidon NF08 » correspond au polymère d'amidon complexé avec un polyester biodégradable, référencé Mater-bi NF08 et commercialisé par la société Novamont.
- « PHB » correspond au polymère de polyhydroxyde butyrate, référencé P209 et commercialisé par la société Biomer.
- « PLA-polyester 467F » correspond au polymère d'acide polylactique, référencé 467F, comprenant environ 40 % en poids d'acide polylactique et environ 60 % en poids de polyester, et commercialisé par la société FKUR.
- « PLA-polyester 219F » correspond au polymère d'acide polylactique, référencé 219F, comprenant environ 10 % d'acide polylactique et environ 90 % de polyester, et commercialisé par la société FKUR.
- « EVA » correspond au copolymère d'éthylène vinyle acétate (polymère synthétique), référencé EVATANE 2803 et commercialisé par la société ARKEMA.
- « PE » correspond au polyéthylène (polymère synthétique), référencé LL4004 et commercialisé par la société Exxon.

[0038] Pour étudier les propriétés mécaniques, des échantillons 1 à 7 correspondant respectivement aux compositions 1 à 7, ont été préparés selon le protocole suivant :

- mettre en oeuvre le ou les polymères dans un mélangeur interne, et
- mouler la composition en formant des plaques dans une presse chauffante, sous une pression de 100 bars pendant 5 minutes.

[0039] Après refroidissement et démoulage, les plaques sont coupées pour réaliser les échantillons sur lesquels des tests mécaniques sont effectués.

[0040] Le Tableau 2 rassemble les résultats d'un certain nombre de mesures relevées sur les échantillons 1 à 7 afin d'évaluer leur résistance à la traction et leur allongement à la rupture.

Tableau 2

Echantillon	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)
1	33	26
2	11	500
2 bis	15	240
3	14	640
4	17	9
5	26	410
5 bis	13	430
6	29	767
7	16	630

[0041] Des analyses par cône-calorimètre sont également réalisées afin d'évaluer et de comparer le comportement au feu des différents échantillons.

[0042] Ce type d'analyse, consistant à brûler des échantillons à l'air ambiant tout en les soumettant à un rayonnement énergétique externe de puissance inférieure à 100 kW/m² et imposé par un chauffage radiant contrôlé en température, permet d'obtenir le taux de chaleur dégagée exprimé en MJ/m² et le pic de chaleur dégagée exprimé en kW/m².

[0043] Pour ce faire, chaque échantillon est façonné en plaques carrées de 10 cm de côté et de 3 mm d'épaisseur.

[0044] Les échantillons ainsi conformés sont testés au moyen d'un calorimètre à cône conformément à la norme ISO 5660-1 relative aux débits calorifiques des produits du bâtiment.

[0045] Plus le pic de chaleur dégagée et le taux de chaleur dégagée sont faibles numériquement, meilleures sont les propriétés ignifugeantes de la composition.

[0046] Le Tableau 3 rassemble les données collectées par les analyses en cône-calorimètre avec les échantillons du

Tableau 2.

Tableau 3

Echantillon	Taux de chaleur dégagée (MJ/kg)	Pic de chaleur dégagée (kW/m ²)
1	23	910
2	21	1030
2 bis	19	756
4	23	755
5	22	860
5 bis	23	228
6	37	1360
7	43	1310

[0047] Au regard des résultats des Tableaux 2 et 3, il apparaît clairement que les échantillons à base de biopolymères selon la présente invention présentent des propriétés mécaniques ainsi que des propriétés de résistance au feu identiques, voire meilleures, que les polymères de l'art antérieur PE et EVA.

[0048] Pour améliorer les propriétés de résistance au feu, de nouveaux échantillons comprenant une charge ignifugeante sont détaillés dans le Tableau 4.

[0049] L'échantillon 8 est une composition comprenant un biopolymère (Cellulose), un polymère synthétique (EVA) et de l'hydroxyde de magnésium.

[0050] Les échantillons 9 à 11 correspondent respectivement aux échantillons 2, 6 et 7 additionnés d'une charge ignifugeante.

[0051] Les échantillons 12 à 14 correspondent à l'échantillon 2 additionné d'une charge ignifugeante.

[0052] Les échantillons 15 à 17 correspondent à l'échantillon 5 bis additionné d'une charge ignifugeante.

[0053] L'échantillon 18 correspond à l'échantillon 2 bis additionné d'une charge ignifugeante.

[0054] A cet égard, il est noté que les quantités mentionnées dans le Tableau 4 sont exprimées en parties en poids (pcr) pour 100 parties de polymère.

Tableau 4

Echantillon	Constituants	Taux de chaleur dégagée (MJ/kg)	Pic de chaleur dégagée (kW/m ²)
8	25 pcr Cellulose, 75 pcr EVA, et 120 pcr d'hydroxyde de magnésium	25	271
9	100 pcr Amidon NF03A, et 120 pcr d'hydroxyde de magnésium	14	241
10	100 pcr EVA, et 120 pcr d'hydroxyde de magnésium	29	410
11	100 pcr PE, et 120 pcr d'hydroxyde de magnésium	30	227
12	100 pcr Amidon NF03, et 150 pcr d'hydroxyde de magnésium	13	238
13	100 pcr Amidon NF03, et 150 pcr d'hydroxyde d'aluminium	13	129
14	100 pcr Amidon NF03, et 150 pcr de mélange de carbonate de magnésium hydraté et carbonate de calcium et de magnésium	12	142

EP 2 244 267 A1

(suite)

Echantillon	Constituants	Taux de chaleur dégagée (MJ/kg)	Pic de chaleur dégagée (kW/m ²)
15	100 pcr de PLA-polyester 219F, et 150 pcr d'hydroxyde de magnésium	14	232
16	100 pcr de PLA-polyester 219F, et 150 pcr d'hydroxyde d'aluminium	13	101
17	100 pcr de PLA-polyester 219F, et 150 pcr de le carbonate de calcium et de magnésium hydraté	13	161
18	100 pcr d'Amidon NF08, et 40 pcr d'hydroxyde d'aluminium	17	289

[0055] L'origine des charges ignifugeantes utilisées dans les échantillons 8 à 18 est la suivante :

- l'hydroxyde de magnésium et l'hydroxyde d'aluminium sont commercialisés par la société Martinswerk respectivement sous la référence Magnifin H10 et OL104 ; et
- le mélange de carbonate de magnésium hydraté et carbonate de calcium et de magnésium est commercialisé par la société Minelco sous la référence Ultracarb U5.

[0056] Au regard des résultats du Tableau 4, les échantillons conformes à l'invention présentent de meilleures propriétés ignifugeantes puisque le taux de chaleur dégagée des échantillons 8, 9 et 12 à 18 conforme à l'invention sont bien inférieurs à ceux des échantillons 10 et 11 pour des valeurs de pic de chaleur dégagée inférieures ou équivalentes.

[0057] Afin de montrer les avantages obtenus selon une autre réalisation particulière de la présente invention et à titre d'exemple, deux biopolymères différents, à savoir 75 pcr d'Amidon et 25 pcr de Cellulose, sont mélangés et moulés sous presse dans les mêmes conditions qu'énoncées précédemment.

[0058] L'échantillon 12 ainsi obtenu permet d'obtenir une résistance à la traction de 19 MPa et un allongement à la rupture de 70 %.

[0059] Ainsi, le mélange de ces deux biopolymères présente avantageusement des propriétés mécaniques bien équilibrées, dont la résistance à la traction est supérieure à celle de l'échantillon 2 et l'allongement à la rupture est supérieur à celui de l'échantillon 1.

[0060] Enfin, pour valider l'utilisation des compositions selon la présente invention pour une application câble, les compositions 1, 2, 5 et 5 bis du Tableau 1 sont extrudées sur un conducteur métallique de 1,03 mm de diamètre en une couche d'environ 0,50 mm, afin d'obtenir les fils électriques respectifs 1, 2, 5 et 5 bis.

[0061] Le profil d'extrusion pour la composition 1 s'étend de 145°C à 200°C sous une pression de 150 Bar, celui de la composition 2 s'étend de 100°C à 135°C sous une pression de 135 Bar, et celui des compositions 5 et 5 bis s'étend de 120 à 150°C sous une pression de 190 bars, ces profils d'extrusion étant bien connus de l'homme du métier.

[0062] Ces compositions extrudées sont soumises à des tests d'isolation. Le test d'isolation selon la norme IEC 60502-1 consiste à immerger les fils électriques dans de l'eau pendant au moins une heure avant ledit test.

[0063] Une tension continue comprise entre 80V et 500V est alors appliquée pendant une durée suffisante (entre 1 et 5 min) puis la résistance de la couronne est mesurée. Celle-ci permet de déterminer la constante d'isolement.

[0064] Les constantes d'isolement (Ki) à 20°C obtenues pour les compositions extrudées des fils électriques 1, 2, 5 et 5bis sont rassemblées dans le Tableau 5 ci-après.

Tableau 5

Composition extrudée	Ki à 20°C
1	850
2	5
5	2,2

(suite)

Composition extrudée	Ki à 20°C
5 bis	10,8

[0065] Ces valeurs de Ki sont avantageusement supérieures à celles préconisées pour certains matériaux, notamment pour le polychlorure de vinyle.

[0066] L'extrusion de ladite composition permet de réaliser des épaisseurs de couche importantes de l'ordre d'au moins 0,3-0,5 mm, contrairement aux revêtements filmogènes, et permet ainsi d'obtenir des propriétés isolantes optimisées. Plus l'épaisseur extrudée est importante, meilleure est l'isolation électrique.

[0067] On précise que les compositions en question sont utilisées dans la réalisation des matériaux extrudés isolants et/ou de gainage et/ou de bourrage pour les câbles d'énergie et/ou de télécommunication.

[0068] La composition peut par ailleurs comprendre d'autres additifs, notamment des agents antioxydants, des agents stabilisants UV, des agents plastifiants, des agents de pigmentation ou des agents colorants.

[0069] Avantageusement, les agents plastifiants peuvent être ajoutés à la composition conforme à la présente invention afin d'améliorer l'allongement à la rupture de ladite composition.

[0070] A titre d'exemple, on peut citer comme agent plastifiant l'huile de ricin, le crodamide ou le triéthyle citrate.

[0071] La présente invention n'est pas limitée aux exemples de compositions qui viennent d'être décrit et porte dans sa généralité sur tous les câbles envisageables à partir des indications générales fournies dans l'exposé de l'invention.

Revendications

1. Câble d'énergie et/ou de télécommunication, comportant au moins un élément constitutif réalisé en un matériau extrudé issu d'une composition extrudable, **caractérisé en ce que** ladite composition extrudable comprend un biopolymère du type polymère d'acide polylactique comprenant un mélange d'acide polylactique et de polyester.
2. Câble d'énergie et/ou de télécommunication selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ladite composition extrudable comprend en outre un polymère synthétique.
3. Câble d'énergie et/ou de télécommunication selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** ledit polymère synthétique est choisi parmi le polyéthylène, le polypropylène, le copolymère d'éthyle vinyle acétate, le polychlorure de vinyle et le polyester, ou leur mélange.
4. Câble d'énergie et/ou de télécommunication selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ledit élément constitutif est choisi parmi un revêtement isolant, une gaine de protection et une matière de remplissage.
5. Câble d'énergie et/ou de télécommunication selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les polymères d'acide polylactique comprennent au moins environ 40 % en poids d'acide polylactique.
6. Câble d'énergie et/ou de télécommunication selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** les polymères d'acide polylactique comprennent environ 40 % en poids d'acide polylactique et environ 60 % en poids de polyester.
7. Câble d'énergie et/ou de télécommunication selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ladite composition extrudable comprend en outre une charge ignifugeante.
8. Câble d'énergie et/ou de télécommunication selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la charge ignifugeante est choisie parmi le trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, le dihydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$, un mélange de carbonate de magnésium hydraté et carbonate de calcium et de magnésium, le borate de zinc, et/ou de la poudre de liège.
9. Câble d'énergie et/ou de télécommunication selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition extrudable comprend en outre d'autres biopolymères choisis parmi les polymères d'ester de cellulose, les polymères d'amidon complexés avec un polyester biodégradable, et/ou les polymères de polyhydroxyalkanoate.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 10 16 7309

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	DATABASE WPI Week 200469 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-702680 XP002598420 & JP 2004 259573 A (MITSUI CHEM INC) 16 septembre 2004 (2004-09-16) * abrégé *	1-9	INV. H01B3/18 H01B3/30 H01B3/42
X	----- DATABASE WPI Week 200478 Thomson Scientific, London, GB; AN 2004-789630 XP002598421 & JP 2004 311064 A (FUJIKURA LTD) 4 novembre 2004 (2004-11-04) * abrégé * -----	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) H01B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 27 août 2010	Examineur Stinchcombe, John
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

 1
 EPO FORM 1503 03.02 (P04C02)

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- JP 2004311063 A [0005]