

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 561 433

②① N° d'enregistrement national :

85 05818

⑤① Int Cl⁴ : H 01 B 3/42, 7/28.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 17 avril 1985.

③⑦ Priorité : US, 14 avril 1978, n° 896.244.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 38 du 20 septembre 1985.

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

Division demandée le 17 avril 1985 bénéficiant de la date de
dépôt du 12 avril 1979 de la demande initiale n° 79 09298 (art.
14 de la loi du 2 janvier 1968 modifiée).

⑦① Demandeur(s) : RAYCHEM CORPORATION. — US.

⑦② Inventeur(s) : Steven Charles Zingheim et Hans Edmund
Lunk.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin,
Schrimpf, Warcoin et Ahner.

⑤④ Fil métallique portant un revêtement isolant constitué par des compositions polymères à base de polytétraméthylène téréphtalate.

⑤⑦ L'invention concerne des fils métalliques portant un revêtement isolant constitué par des compositions polymères à base de polytétraméthylène téréphtalate (PTMT).

Les polymères PTMT ayant tendance à la fragilité, spécialement aux températures élevées et quand un retardateur de flamme y est incorporé, on réduit sensiblement ce problème en mélangeant le polymère PTMT à un deuxième polymère qui a un module de flexion de 35 à 7 000 kg/cm² et un paramètre de solubilité qui ne diffère pas plus de 1,5, en plus ou en moins, de celui du polymère PTMT, par exemple un copolymère éthylène/acétate de vinyle ou un copolymère séquencé contenant des séquences de polyéther et de polyester.

FR 2 561 433 - A1

D

La présente invention concerne des compositions polymères à base de polymères polytétraméthylène téréphtalate (PTMT).

Les copolymères PTMT sont bien connus et ont de nombreuses propriétés utiles. Toutefois, leur tendance à devenir
5 fragile à des températures élevées, spécialement en présence de retardateurs de flamme, les rend inutilisables pour un certain nombre d'applications, par exemple comme l'isolation de fils métalliques.

On a maintenant découvert que la tendance à la fragi-
10 lisation des polymères PTMT est grandement réduite en mélangeant le polymère PTMT avec un deuxième polymère qui a un module de flexion de 35 à 7 000 kg/cm² et un paramètre de solubilité qui ne diffère pas du paramètre de solubilité du polymère PTMT de plus de 1,5, en plus ou en moins.

15 La présente invention concerne donc une composition qui comprend un mélange intime de :

(1) un polyester dans lequel au moins 90 moles % des mailles sont des mailles de tétraméthylène téréphtalate et qui a un paramètre de solubilité S ;

20 (2) 10 à 50 % en poids, par rapport au poids du polyester (1), d'un deuxième polymère qui (a) a un module de flexion de 35 à 7 000 kg/cm² et

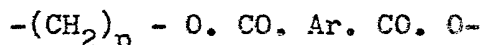
(b) a un paramètre de solubilité compris entre (X+1,5) et (S-1,5) ; et

25 (3) un retardateur de flamme en quantité telle que le rapport en poids du deuxième polymère à l'ignifugeant soit d'au moins 0,5 : 1, le retardateur de flamme comprenant un retardateur de flamme bromé en quantité telle que la composition contiennent de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids de la composition, de
30 retardateur de flamme bromé.

Les valeurs de module de flexion dont il est question ici sont mesurées selon la méthode de la norme ASTM 6790-71. Les paramètres de solubilité dont il est question ici sont mesurés par la méthode décrite dans Polymer Handbook, édité par Brandrup
35 et Immergut, 2ème édition, pages IV 337 à 339.

Dans le polyester (1), au moins 90 moles %, de préférence sensiblement 100 moles % des mailles sont des mailles de tétraméthylène téréphtalate.

Le polymère (2) a un module de flexion de 35 à 7 000 kg/cm², de préférence inférieur à 2 800 kg/cm², spécialement inférieur à 700 kg/cm², et un paramètre de solubilité qui est compris entre (S - 1,5) et (S + 1,5), de préférence entre (S - 1) et (S + 1), où S est le paramètre de solubilité du polyester (1). Dans un mode de réalisation, le polymère (2) est un copolymère séquencé dans lequel une des séquences est composée de mailles qui ont la formule :



où p est au moins 2 et est de préférence 4 et Ar est un groupe aryle qui est de préférence exempt de substituants, mais peut être substitué, par exemple par un ou plusieurs groupes alcoyle, et ces mailles sont de préférence des mailles de tétraméthylène téréphtalate. L'autre séquence polymère dans le copolymère séquencé est un polyalcoylène éther, par exemple du polytétraméthylène oxyde. Ainsi, on a obtenu d'excellents résultats en utilisant comme polymère (2) un copolymère séquencé de polytétraméthylène téréphtalate et de polytétraméthylène oxyde, par exemple un des polymères "Hytrel" vendus par E.I. du Pont de Nemours. Dans un autre mode de réalisation, le polymère (2) est un copolymère d'éthylène et d'au moins un monomère copolymérisable contenant un groupe polaire, par exemple un ester de vinyle d'un acide alcoyl carboxylique, de préférence l'acétate de vinyle. La quantité de polymère (2) utilisée de préférence dépendra de l'équilibre dont on a besoin, pour l'utilisation particulière envisagée, entre les propriétés physiques qui sont influencées par la présence du polymère (2). On a trouvé qu'une proportion d'au moins 10% en poids de polymère (2), par rapport au poids de polymère (1), est nécessaire pour réduire notablement la fragilité, et des proportions d'au moins 15 % sont préférées. Par ailleurs, la présence d'une trop grande quantité de polymère (2) peut rendre la composition trop molle pour de nombreuses utilisations finales, spécialement pour l'isolement de fils métalliques, et la quantité de polymère (2) est donc inférieure à 50 %, de préférence inférieure à 40 % en poids par rapport au poids du polyester (1).

Les polymères (1) et (2) sont de préférence les seuls polymères organiques dans la composition. Si d'autres polymères

organiques sont présents, leur quantité est de préférence inférieure à 20 %, par rapport aux poids combinés des polymères (1) et (2).

Les compositions selon l'invention contiennent un retardateur de flamme, dont au moins une partie est un retardateur de flamme organique contenant du brome, par exemple le décabromodiphényl éther. La quantité de retardateur de flamme bromé est comprise entre 5 et 30 %, de préférence entre 5 et 25% par rapport au poids de la composition. Les retardateurs de flamme bromés sont fréquemment utilisés conjointement avec des retardateurs de flamme inorganiques, par exemple le trioxyde d'antimoine, qui sont connus comme présentant un effet synergique avec les retardateurs de flamme organiques bromés. Ainsi, des compositions préférées contiennent de 3 à 15 % en poids de trioxyde d'antimoine. Le rapport en poids du polymère (2) à l'ignifugeant total est de préférence d'au moins 0,75:1.

Les compositions selon l'invention contiennent de préférence au moins un anti-oxydant. Des anti-oxydants utilisables sont, par exemple, les phénols empêchés qui sont bien connus dans la technique, présents par exemple à raison de 0,25 à 1 % du poids de la composition. Les compositions peuvent contenir aussi des additifs classiques tels que des charges, des adjuvants de traitement et des stabilisants, généralement à raison d'une quantité totale ne dépassant pas 10 % en poids.

Les compositions selon l'invention peuvent être façonnées à l'état fondu, par exemple par extrusion ou moulage, pour donner une grande variété d'articles différents, y compris des revêtements sur des supports. Elles sont particulièrement utiles sous la forme de revêtements isolants pour fils métalliques, que l'on peut préparer en extrudant la composition à l'état fondu de manière continue à travers une tête d'équerre sur un fil métallique. Généralement, le fil a un diamètre de 0,16 à 6 mm, de préférence de 0,3 à 3,6 mm et le revêtement a une épaisseur de 0,005 à 0,076 cm, de préférence de 0,001 à 0,13 cm.

On a trouvé aussi que la résistance aux solvants des polymères PTMT est sensiblement améliorée par addition du polymère (2).

L'invention est illustrée dans les exemples suivants,

dans lesquels les parties et les pourcentages sont en poids.
Les exemples C₁, C₂, C₃, C₄ et C₅ sont des exemples comparatifs.

Exemples

Les ingrédients et leurs quantités qu'on utilise dans
5 les exemples sont indiqués dans le Tableau ci-dessous. Dans
chaque exemple, les ingrédients sont soigneusement mélangés par
des techniques classiques, par exemple dans un mélangeur Banbury,
et le mélange pastillé ou sous la forme d'une bouillie est
extrudé à une température de tête de 260°C environ. Dans les
10 exemples C₃, 3, 4, 5, 6, 7, C₄ et C₅, le mélange est extrudé
sous la forme d'un jonc. Dans les exemples C₂ et 1, le mélange
est extrudé sous la forme d'un revêtement de 0,018 cm d'épaisseur
autour d'un fil métallique qui a un diamètre de 0,05 cm et a été
préchauffé à 90°C. Dans les exemples C₁, 2 et 6, le mélange est
15 extrudé tant sous la forme d'un jonc que d'un revêtement de fil.
Dans chacun des exemples, le produit extrudé est refroidi par
passage à travers un bain d'eau.

L'allongement du produit extrudé (après qu'il a été
dépouillé du fil métallique quand c'est nécessaire) est mesuré
20 sur un appareil d'essai Instron à une vitesse de la mâchoire
mobile de 25 cm/min, immédiatement ou après vieillissement dans
un four à circulation d'air pendant le temps et à la température
indiqués dans le Tableau. Les résultats obtenus dans les exemples
C₂ et 1 sont les mêmes pour le produit extrudé en forme de jonc
25 et pour le produit extrudé sous la forme d'un revêtement de fil
métallique.

Les mélanges des exemples C₁, C₂, C₃, 1 et 2 sont aussi
coulés en plaques de 0,13 cm d'épaisseur et des éprouvettes de
15,2 x 0,32 cm découpées dans les plaques sont essayées confor-
30 mément à la norme ASTM D 2863 pour la détermination de leur
indice d'oxygène.

La résistance aux solvants des fils métalliques isolés
produits dans les exemples C₁ et 1 est déterminée comme suit.

On prépare des éprouvettes en enroulant des longueurs
35 de 46 cm du fil autour d'un mandrin de 0,86 cm de diamètre. On
plonge les éprouvettes dans de l'acétone pendant 16 heures ou
dans de l'alcool isopropylique pendant 10 minutes ou dans de la
méthyléthyl cétone pendant 16 heures et ensuite on les examine.

On trouve que chacun des échantillons de l'exemple C1 est craquelé, tandis qu'aucun des échantillons de l'exemple 1 ne l'est. On détermine la tension de rupture diélectrique des échantillons, et la tension de rupture diélectrique, après
 5 immersion dans l'alcool isopropylique pendant 10 minutes, conformément à la norme ASTM D 3032, Section 4. Les résultats sont les suivants :

	<u>C1</u>	<u>1</u>
Tension de rupture initiale (kV)	21	22
10 Tension de rupture finale (kV)	0,5	> 19

Les divers ingrédients dont il est question dans le Tableau sont identifiés plus complètement ci-dessous :

Polymère PTMT : Polytétraméthylène téréphtalate ayant un paramètre de solubilité de 9,5 environ, un indice de fluidité à
 15 chaud de 6,0 environ et une densité de 1,31 environ (Tenite 6 PRO).

Deuxième polymère A : Copolymère séquencé de polytétraméthylène téréphtalate et de polytétraméthylène éther ayant un module de flexion d'environ 490 kg/cm² et un paramètre de solubilité de
 20 9,5 environ (Hytrel 4056).

Deuxième polymère B : Copolymère séquencé de polytétraméthylène téréphtalate et de polytétraméthylène éther ayant un module de flexion d'environ 2 100 kg/cm² et un paramètre de solubilité de 9,5 environ (Hytrel 5556).

25 Deuxième polymère C : Copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (25 %) ayant une densité de 0,95 environ, un indice de fluidité à chaud de 2 environ, un paramètre de solubilité de 9,0 environ et un module de flexion compris entre 350 et 700 kg/cm² (EVA 3190).

30 Deuxième polymère D : Comme le deuxième polymère C, mais contenant 18 % d'acétate de vinyle et ayant un indice de fluidité à chaud d'environ 2,5 et une densité d'environ 0,94 (EVA 3170).

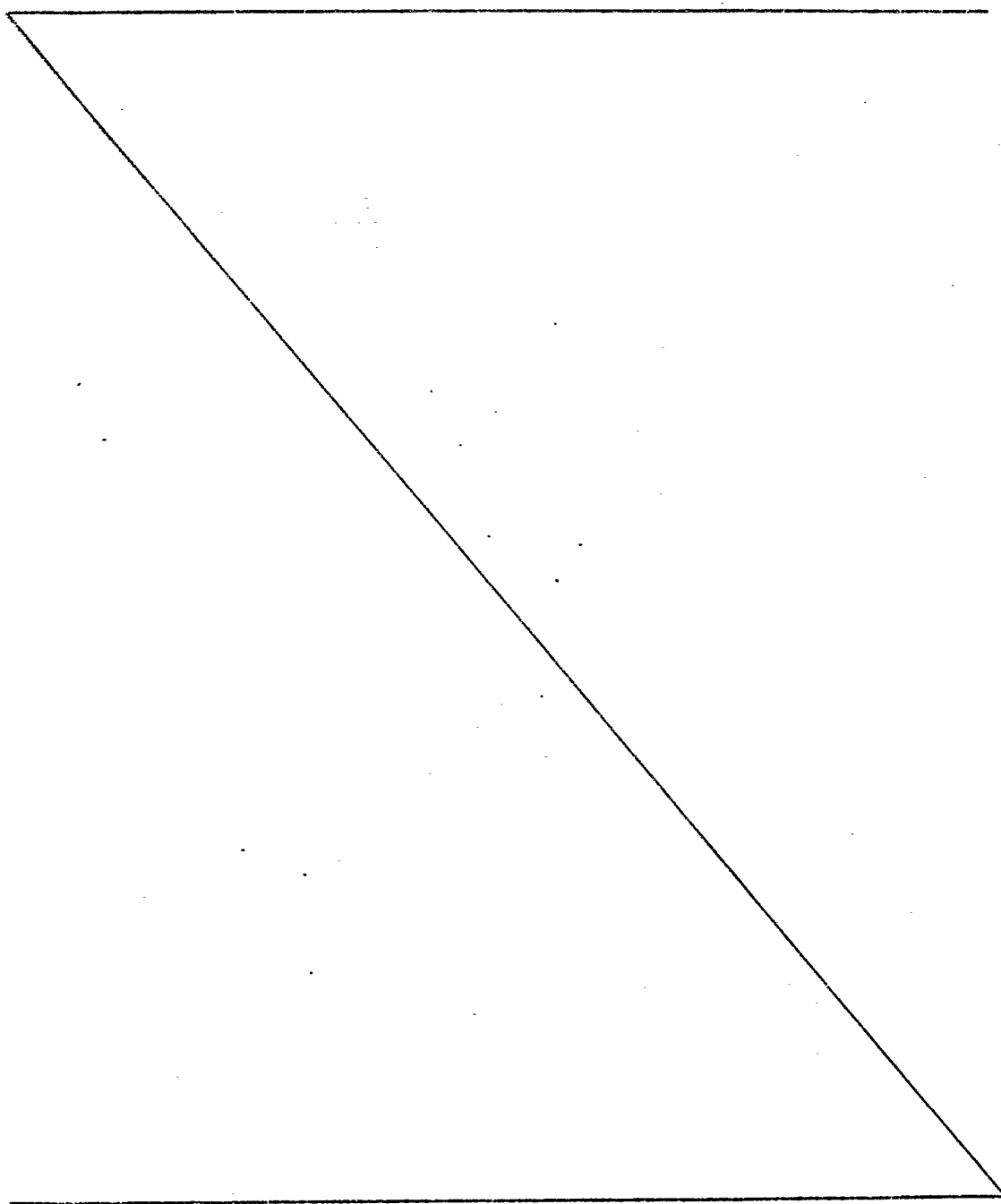
Deuxième polymère E : Polyéthylène d'une densité de 0,95 environ, d'un indice de fluidité à chaud de 3,0 environ, d'un module de flexion d'environ 7 000 kg/cm² et d'un paramètre de solubilité de 8,0 environ (Alathon 7030).
 35

Troisième polymère F : Polyéthylène d'une densité d'environ 0,92, d'un indice de fluidité à chaud d'environ 0,2, d'un module de

flexion d'environ 1 400 kg/cm² et d'un paramètre de solubilité de 8,0 environ (DFD 6040).

Anti-oxydant : Tétrakis/méthylène 3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphényl)propionate/méthane (Irganox 1010).

- 5 Décabromodiphényl éther : Le produit du commerce vendu sous la désignation DE 83.



Tableau

Ingrédients	Ex. No.	C1	C2	C3	1	2	3	4	5	6	7	C4	C5
Polymère PTMT (1)		100	84	79,5	64	60	65	70	60	60	60	60	60
Deuxième polymère					20	20	15	10	20				
A (copolymère séquencé polyéther/polyester)													
B (copolymère séquencé polyéther/polyester)									20				
C (copolymère éthylène/acétate de vinyle)										20			
D (copolymère éthylène/acétate de vinyle)											20		
E (polyéthylène haute densité)													
F (polyéthylène basse densité)													
Anti-oxydant				0,5		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Décabromodiphényl éther			8	10	8	13	13	13	13	13	13	13	13
Trioxyde d'antimoine			8	10	8	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Allongement initial (%)		330	390	-	-	410	-	-	-	-	-	-	-
% de rétention de l'allongement				-									
après 3 jours à 100°C		100	10	-	100	100	-	-	-	-	-	-	-
après 5 jours à 100°C		100	5	-	100	100	-	-	-	-	-	-	-
après 7 jours à 100°C		100	0	-	100	100	-	-	-	-	-	-	-
après 9 jours à 100°C		100	0	-	100	100	-	-	-	-	-	-	-
après 11 jours à 100°C		100	0	-	100	100	-	-	-	-	-	-	-
après 3 jours à 125°C		100	10	-	100	100	100	-	100	100	100	<5	<22
après 5 jours à 125°C		100	0	<5	100	100	100	55	100	100	100	<5	36
après 7 jours à 125°C		5	0	<5	100	100	-	-	-	-	-	-	-

après 2 jours à 150°C	100	8	<5	10	100	-	-	100	<5	22
après 3 jours à 150°C	0	0	<5	10	100	-	-	100	<5	-
après 7 jours à 150°C	0	0	<5	8	100	-	-	-	-	<12
Indice d'oxygène	20,5	27,0	28,0	26,0	28,0	-	-	-	-	-

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Un fil métallique portant un revêtement isolant, caracté-
risé en ce que le revêtement isolant est constitué par une compo-
sition qui comprend un polyester dans lequel au moins 90 moles %
des mailles sont des mailles de tétraméthylène téréphtalate et un
5 retardateur de flamme, qui contient de 10 à 50 % en poids, par
rapport au poids du polyester, d'un deuxième polyester ayant un
module de flexion de 35 à 7000 kg/cm² et un paramètre de solubili-
té compris entre (S - 1,5) et (S + 1,5), où S est le paramètre de
solubilité du polyester, et qui contient le retardateur de flamme
10 en quantité telle que le rapport en poids du deuxième polymère au
retardateur de flamme soit d'au moins 0,5:1 le retardateur de
flamme comprenant un retardateur de flamme bromé en quantité telle
que la composition contienne de 5 à 30 % en poids, par rapport au
poids de la composition, de retardateur de flamme bromé.

15 2.- Un fil métallique portant un revêtement isolant selon la
revendication 1, caractérisé en ce que le deuxième polymère a un
module de flexion de moins de 2800 kg/cm².

3.- Un fil métallique portant un revêtement isolant selon la
revendication 2, caractérisé en ce que le deuxième polymère a un
20 module de flexion de moins de 700 kg/cm².

4.- Un fil métallique portant un revêtement isolant selon
l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le
deuxième polymère a un paramètre de solubilité compris entre
(S - 1) et (S + 1).

25 5.- Un fil métallique portant un revêtement isolant selon
l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le
deuxième polymère est un copolymère séquencé dans lequel une des
séquences est composée de poly(tétraméthylène téréphtalate) et
l'autre est composée de poly(tétraméthylène oxyde).

30 6.- Un fil métallique portant un revêtement isolant selon
l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le deuxième
polymère est un copolymère éthylène/acétate de vinyle.

7.- Un fil métallique portant un revêtement isolant selon
l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'elle
35 contient de 3 à 15 % en poids par rapport au poids de la compo-
sitions, de trioxyde d'antimoine.