

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 489 832

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 16989

(54) Compositions polymères retardatrices de combustion, capables de réussir l'essai au vernis CSA, et conducteurs électriques revêtus d'une telle composition.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 L 23/08; C 08 K 3/00, 5/10, 5/54;
H 01 B 3/44, 7/02.

(22) Date de dépôt..... 8 septembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 9 septembre 1980, n° 185 461.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 12-3-1982.

(71) Déposant : Société dite : NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION, résidant
aux EUA.

(72) Invention de : James Wayne Biggs et Melvin Frederick Maringer.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Brot,
83, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

L'invention concerne des compositions polymères réticulables, qui résistent à l'humidité, à la chaleur et à la flamme, et qui sont utiles à la fabrication de fils et câbles isolés ainsi que de produits moulés. Plus particulièrement, 5 elle concerne une composition de copolymère réticulable éthylène/acétate de vinyle capable de réussir un essai appelé essai au vernis CSA.

L'un des domaines les plus importants où des compositions polymères résistant à la flamme trouvent un usage est 10 le domaine électrique, où l'on recherche à la fois des propriétés d'isolation et de résistance au feu, spécialement dans le domaine de l'isolation des conducteurs. A une certaine époque, pour que des compositions extrudables utilisables dans la technique des fils métalliques et des câbles résistent à la flamme, 15 il fallait qu'elles contiennent des polymères halogénés tels que le polyéthylène chloré, le polychlorure de vinyle, le chlorobutadiène, la paraffine chlorée etc., en même temps que du trioxyde d'antimoine, les deux constituants étant présents en quantités appréciables. Ou encore, on appliquait un revêtement 20 de peinture de polyéthylène chlorosulfoné à une composition isolante non retardatrice de combustion, ce qui constituait une opération supplémentaire de fabrication.

Pour certains types de transformateurs à sec, particulièrement les transformateurs à haute tension, un problème qui 25 se posait était qu'il se produisait des défaillances électriques à cause d'un fluage superficiel du constituant isolant organique utilisé. On résolvait le problème en ajoutant de l'alumine hydratée à des compositions dont le liant organique était formé de caoutchouc butyle, de résines d'époxyde ou de 30 résines de polyester. Toutefois, ces compositions ne présentent pas un équilibre des propriétés excellentes à la fois d'extrusion, physiques et électriques, de résistance à la chaleur et de retard à la combustion. Des compositions de ce genre sont décrites dans les brevets US 2 997 526, 2 997 527 et 2 997 528. 35 Les compositions décrites pour cet usage sont médiocres, en ce qui concerne la résistance à la traction, l'allongement et

le pourcentage d'allongement persistant après vieillissement.

Des compositions polymères retardatrices de combustion, présentant entre autres une résistance améliorée à l'humidité et à la chaleur sont essentiellement formées d'un mélange intime comprenant au moins un polymère réticulable, qui contient, comme constituant principal, un copolymère éthylène/acétate de vinyle, un ou plusieurs silanes et une ou plusieurs charges minérales hydratées, ont été largement adoptées dans le domaine des fils et des câbles. De telles compositions sont décrites dans les brevets US 3 832 326 et 3 922 442. Ces compositions polymères présentent une combinaison ou un équilibre remarquable comportant des propriétés physiques et électriques améliorées, en même temps qu'un grand pouvoir retardateur de combustion. Ces résultats très désirables sont obtenus sans utilisation de polymères halogénés tels que le polychlorure de vinyle et le polyéthylène chlorosulfoné, ce qui élimine les vapeurs de chlorure d'hydrogène, sans noir de carbone, ce qui permet l'utilisation comme isolants colorés, sans aucun revêtement retardateur de combustion comme ceux qui sont habituellement nécessaires, ce qui élimine une étape supplémentaire dans les opérations de fabrication, lorsqu'on utilise les compositions par exemple comme compositions isolantes extrudées sur un conducteur, et sans trioxyde d'antimoine, ce qui élimine un composé très coûteux.

Des compositions de ce genre trouvent un usage particulier sous forme de compositions isolantes uniques blanches (propriété inhérente) et colorées, que l'on peut extruder sur des conducteurs métalliques, par exemple de cuivre ou d'aluminium, pour obtenir une composition d'isolation et de gaine en une seule couche qui, selon les normes des Etats-Unis, convient au service à 90 °C et, dans certains cas, à des températures atteignant 125 °C, sous des tensions atteignant 600 volts.

Ces dernières compositions isolantes ont trouvé une utilité particulière dans l'isolation des fils de tableaux de distribution, des fils d'appareils et des fils d'automobile, où il est essentiel d'avoir une combinaison remarquable compor-

tant à la fois des propriétés électriques supérieures et la résistance aux effets de dégradation de la chaleur et de la flamme et où une faible densité de fumée, ainsi que des vapeurs non corrosives, sont désirables.

5 Outre les trois constituants essentiels, on peut incorporer aux compositions susdites d'autres additifs tels que des pigments, stabilisants, lubrifiants et antioxydants. Parmi les antioxydants, selon les deux derniers brevets cités, la triméthyl-dihydroquinoléine polymérisée assure une inhibition efficace de l'oxydation.

10 Dans l'essai au vernis CSA, à partir de trois éprouvettes de fil isolé par un polymère, (1) on les chauffe dans un four, (2) on les plonge dans du vernis isolant, (3) on les chauffe à nouveau dans un four de façon prolongée, (4) on les refroidit et (5) on les courbe sur un mandrin de petit diamètre. La composition polymère essayée ne réussit pas l'essai s'il apparaît dans l'isolant de l'une des trois éprouvettes, lorsqu'on la courbe sur le mandrin, une fissure allant jusqu'au conducteur. Des compositions illustrant les deux derniers brevets cités et comportant comme antioxydant de la triméthyl-dihydroquinoléine polymérisée ne réussissent pas l'essai au vernis CSA.

25 Beaucoup de polymères sont sujets à l'oxydation, ce qui nuit à leurs propriétés physiques. Cette dégradation peut être amorcée par la chaleur, la lumière ou d'autres formes d'énergie. Dans la plupart des polymères, l'oxydation se déroule suivant un mécanisme en chaîne par radicaux libres. Les radicaux libres se forment dans le polymère sous l'influence d'une source d'énergie interne. Ces radicaux réagissent alors sur l'oxygène en formant des radicaux peroxy, qui, à leur tour, réagissent sur le polymère, en formant un hydroperoxyde et un autre radical, qui poursuit alors la réaction en chaîne.

35 On a mis au point des antioxydants pour inhiber la dégradation des polymères. Ils agissent soit en fixant les radicaux peroxy de manière que ces radicaux soient incapables de propager la chaîne de réaction, soit en décomposant les hydro-

peroxydes de manière qu'il ne se forme pas de groupes carbo-
nyle, ni de radicaux libres supplémentaires. Les premiers, ap-
pelés antioxydants de rupture de chaîne, balayeurs de radicaux
libres ou inhibiteurs sont habituellement des phénols empêchés,
5 amines ou similaires. Les seconds, appelés décomposeurs de pe-
roxydes, sont généralement des composés soufrés (c'est-à-dire
des mercaptans, sulfures, disulfures, sulfoxydes, sulfones,
des esters d'acide thiodipropionique ou similaires) ou des com-
plexes métalliques de dithiocarbamates et de dithiophosphates.

10 Les brevets connus dans la technique décrivent un cer-
tain nombre d'antioxydants utilisés antérieurement avec des ré-
sines oléfiniques.

Les brevets US 3 160 680 et 3 282 890 décrivent une
combinaison d'antioxydants comprenant un phénol empêché et un
15 diester d'acide thiodipropionique, pour l'utilisation dans des
polymères d' α -oléfines. Le brevet US 3 033 814 décrit l'utili-
sation d'un antioxydant à trois constituants, comprenant un
phénol empêché, un diester d'acide thio-propionique et du sali-
cylate de phényle, dans un polymère d' α -oléfine en C_2 à C_{10} .
20 Le brevet US 3 131 971 utilise l'association d'un antioxydant
phénolique et d'un composé aminé primaire ou secondaire, aro-
matique ou aliphatique, avec des homopolymères de propylène
ou des copolymères de propylène et d'autres hydrocarbures. Le
brevet US 3 242 135 associe un ester d'acide borique et de phé-
25 nol empêché et un diester d'acide thiodipropionique pour inhi-
ber l'oxydation d'homopolymères et copolymères d' α -oléfines
en C_2 à C_8 . Le brevet US 3 245 949 concerne des homopolymères
et copolymères d'oléfines aliphatiques en C_2 à C_8 et de mélan-
ges de celles-ci, utilisant comme antioxydant l'association
30 d'un composé polyphénolique phosphoré et du dithiopropionate
de dilauryle ou de distéaryle. Aucun de ces brevets n'indique
ni ne suggère que l'on puisse incorporer utilement les asso-
ciations d'antioxydants à des polymères autres que ceux d'hy-
drocarbures, c'est-à-dire qu'on ne suggère pas de les utili-
35 ser avec un polymère contenant une majorité de copolymère éthy-
lène/acétate de vinyle.

Un but de l'invention est de fournir une composition de copolymère réticulable éthylène/acétate de vinyle capable de réussir l'essai au vernis CSA.

Un autre but de l'invention est de fournir une composition de copolymère éthylène/acétate de vinyle contenant une charge minérale hydratée traitée par un silane et qui, non seulement présente une résistance supérieure à l'humidité et à la chaleur et un pouvoir retardateur de combustion supérieur, mais qui réussisse en outre l'essai au vernis CSA.

Toutes les indications de pourcentages et de parties données ci-après sont en poids sauf indication contraire.

Selon l'invention, on a trouvé que, si l'on remplace comme antioxydant la triméthyl-dihydroquinoléine polymérisée par un antioxydant formé d'un diester d'acide thiodipropionique, dans les compositions éthylène/acétate de vinyle (EVA) selon les brevets US 3 832 326 et 3 922 442 déjà cités, les compositions obtenues ne présentent pas seulement pratiquement la même résistance à l'humidité et à la chaleur, le même pouvoir retardateur de combustion et la même inhibition de l'oxydation qu'antérieurement mais, de façon inattendue, réussissent l'essai au vernis CSA. Plus particulièrement, l'invention concerne une composition polymère réticulable capable de réussir l'essai au vernis CSA, caractérisée par le fait qu'elle comprend :

- (a) un constituant polymère contenant au moins 66 % en poids d'un copolymère formé par l'éthylène avec un ester de vinyle d'un acide carboxylique aliphatique en C_2 à C_6 , un acrylate d'alkyle en C_1 à C_6 ou un méthacrylate d'alkyle en C_1 à C_6 ,
- (b) 80 à 400 parties de charge minérale hydratée par 100 parties du constituant polymère,
- (c) 0,5 à 5 parties d'un alcoxysilane par 100 parties de charge minérale hydratée et
- (d) en quantité efficace pour permettre à la composition polymère de réussir l'essai au vernis CSA, une composition an-

tioxydante comprenant au moins 25 % de 3,3'-thiodipropionate de distéaryle.

L'invention a aussi pour objet une telle composition, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,1 à 5 parties de
5 3,3'-thiodipropionate de distéaryle par 100 parties du constituant polymère.

L'invention a aussi pour objet un procédé de préparation d'une composition comme ci-dessus, qui consiste à mélanger l'antioxydant aux autres ingrédients de la composition polymère.

10 L'invention a encore pour objet un conducteur électrique revêtu d'une couche isolante unique comprenant l'une quelconque des compositions polymères réticulables ci-dessus, capables de réussir l'essai au vernis CSA.

Les compositions selon l'invention trouvent une utilité
15 particulière comme isolants pour fils et câbles.

Les copolymères, silanes et charges minérales mentionnés ci-dessus comprennent ceux qui sont décrits dans les brevets US 3 832 326 et 3 922 442 déjà cités.

Les constituants copolymères réticulables

20 Les mots "réticulable" ou "réticulation" sont utilisés ici avec leur sens admis normalement dans la technique, c'est-à-dire qu'ils indiquent la formation de liaisons de valence primaire entre molécules de polymère.

On peut réaliser la réticulation par tous les procédés
25 connus, par exemple par des moyens chimiques, y compris la réticulation au moyen de peroxydes, par irradiation au moyen de cobalt 60, d'accélérateurs, de rayons β , de rayons γ , d'électrons, de rayons X etc. ou par réticulation thermique. Les procédés fondamentaux de réticulation de polymères sont extrêmement bien connus et n'ont pas besoin d'être décrits ici en détail.
30

Le constituant polymère de la présente composition est un copolymère d'éthylène et d'un comonomère qui peut être un ester de vinyle, un acrylate ou un méthacrylate. L'ester de
35 vinyle peut être un ester d'acide carboxylique aliphatique en C_2 à C_6 comme l'acétate, le propionate, le butyrate, le penta-

noate ou l'hexanoate de vinyle. Les acrylates et méthacrylates peuvent être n'importe lequel des esters d'alkyle en C_1 à C_6 , comprenant par exemple les acrylates ou méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, de pentyle ou d'hexyle. Le copolymère préférentiel qui forme le constituant polymère de l'invention est un copolymère éthylène/acétate de vinyle contenant environ 9 à 90 %, de préférence environ 9 à 40 % et, plus spécialement, environ 9 à 28 % d'acétate de vinyle, le reste étant formé d'éthylène.

10 Bien que cela procure peu d'avantage et que cela nuise même à certaines propriétés, il est possible d'inclure dans la composition de l'invention de petites proportions d'autres polymères ou copolymères réticulables. Toutefois, les copolymères d'éthylène, de préférence des copolymères éthylène/acé-
15 tate de vinyle, comme indiqué plus haut, doivent former au moins environ 66 % des polymères totaux présents. Des exemples de ces constituants polymères mineurs, que l'on peut utiliser dans de tels modes d'exécution non préférentiels, comprennent le polyéthylène, des copolymères formés par l'éthylène avec le
20 propylène, le butène, les acrylates et les maléates, le polydiméthylsiloxane et le polyméthylphénylsiloxane, des copolymères d'acétate de vinyle et d'acrylates etc. Evidemment, on peut utiliser des mélanges de ces constituants polymères mineurs.

25 On peut utiliser des terpolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle dérivés par exemple de n'importe lequel des monomères correspondants cités ci-dessus (autres que l'éthylène ou l'acétate de vinyle). Un terpolymère représentatif serait un terpolymère éthylène/acétate de vinyle/maléate de vinyle.

30 Les copolymères éthylène/acétate de vinyle utilisés dans l'invention ont de préférence un indice de fusion d'environ 1,0 à 20,0.

Les polyéthylènes utiles dans l'invention comprennent pratiquement tous les polyéthylènes de haute, moyenne et basse
35 densité ainsi que leurs mélanges. Les polyéthylènes spécialement préférentiels pour être incorporés en vue de l'utilisation

comme isolant unique pour fils et câbles électriques ont généralement une masse volumique d'environ 0,900 à 0,950 g/cm³ et un indice de fusion d'environ 1,0 à 10,0.

- Plus précisément, les compositions de l'invention assurent un équilibre supérieur et imprévu comportant :
- 5 1) une faible fragilité à basse température, c'est-à-dire que la composition ne se fissure pas facilement pendant le mouvement à basse température (norme ASTM D 746),
 - 10 2) une résistance à la chaleur après vieillissement, c'est-à-dire un excellent allongement après un service prolongé à 90 °C et même à 125 °C,
 - 15 3) une résistance à la formation d'arcs et au cheminement, à des tensions atteignant 5 kV, alors que même la porcelaine présente un amorçage superficiel à 4 kV ; toutefois, cette propriété n'est pas souvent exigée dans l'environnement préférentiel où la tension de service est inférieure à 600 volts,
 - 20 4) une résistance à la flamme et une combustion retardée,
 - 5) une résistance à l'humidité, c'est-à-dire une faible absorption mécanique d'eau, qui donne une constante diélectrique supérieure,
 - 6) une résistance aux produits chimiques industriels.

On ne sait pas pourquoi les compositions de l'invention assurent un tel équilibre supérieur de propriétés. Il est possible qu'il existe une certaine relation de synergie entre le

25 copolymère éthylène/acétate de vinyle, le silane et la charge minérale hydratée, mais l'invention n'est pas limitée par une telle théorie. Toutefois, il est établi que, pour un environnement à basse tension, inférieure à 5000 volts, plus particulièrement encore pour des environnements à moins de 600 volts,

30 les compositions de l'invention sont particulièrement utiles comme isolant unique. On appelle isolant unique une seule couche extrudée autour du conducteur et qui constitue l'isolant électrique et la gaine assurant la protection physique et la protection contre la flamme. Les compositions de l'invention

35 conviennent spécialement comme isolant unique en dessous de 5000 volts, plus spécialement en dessous de 600 volts, cas où

l'on utilise un seul revêtement extrudé, et c'est dans cet environnement qu'un équilibre supérieur de propriétés est exigé. On a trouvé, en outre, que les copolymères éthylène/acétate de vinyle peuvent contenir de très grandes quantités de charge tout en gardant une grande flexibilité et un degré élevé de réticulation. Il est très surprenant que l'on réalise simultanément une haute teneur en charge, une grande flexibilité et une réticulation élevée, étant donné qu'une grande flexibilité et une réticulation élevée étaient généralement jugées incompatibles, de même qu'une réticulation élevée et une haute teneur en charge (qui implique une basse teneur en polymère réticulable). Les copolymères éthylène/acétate de vinyle assurent en outre aux compositions polymères de l'invention un pouvoir retardateur de combustion supérieur.

Les copolymères éthylène/acétate de vinyle décrits plus haut peuvent être réticulés par irradiation au moyen de faisceaux électroniques à grande énergie ou au moyen d'additifs chimiques réticulants. Une fois complètement réticulés, ces polymères acquièrent un comportement de matière thermodurcissable. Dans les compositions préférentielles de l'invention, la réticulation chimique est préférable, particulièrement lorsqu'on exige une résistance physique supérieure.

On effectue la réticulation chimique en incorporant au copolymère éthylène/acétate de vinyle un agent de réticulation, par exemple le peroxyde de dicumyle ou l' α, α' -bis(tertio-butylperoxy)-diisopropylbenzène. On active ensuite le peroxyde pendant la transformation, pour lier les chaînes de polymère éthylène/acétate de vinyle en un réseau tridimensionnel (ainsi que les autres petites quantités de polymère réticulable, éventuellement présentes).

On conduit la réticulation chimique selon des procédés bien connus et des variantes des conditions générales de réticulation indiquées ci-après apparaîtront à l'homme de l'art. En outre, l'invention n'est pas limitée à l'utilisation de peroxydes organiques tertiaires pour la réticulation chimique et on peut utiliser d'autres matières connues qui se décomposent

en donnant des radicaux libres. Evidemment, il ne faut pas que ces agents de réticulation se décomposent pendant que l'on mélange la composition, mais le choix d'agents de réticulation acceptables est évident pour l'homme de l'art.

- 5 De façon générale, à mesure que la quantité d'agent de réticulation utilisé augmente, le degré de réticulation du polymère augmente. Habituellement, on n'a pas besoin d'utiliser plus de 10 % des peroxydes organiques tertiaires (relativement au polymère), des valeurs plus typiques étant de 3 à 6 %.
- 10 D'autres agents de réticulation peuvent nécessiter des quantités différentes mais on peut facilement les déterminer. Il est souvent à conseiller d'éviter les très petites quantités d'agents de réticulation, car elles peuvent causer une certaine perte
- 15 de résistance à la déformation sous une pression soudaine ou continue. On peut aussi inclure des co-agents de réticulation tels que le cyanurate de triallyle et similaires, pour augmenter l'efficacité de l'agent de réticulation.

Comme pour la plupart des autres agents de réticulation chimique, on active les peroxydes organiques tertiaires en les

20 chauffant au-dessus de leur température d'activation et ils subissent alors une décomposition. On peut utiliser tous les procédés connus pour réaliser l'activation, par exemple appliquer à la composition de la vapeur d'eau à haute pression.

La technique de réticulation par irradiation est tellement perfectionnée qu'il y a peu de chose à dire sur les procédés de ce genre. A mesure que l'on utilise de plus fortes doses

25 totales de rayons, le degré de réticulation augmente généralement et, pour des réticulations préférentielles, on utilisera une dose totale d'environ 5 à 25 mégarads.

30 On conduit généralement la réticulation à des pressions suratmosphériques, par exemple de l'ordre de 1,38 à 2,76 MPa bien que l'on puisse utiliser des pressions supérieures ou inférieures. On utilise la pression pour éviter une porosité incontrôlée du polymère, qui serait indésirable dans l'isolation

35 électrique.

En général, plus le degré de réticulation est élevé plus

la composition polymère résiste à l'humidité, aux réactifs chimiques etc. et moins elle résiste à l'abrasion. A de moindres degrés de réticulation, il se produit aussi une certaine perte de résistance à la chaleur, ainsi qu'un effet prononcé sur le pourcentage d'allongement après vieillissement. Bien entendu, on peut faire varier le degré exact de réticulation pour tenir compte des facteurs ci-dessus et de leur effet sur le produit final. On peut utiliser des taux supérieurs ou inférieurs, mais, pour l'isolation des fils et des câbles, un taux de réticulation d'environ 95 % du copolymère éthylène/acétate de vinyle est généralement préférable, ce taux étant déterminé par le poids d'extraction de constituants solubles du polymère réticulé.

Le constituant silane

Un ou plusieurs silanes substitués forment le deuxième constituant essentiel des compositions polymères de l'invention.

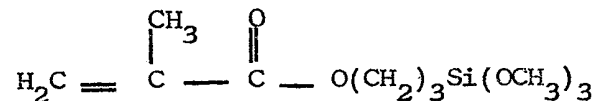
On peut utiliser dans l'invention tout silane qui n'a pas d'effet nuisible sur l'équilibre désiré de propriétés et qui aide à lier le polymère et la charge minérale de l'invention, à condition que le silane ne soit pas combustible, comme par exemple les alcoxysilanes et aminosilanes, et qu'il ne gêne pas la réticulation du polymère et ne se dégrade pas pendant la transformation du polymère.

Les silanes préférentiels servant à former les compositions isolantes sont les alcoxysilanes, par exemple les alcoxysilanes à substituants alkyle inférieur, alcényle inférieur, alcynyle inférieur et aryle, ainsi que les alcoxyalcoxysilanes ou aryloxyalcoxysilanes portant ces mêmes substituants. Des exemples précis de silanes de ce genre sont le méthyltriéthoxysilane, le méthyl-tris-(2-méthoxyéthoxy)-silane, le diméthyl-diéthoxysilane, les alkyltriméthoxysilanes, le vinyl-tris-(2-méthoxyéthoxy)-silane, le phényl-tris-(2-méthoxyéthoxy)-silane, le vinyltriméthoxysilane et le vinyltriéthoxysilane.

Il est préférable, pour avoir les meilleurs résultats, d'utiliser les vinylsilanes et les suivants sont spécialement

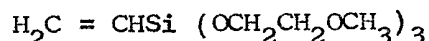
préférentiels :

le γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane



5 et

le vinyl-tris-(2-méthoxyéthoxy)-silane



Le constituant charge minérale hydratée

10 Les charges utilisées dans l'invention sont les charges minérales hydratées, par exemple les oxydes d'aluminium hydratés ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$), la magnésie hydratée, le silicate de calcium hydraté. Parmi ces composés, l'oxyde d'aluminium hydraté est spécialement préférentiel.

15 Pour obtenir l'équilibre supérieur de propriétés décrit, il est obligatoire d'utiliser une charge minérale hydratée dans la préparation des compositions polymères. Il faut souligner qu'on ne peut pas ajouter aux compositions de fortes proportions d'un autre type de charge, inerte ou non, et obtenir
20 encore l'équilibre supérieur de propriétés.

L'eau d'hydratation de la charge minérale doit se libérer lorsqu'on applique une chaleur suffisante pour causer la combustion ou l'ignition du copolymère éthylène/acétate de vinyle. L'eau d'hydratation combinée chimiquement à la charge
25 minérale se libère de façon endothermique. On a trouvé que la charge minérale hydratée augmentait le pouvoir retardateur de combustion de façon très supérieure à d'autres charges utilisées précédemment pour donner à l'isolant un pouvoir retardateur de combustion, par exemple le noir de carbone, les argi-
30 les, le dioxyde de titane, etc. Ce qui est encore plus surprenant, c'est que le pouvoir retardateur de combustion soit joint à d'excellentes propriétés d'isolation électrique, aux taux de charge élevés que l'on utilise, car, à ces taux, la composition copolymère contient une grande quantité d'eau combinée.

35 La grosseur de la charge doit être conforme aux grosseurs utilisées antérieurement.

Le constituant antioxydant

Une composition antioxydante forme le quatrième constituant des compositions polymères de l'invention et c'est le constituant qui, de façon inattendue, a pour effet que ces compositions réussissent l'essai au vernis CSA. Un diester d'acide thiodipropionique constitue un ingrédient essentiel de cet antioxydant. Le diester préférentiel est le 3,3'-thiodipropionate de distéaryle (DSTDP). Bien que ce corps soit un antioxydant connu, qui joue le rôle d'un décomposeur de peroxydes, on ne sait pas entièrement pourquoi il permet aux compositions de l'invention de réussir l'essai au vernis CSA. L'action de ce diester particulier est d'autant plus surprenante qu'un diester apparenté, le 3,3'-thiodipropionate de dilauryle (DLTDP), bien qu'il soit souvent utilisé de façon interchangeable avec le DSTDP ou en association avec celui-ci comme antioxydant, ne donne pas une composition polymère capable de réussir l'essai au vernis CSA lorsqu'on l'introduit à la place du DSTDP dans les compositions de l'invention.

Outre le DSTDP qui constitue un ingrédient essentiel de la composition antioxydante, on peut utiliser conjointement d'autres antioxydants. On a trouvé que l'utilisation de deux types différents d'antioxydants assure une inhibition efficace de l'oxydation. Ainsi, un mélange comprenant un antioxydant du type des agents de rupture de chaîne et un antioxydant décomposeur de peroxydes donne une composition antioxydante très efficace. Par conséquent, avec le DSTDP, qui est un décomposeur de peroxydes connu, on peut efficacement utiliser une amine ou un phénol empêché comme composition antioxydante. Parmi ces balayeurs de radicaux libres, les phénols empêchés sont spécialement efficaces. Les phénols utiles comprennent les phénols alkylés, les alkylidène-bis-alkylphénols et les polyphénols. Des exemples précis comprennent le 2,6-ditertiobutyl-para-crésol, le 3,5-ditertiobutyl-4-hydroxy-hydrocinnamate d'octadécyle, le 2,2'-méthylène-bis-(6-tertiobutyl-4-méthylphénol), le 4,4'-butylidène-bis-(6-tertiobutyl-3-méthylphénol), le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris-(3,5-ditertiobutyl-4-hydroxybenzyl)-ben-

zène et le tétrakis-(méthylène-(3,5-ditertiobutyl-4-hydroxy-hydrocinnamate))-méthane, ce dernier étant particulièrement préférentiel.

L'essai au vernis CSA

5 L'essai au vernis CSA, élaboré par la Canadian Standards Association, évalue l'isolation des fils d'entrée de bobine (clause 6.7 de la norme CSA C22.2 n° 116) et des fils et câbles électriques (clause 4.25 de la norme CSA C22.2 n° 0.3). Les essais appliqués aux fils d'entrée de bobine et aux fils
10 et câbles électriques sont pratiquement les mêmes. On chauffe pendant une demi-heure au four à air entre 104 et 106 °C des éprouvettes de fil isolé, puis on les retire du four et on les plonge immédiatement pendant une heure dans du vernis isolant à la température ambiante. Une fois retirée du vernis, on sus-
15 pend l'éprouvette à la température ambiante pendant une heure, puis on la place dans un four, pendant 20 heures, entre 149 et 151 °C, entre 159 et 161 °C ou entre 203 et 205 °C selon le type de fil. Après le refroidissement de chaque éprouvette à la température ambiante pendant 2 heures, on la courbe une fois
20 autour d'un mandrin de petit diamètre. Un fil isolé échoue à cet essai si l'isolant présente, sur l'une des trois éprouvettes, des fissures arrivant jusqu'au conducteur.

De façon inattendue, les compositions de l'invention réussissent cet essai sévère, tandis que les compositions de la
25 technique antérieure, par exemple celles des brevets US 3 832 326 et 3 922 442 déjà cités, tout en ayant des propriétés qui les rendent utiles comme isolant pour fils et câbles ayant un pouvoir supérieur de retardement de combustion, ne peuvent pas réussir l'essai au vernis CSA. Non seulement les
30 compositions de l'invention réussissent cet essai, mais elles présentent aussi l'excellent pouvoir retardateur de combustion et l'excellente résistance à l'humidité et à la chaleur des compositions selon les deux brevets ci-dessus.

Les proportions des constituants

35 On peut faire varier largement les quantités de polymère et de charge dans la composition de l'invention. Toute-

fois, le pourcentage de silane doit être d'environ 0,5 à 5,0 parties par 100 parties de charge. De moindres quantités risquent d'être insuffisantes pour assurer un traitement approprié de la surface, tandis que de plus grandes quantités pourraient avoir un effet nuisible sur certaines des propriétés physiques, par exemple l'allongement, d'une composition isolante extrudée, une fois réticulée.

On obtient les meilleurs résultats dans le revêtement de fils et de câbles, par exemple par extrusion, lorsque la composition contient 80 à 400 parties en poids ou davantage de charge (de préférence au moins 125 à 150 parties en poids), 0,5 à 5,0 parties en poids de silane et 100 parties en poids de polymère.

La composition antioxydante doit être prévue en quantité qui assure une inhibition efficace de l'oxydation et il doit aussi y avoir suffisamment de DSTDP pour permettre à la composition polymère de réussir l'essai au vernis CSA. Lorsque le DSTDP est le seul constituant de la composition antioxydante, il n'y a pas de difficultés particulières à réussir l'essai au vernis CSA. Lorsque d'autres antioxydants sont associés au DSTDP, il faut que celui-ci constitue au moins 25% de la composition antioxydante. En particulier, la composition antioxydante doit représenter 0,5 à 5,0 et, de préférence, 1,0 à 3,0 parties par 100 parties de polymère.

Les compositions de l'invention peuvent être formées de plusieurs façons. Toutefois, dans tous les cas, il est nécessaire que la charge et le silane soient mis en contact intime. Par exemple, le mode de traitement préférentiel de la charge consiste à ajouter directement le silane au polymère et, ensuite, à y ajouter la charge, la composition antioxydante et d'autres additifs si on le désire. On peut le faire dans un mélangeur interne, tel qu'un mélangeur Banbury ou Werner & Pfleiderer. Ou encore, on peut ajouter directement le silane à la charge, le disperser dans celle-ci et ajouter alors le polymère et la composition antioxydante.

On peut utiliser tout appareil de traitement connu qui assure un mélange intime des constituants essentiels,

à condition que le silane soit dispersé intimement sur la surface de la charge minérale hydratée.

Il est évident qu'en plus des constituants essentiels des compositions de l'invention, elles peuvent contenir 5 d'autres additifs, par exemple des pigments, des stabilisants, du moment qu'ils ne gênent pas la réticulation, lorsqu'on le désire, et ne nuisent pas à des propriétés désirées. Ces matières sont présentes en très petites proportions, à partir de moins de 10% du polymère et, habituellement, 10 ment, en quantités inférieures à 5%. Il y a deux raisons pour lesquelles d'autres constituants ne sont pas désirables : premièrement, la composition de l'invention a par elle-même des propriétés supérieures; deuxièmement, toutes quantités notables d'autres charges par exemple ont seulement 15 ment pour effet de dégrader ou de déranger l'équilibre de propriétés.

Pour la formation d'isolant sur des conducteurs par extrusion, qui est le mode d'exécution spécialement préférentiel de l'invention, un autre constituant est généralement 20 ment nécessaire, c'est-à-dire un lubrifiant tel qu'un savon d'acide gras ou un dérivé métallique de celui-ci. Un tel corps est important aussi pour améliorer les propriétés de détachement de l'isolant du fil et permettre ainsi à l'utilisateur de détacher facilement l'isolant, ce qui facilite les 25 épissures et l'établissement de terminaisons. Toutefois, il est nécessaire d'éviter les savons qui gênent la réaction de réticulation (mécanisme à radicaux libres), comme le stéarate de zinc, qui réagit sur les peroxydes organiques. Des savons acceptables sont les savons alcalino-terreux 30 d'acides gras. Un savon préférentiel est le stéarate de calcium. D'autres exemples représentatifs de lubrifiants utiles comprennent les sels alcalino-terreux et d'aluminium des acides stéarique, oléique, palmitique et d'autres acides gras utilisés dans la branche à cet effet, les huiles de 35 silicone, les amides aliphatiques à longue chaîne, les cires etc.... Un lubrifiant particulièrement préférentiel est un mélange comprenant 15 à 35% d'acide laurique et 85 à 65%

d'éthylène-bis-stéaramide.

L'exemple suivant est donné pour illustrer davantage certains aspects de l'invention.

On prépare plusieurs compositions de copolymère EVA
5 réticulable et on les soumet à l'essai au vernis CSA. Cha-
cun des échantillons contient le même copolymère, la même
alumine hydratée, le même silane et le même agent de réti-
culation, dans les mêmes proportions, à savoir:

		Quantité, parties en poids par 100 parties de résine
10	Copolymère éthylène/acétate de vinyle (17% acétate de vinyle, indice de fusion 1,5)	100
15	Alumine hydratée	125
	Silane (vinyl-tris-(2 -méthoxyéthoxy)-silane)	2
20	Agent de réticulation (α, α' -bis-(tertiobutylperoxy) -diisopropylbenzène)	4,25

On prépare 17 échantillons dont chacun contient, outre
les constituants ci-dessus, une composition antioxydante
à un ou deux constituants et un lubrifiant. On évalue quatre
25 antioxydants commerciaux comprenant deux diesters d'acide
thiodipropionique souvent utilisés de façon interchangeable
dans la technique à cause de leurs propriétés antioxydantes
très similaires. Les deux autres antioxydants sont l'un
du type amine et l'autre du type phénol. Les deux lubri-
30 fiants évalués sont aussi des produits commerciaux.

On ajoute au polymère le silane, la charge et les au-
tres constituants et on les mélange au polymère. On veille
à limiter l'élévation de température pendant que l'on mé-
lange de manière à ne pas activer le peroxyde avant l'achè-
35 vement du mélange. Après le mélange, on extrude la compo-
sition polymère sur un fil de cuivre en utilisant une ex-
trudeuse Brabender et on la porte à la température d'acti-
vation du peroxyde par vulcanisation à la vapeur d'eau à
haute pression.

40 La composition de ces éprouvettes et les résultats de
l'essai au vernis CSA sont indiqués au Tableau I ci-après.

TABLEAU I
Résultats de l'essai au vernis CSA

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
<u>Antioxydants</u>						
"Agerite MA"(2), %	2	2	-	-	-	-
"Irganox 1010"(3), %	-	-	2	2	2	2
DSTDP (4), %	-	-	1	1	-	-
DLTDP (5), %	-	-	-	-	-	-
<u>Lubrifiants</u>						
Stéarate de calcium, %	2	-	2	-	2	-
"Mold Wiz Int 33 UDK" (6), %	-	1	-	1	-	1
<u>Essai au vernis CSA (7)</u>						
Réussi (oui/non)	non	oui	oui	oui	non	oui
Fissure jusqu'au conducteur	I				I	
Fissure n'arrivant pas au conducteur	I, I	I, I, I	I, vs	S, vs, S	I, I	I, vs
Pas de fissuration			x			x

TABLEAU I (Suite)
Résultats de l'essai au vernis CSA

	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
<u>Antioxydants</u>						
"Agerite"MA (2), %	-	-	-	-	2	2
"Irganox 1010"(3), %	-	-	-	-	-	-
DSTDP (4), %	1	1	-	-	1	-
DLTDP (5), %	-	-	-	-	-	1
<u>Lubrifiants</u>						
Stéarate de calcium, %	2	-	2	-	-	-
"Mold Wiz Int 33 UDK" (6), %	-	1	-	1	1	1
<u>Essai au vernis CSA (7)</u>						
Réussi (oui/non)	oui	oui	non	oui	non	non
Fissure jusqu'au conducteur			I, I		I, I	I, I
Fissure n'arrivant pas au conducteur		S	I	I, S, I	I	I
Pas de fissuration	x, x, x	x, x				

TABLEAU I (Suite)
Résultats de l'essai au vernis CSA

	13	14	15	16	17
<u>Antioxydants</u>					
"Agerite MA "(2), %	2	-	-	-	-
"Irganox 1010" (3), %	-	2	2	2	2
DSTDP (4), %	-	1	-	1	-
DLTDP (5), %	-	-	1	-	1
<u>Lubrifiants</u>					
Stéarate de calcium, %	-	-	-	-	-
"Mold Wiz Int 33 UDK" (6), %	1	1	1	1	1
<u>Essai au vernis CSA (7)</u>					
Réussi (oui/non)	non	oui	non	oui	oui
Fissure jusqu'au conducteur	I		I		
Fissure n'arrivant pas au conducteur	I, I	S, S, S	I, I		I, I, I
Pas de fissuration				X, X, X	

Notes

- (2) 1,2-dihydro-2,2,4-triméthylquinoléine polymérisée
 (3) tétrakis-(méthylène-(3,5-ditertiobutyl-4-hydroxy-hydrocinnamate))-méthane
 (4) 3,3'-thiodipropionate de distéaryle
 (5) 3,3'-thiodipropionate de dilauryle
 (6) 25% acide laurique, 75% éthylène-bis-stéaramide
 (7) Essai au vernis CSA - 3 éprouvettes - échecs si une éprouvette présente dans l'isolement une fissure atteignant le conducteur
 I- fissure profonde dans l'isolant
 S- fissure légère mais visible dans l'isolant
 VS- fissure légère dans l'isolant, nécessitant un certain grossissement pour la voir

L'échantillon n° 1 est un exemple des compositions selon les brevets US 3 832 326 et 3 922 442 déjà cités. Cet échantillon ne réussit pas l'essai au vernis CSA; six autres échantillons échouent aussi à l'essai. Des sept
5 échantillons contenant du DSTDP, six réussissent l'essai (échantillons 3, 4, 7, 8, 14 et 16). Des dix-huit éprouvettes comprenant ces six échantillons à DSTDP, une seule présente une fissure profonde dans l'isolant. Chacune des quinze éprouvettes des échantillons contenant comme anti-
10 oxydant la quinoléine polymérisée présente des fissures profondes (échantillons 1, 2, 11, 12 et 13), de même que les neuf éprouvettes des échantillons contenant comme antioxydant le DLTPD (échantillons 12, 15 et 17). Il est peut être significatif aussi que le seul échantillon à DSTDP (échan-
15 tillon 11) qui échoue à l'essai contient aussi comme antioxydant la quinoléine polymérisée et que les trois éprouvettes présentent des fissures profondes.

Ces essais montrent que le DSTDP n'est pas efficace avec la quinoléine polymérisée utilisée comme antioxydant.
20 En outre, le DLTPD ne peut pas remplacer le DSTDP lorsque la réussite de l'essai au vernis CSA est exigée.

Ces essais montrent que, des additifs évalués, le DSTDP est celui qui contribue le plus notablement à la réussite de l'essai au vernis CSA. En outre, le meilleur
25 système d'antioxydant est celui qui comprend le DSTDP et l'hydrocinnamate, tandis que le système le plus efficace contient ce système d'antioxydant plus le lubrifiant "Mold Wiz". Des échantillons de ce dernier système (échantillons 4, 14 et 16) ne présentaient pas de fissures ou seulement
30 de légères fissures.

REVENDICATIONS

1.- Composition polymère réticulable capable de réussir l'essai au vernis CSA, caractérisée par le fait qu'elle comprend:

- 5 (a) un constituant polymère contenant au moins 66% en poids d'un copolymère formé par l'éthylène avec un ester de vinyle d'un acide carboxylique aliphatique en C_2 à C_6 , un acrylate d'alkyle en C_1 à C_6 ou un méthacrylate d'alkyle en C_1 à C_6 ,
- 10 (b) 80 à 400 parties de charge minérale hydratée par 100 parties du constituant polymère,
- (c) 0,5 à 5 parties d'un alcoxysilane par 100 parties de charge minérale hydratée et
- 15 (d) en quantité efficace pour permettre à la composition polymère de réussir l'essai au vernis CSA, une composition antioxydante comprenant au moins 25% de 3,3'-thio-dipropionate de distéaryle.

2.- Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le copolymère est un copolymère éthylène/

20 acétate de vinyle.

3.- Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait qu'elle contient 80 à 400 parties de charge minérale hydratée par 100 parties du constituant polymère, 0,5 à 5 parties d'un alcoxysilane par 100 parties

25 de charge minérale hydratée et 0,1 à 5 parties de 3,3'-thio-dipropionate de distéaryle par 100 parties du constituant polymère.

4.- Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la composition antioxydante

30 (d) comprend en outre un phénol empêché.

5.- Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,1 à 5 parties du phénol empêché par 100 parties du constituant polymère.

6.- Composition selon l'une des revendications 4 et

35 5, caractérisée par le fait que le phénol est le tétrakis-(méthylène-(3,5-ditertiobutyl-4-hydroxy-hydrocinnamate))-méthane.

7.- Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre une quantité efficace d'un lubrifiant comprenant de l'acide laurique et de l'éthylène-bis-stéaramide.

5 8.- Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait qu'elle contient 0,1 à 5 parties d'un lubrifiant comprenant de l'acide laurique et de l'éthylène-bis-stéaramide.

10 9.- Conducteur électrique revêtu d'une couche isolante unique formée de la composition polymère réticulable selon l'une des revendications 1 à 3.