

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2013/060969 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C08L 23/08 (2006.01) H01B 3/00 (2006.01)  
C08K 5/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2012/052389

(22) Date de dépôt international :  
19 octobre 2012 (19.10.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
11.59597 24 octobre 2011 (24.10.2011) FR

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : DEFRANCISCI, Alfredo; 185 B Av. Félix Faure, F-69003 Lyon (FR). PALLUAULT, Vincent; Résidence Les terrasses du Zénith, 8b Rue de la Rochette, F-27000 Evreux (FR).

(74) Mandataire : GAVIN, Pablo; Département Propriété Industrielle, 420 Rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (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, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, 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, RS, 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))

(54) Title : MASTERBATCH FOR MANUFACTURING AN INSULATING LAYER OF AN ELECTRIC CABLE

(54) Titre : MELANGE-MAITRE POUR LA FABRICATION D'UNE COUCHE ISOLANTE DE CABLE ELECTRIQUE

(57) Abstract : The invention relates to a masterbatch consisting essentially of an ethylene copolymer (A) and at least one ethylene comonomer having at least one polar group, an organic peroxide (B), and an anti-oxidant (C), the organic peroxide (B) accounting for 0.2 to 100 parts by weight, for 100 parts by weight of the copolymer (A), and the anti-oxidant accounting for 0.02 to 50 parts by weight, for 100 parts by weight of the copolymer (A). The invention also relates to methods for preparing the masterbatch and to the uses of said masterbatch for manufacturing insulating layers for electric cables and for limiting or preventing the water tree phenomenon for electric cables.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un mélange-maître consistant essentiellement en un copolymère (A) d'éthylène et d'au moins un comonomère éthylénique ayant au moins un groupe polaire, un peroxyde organique (B), et un antioxydant (C), le peroxyde organique (B) représentant de 0,2 à 100 parties en poids, pour 100 parties en poids du copolymère (A), et l'antioxydant (C) représentant de 0,02 à 50 parties en poids, pour 100 parties en poids du copolymère (A). L'invention concerne également les procédés de préparation du mélange-maître et les utilisations de ce mélange-maître pour la fabrication de couches isolantes pour des câbles électriques et pour limiter ou empêcher le phénomène d'arborescence d'eau de câbles électriques.



WO 2013/060969 A1

MELANGE-MAITRE POUR LA FABRICATION  
D'UNE COUCHE ISOLANTE DE CABLE ELECTRIQUE

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un mélange-maître consistant essentiellement en un copolymère (A) d'éthylène et d'au moins un comonomère éthylénique ayant au moins un groupe polaire,  
10 un peroxyde organique (B) et un antioxydant (C), son procédé de préparation et ses utilisations pour la fabrication de couches isolantes pour des câbles électriques et pour limiter ou empêcher le phénomène d'arborescence d'eau de câbles électriques.

15

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

Un fil électrique ou un câble électrique est généralement constitué d'un matériau conducteur enrobé par une ou  
20 plusieurs couches de matériaux polymères. La nature et l'épaisseur des différentes couches dépendent du type de câble électrique, par exemple câble moyenne tension (1-35 kV), câble haute tension (36-132 kV) ou câble très haute tension (> 132 kV).

25

Parmi ces couches polymériques, au moins une couche est généralement une couche isolante qui assure l'isolation électrique de la partie conductrice du câble. Le polyéthylène basse densité réticulé (ou XLPE pour « Cross-Linked  
30 PolyEthylene ») est le plus souvent utilisé pour réaliser la couche isolante car ce matériau polymère possède les propriétés de résistance électrique adéquates. Toutefois, il a été constaté que les câbles électriques moyenne ou haute tension comprenant des isolants polymères sont exposés au

phénomène d'arborescence électrique lorsqu'ils sont utilisés dans des milieux humides.

L'arborescence d'eau (en anglais « water treeing ») est un  
5 phénomène de détérioration des isolants solides qui se  
manifeste par l'apparition, à l'intérieur ou à la surface de  
l'isolant, de canaux ou de sillons d'eau plus ou moins fins  
possédant une forme arborescente. L'arborescence d'eau a pour  
effet de provoquer des claquages électriques et donc de  
10 diminuer la durée de vie des câbles.

Des solutions ont été apportées dans l'art antérieur pour  
éviter le phénomène d'arborescence d'eau. On peut estimer  
qu'il existe trois moyens de prévenir l'apparition des  
15 arborescences dans les câbles :

La première technique est la protection physique, qui  
consiste à protéger le câble à l'aide d'un « fourreau » en  
aluminium qui joue le rôle de barrière à l'eau et l'humidité.  
20 Ce procédé est très utilisé pour des câbles de haute et très  
haute tension.

La deuxième technique consiste à utiliser des additifs au  
sein de la couche isolante en polyéthylène, classiquement des  
25 composés de type silane. Cette technique est généralement  
utilisée pour des câbles de moyenne tension.

La troisième méthode consiste en l'incorporation d'un  
copolymère éthylène/acrylate dans la couche isolante en  
30 polyéthylène. Cette troisième méthode d'incorporation d'un  
copolymère dans une matrice en polyéthylène présente des  
difficultés de réalisation.

Pour réaliser de telles couches isolantes, il est nécessaire de mettre œuvre plusieurs étapes, par exemple :

- le mélange des polymères sous forme de granulés ;
- l'extrusion du mélange de polymères ;
- 5 - l'imprégnation de ce mélange extrudé avec des peroxydes et d'éventuels additifs ;
- l'extrusion du mélange imprégné de peroxydes sous forme de couche isolante ;
- la réticulation des polymères par réaction
- 10 radicalaire.

Un autre procédé possible consiste en :

- le mélange des polymères sous forme de granulés ;
- l'extrusion du mélange de polymères ;
- 15 - l'introduction dans une seconde extrudeuse du mélange obtenu et son extrusion sous forme de couche isolante, avec injection des peroxydes et éventuels additifs durant l'extrusion ;
- la réticulation des polymères par réaction
- 20 radicalaire.

Enfin, il est également possible de mettre en œuvre une unité de dosage spécifique, qui est une unité d'injection directe de peroxydes désignée par DPI (pour « direct peroxyde

25 injection »), de la façon suivante :

- l'introduction en continu des différents polymères sous forme de granulés et des peroxydes et les éventuels additifs dans l'unité DPI ;
- l'extrusion de ce mélange sous forme de couche
- 30 isolante ;
- la réticulation des polymères par réaction radicalaire.

Par exemple, des unités DPI sont fabriquées par les sociétés INOEX et LICO et sont mentionnées dans les demandes de brevet EP 0 472 949 et EP 1 221 702.

- 5 La Demanderesse s'est fixé comme objectif de proposer un procédé de production d'une couche isolante ayant des propriétés anti-arborescence d'eau, qui soit avantageusement plus simple, plus rapide à mettre en œuvre, et moins coûteux que les procédés connus et qui, en particulier, ne nécessite  
10 pas l'utilisation de dispositifs très spécifiques et coûteux.

Cet objectif a été atteint grâce à la mise en œuvre d'un mélange-maître, qui fait également l'objet de la présente invention.

15

#### RESUME DE L'INVENTION

La présente invention a ainsi pour objet un mélange-maître consistant essentiellement en :

- 20 - un copolymère (A) d'éthylène et d'au moins un comonomère éthylénique ayant au moins un groupe polaire,  
- un peroxyde organique (B), et  
- un antioxydant (C),

le poids total du copolymère (A), du peroxyde (B) et de  
25 l'antioxydant (C) représentant au moins 90% du poids du mélange maître ;

le peroxyde organique (B) représentant de 0,2 à 100 parties en poids, pour 100 parties en poids du copolymère (A), et l'antioxydant (C) représentant de 0,02 à 50 parties en poids,  
30 pour 100 parties en poids du copolymère (A).

L'invention concerne également un procédé de préparation dudit mélange-maître.

Selon un premier mode de réalisation, le procédé de préparation du mélange-maître comprend les étapes consistant à :

- 5 - former un mélange liquide homogène entre le peroxyde organique (B) et l'antioxydant (C) ;
- mettre en contact ledit mélange liquide avec le copolymère (A) ;
- récupérer le mélange-maître.

10 Selon un deuxième mode de réalisation, le procédé de préparation du mélange-maître comprend les étapes consistant à :

- procéder à l'extrusion du copolymère (A) avec l'antioxydant (C) pour obtenir un extrudat ;
- 15 - mettre en contact le peroxyde organique (B) avec ledit extrudat une fois que celui-ci est à une température suffisamment basse pour ne pas déclencher la décomposition thermique du peroxyde ;
- récupérer le mélange-maître.

20

Selon un troisième mode de réalisation, le procédé de préparation du mélange-maître comprend les étapes consistant à :

- procéder à l'extrusion du copolymère (A) avec l'antioxydant (C) pour obtenir un extrudat ;
- 25 - procéder à l'extrusion du peroxyde organique (B) avec ledit extrudat à une température suffisamment élevée pour permettre l'extrusion du copolymère, mais suffisamment basse pour ne pas déclencher la décomposition thermique du
- 30 peroxyde ;
- récupérer le mélange-maître.

Ce mélange-maître est destiné à être incorporé dans une matrice de polymère réticulable, et peut être utilisé pour

limiter ou empêcher le phénomène d'arborescence d'eau de câbles électriques.

La présente invention a donc également pour objet  
5 l'utilisation dudit mélange-maître pour la fabrication de couches isolantes sur des câbles électriques. Le procédé de fabrication d'une couche isolante sur des câbles électriques comprenant les étapes consistant à :

- diluer le mélange-maître décrit précédemment dans une  
10 matrice de polymère réticulable pour obtenir une composition polymérique ;

- procéder à l'extrusion de ladite composition polymérique sur un câble électrique ;

- provoquer la réticulation de la composition  
15 polymérique extrudée ;

est donc également un objet de la présente invention.

#### DESCRIPTION DETAILLÉE

20 Dans la présente invention, on entend par « consistant essentiellement en » le fait que le poids total du copolymère (A), du peroxyde (B) et de l'antioxydant (C) représente au moins 90% du poids du mélange-maître. Les éventuels composants du mélange-maître autres que le copolymère (A), le  
25 peroxyde (B) et l'antioxydant (C) représentent donc au plus 10% du poids du mélange-maître. Ces autres composants peuvent être choisis parmi les composés classiquement présents dans une couche isolante de câble électrique, par exemple des stabilisants, des adjuvants techniques, des retardateurs de  
30 vulcanisation prématurée, des accélérateurs de réticulation, des agents ignifugeants, des piégeant d'acides ou des charges.

Toutefois, la présence de composants autres que le copolymère (A), le peroxyde (B) et l'antioxydant (C) dans le mélange-maître peut ne pas être souhaitable lorsque ledit mélange-maître est utilisé pour fabriquer des couches isolantes anti-arborescence d'eau sur des câbles électriques moyenne ou haute tension. En effet, la présence d'autres composants peut créer des inhomogénéités dans le polymère, ce qui peut favoriser les risques de claquages électriques. Avantageusement, les éventuels composants du mélange-maître autres que le copolymère (A), le peroxyde (B) et l'antioxydant (C) représentent donc au plus 5%, de façon plus préférée au plus 1%, et de façon encore plus préférée au plus 0,1%, du poids du mélange-maître. Selon un mode de réalisation avantageux, le mélange-maître objet de la présente invention consiste uniquement en le copolymère (A), le peroxyde (B) et l'antioxydant (C). Toutefois, on ne peut exclure la présence d'éventuelles impuretés que les composants renferment par suite de leur procédé de synthèse.

Les constituants du mélange-maître selon l'invention seront à présent décrits plus en détail.

Le copolymère (A) comprend un comonomère d'éthylène et au moins un comonomère éthylénique ayant au moins un groupe polaire. Le copolymère (A) peut éventuellement comprendre d'autre(s) comonomère(s).

De préférence, le comonomère éthylénique ayant au moins un groupe polaire peut être choisi dans le groupe constitué par :

- les esters de vinyloxy, tels que l'acétate de vinyle et le pivalate de vinyle ;
- les acrylates et les méthacrylates d'alkyle et d'hydroxy-alkyles, tels que l'acrylate de méthyle, le

- méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de butyle, l'acrylate d'hydroxy-éthyle et le méthacrylate d'hydroxy-éthyle ;
- 5 - les acides carboxyliques insaturés, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique et l'acide fumarique ;
- les dérivés d'acides acryliques ou les dérivés d'acides méthacryliques, tels que l'acrylonitrile, le
- 10 méthacrylonitrile, l'amide acrylique et l'amide méthacrylique ; et
- les éthers vinyliques, tels que l'éther de vinyle et de méthyle et l'éther de vinyle et de phényle.
- 15 Parmi ces comonomères, les acrylates ou méthacrylates d'alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone sont préférés. Les comonomères particulièrement préférés sont l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, l'acrylate de n-octyle, le
- 20 méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle.

Préférentiellement, le copolymère (A) est constitué d'un comonomère d'éthylène et d'un comonomère éthylénique ayant au moins un groupe polaire.

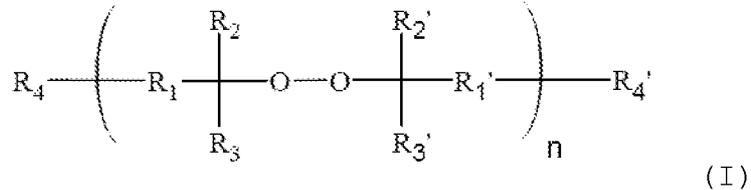
25

Avantageusement, le copolymère (A) comprend de 10 à 60%, de préférence de 15 à 25% en poids de comonomère éthylénique ayant au moins un groupe polaire, par rapport au poids total du copolymère.

30

Des copolymères présentant les caractéristiques techniques ci-dessus sont disponibles sur le marché auprès de la société ARKEMA sous la dénomination commerciale Lotryl®.

De préférence, le peroxyde organique (B) compris dans le mélange-maître objet de la présente invention a la formule (I) suivante :



5 dans laquelle :

- n est un entier égal à 1, 2, 3 ou 4 ;
- R<sub>1</sub> et R<sub>1</sub>' sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'oxygène, un radical hydrocarboné bivalent en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou partiellement insaturé, et de
- 10 préférence une chaîne alkylène linéaire en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> non substituée,
- R<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>', R<sub>3</sub> et R<sub>3</sub>' sont chacun, indépendamment les uns des autres, un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou partiellement insaturé, et de préférence
- 15 un groupe alkyle linéaire en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> non substitué,
- R<sub>4</sub> et R<sub>4</sub>' sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou partiellement insaturé, et de préférence un groupe alkyle linéaire en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> non
- 20 substitué.

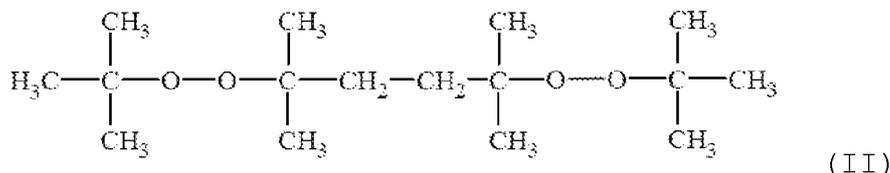
Selon un premier mode de réalisation, dans la formule (I) :

- R<sub>1</sub> et R<sub>1</sub>' sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, une chaîne alkylène de formule -(CH<sub>2</sub>)- ou -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)- ;
- 25 - R<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>', R<sub>3</sub> et R<sub>3</sub>' sont chacun, indépendamment les uns des autres, choisis dans le groupe constitué par méthyle, éthyle, 1-propyle, isopropyle, 1-butyle, isobutyle et tert-butyle, de préférence méthyle ;
- R<sub>4</sub> et R<sub>4</sub>' sont chacun, indépendamment l'un de l'autre,
- 30 choisis dans le groupe constitué par l'atome d'hydrogène,

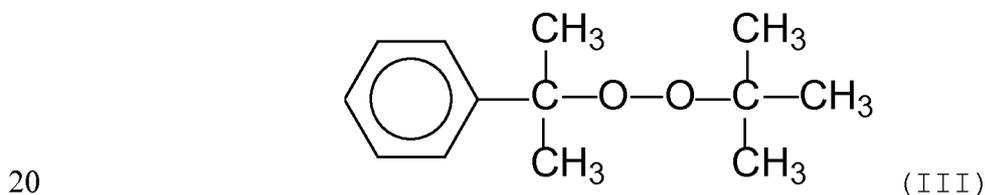
méthyle, éthyle, 1-propyle, isopropyle, 1-butyle, isobutyle et tert-butyle, de préférence l'atome d'hydrogène.

De préférence, le peroxyde organique (B) est choisi dans le  
 5 groupe constitué par le diméthyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexane, le di-tertioamyl peroxyde, le di-tertbutyl peroxyde et le tert-butylcumylperoxyde. Ces peroxydes organiques sont disponibles sur le marché auprès de  
 10 la société ARKEMA sous la dénomination commerciale Luperox® 101, Luperox® DTA, Luperox® DI, Luperox® DC, Luperox® DCP et Luperox® 801.

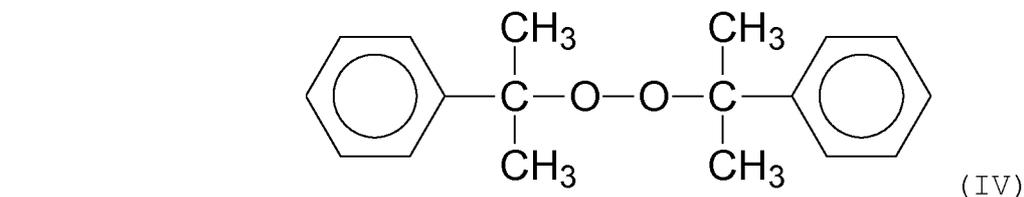
De façon encore plus préférée, le peroxyde organique (B) est  
 le 2,5-diméthyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexane de formule  
 15 (II) :



De façon encore plus préférée, le peroxyde organique (B) est  
 le tert-butyl cumyl peroxyde de formule (III) :



De façon encore plus préférée, le peroxyde organique (B) est  
 le peroxyde de dicumyle de formule (IV) :



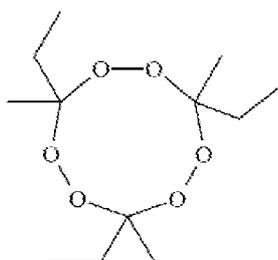
25

Selon un autre mode de réalisation, dans la formule (I) :

- n est égal à 1 ;
- R<sub>4</sub> et R<sub>4</sub>' forment ensemble un carbocycle ou un hétérocycle comprenant de 3 à 14 atomes de carbone et optionnellement 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi O, N, P, S et Si.

5

De préférence, un peroxyde organique (B) de ce type est le 3,6,9-triéthyl-3,6,9-triméthyl-1,4,7-triperoxonane de forme (V) :



(V)

- 10 Ce peroxyde organique est disponible sur le marché auprès de la société AKZO NOBEL sous la dénomination commerciale Trigonox® 301.

Dans la cadre de la présente invention, le peroxyde organique  
15 (B) peut être un peroxyde organique tel que décrit ci-avant, ou un mélange de plusieurs desdits peroxydes organiques.

Dans le mélange-maître objet de la présente invention, le peroxyde organique (B) représente de 0,2 à 100 parties en  
20 poids, pour 100 parts en poids du copolymère (A). De façon plus préférée, le peroxyde organique (B) représente de 2 à 50 parts en poids, pour 100 parts en poids du copolymère (A). De façon encore plus préférée, le peroxyde organique (B) représente de 9 à 15 parts en poids, pour 100 parts en poids  
25 du copolymère (A).

De préférence, l'antioxydant (C) peut être choisi parmi ceux classiquement utilisés dans les matrices polymères, en particulier parmi les phénols encombrés ou semi-encombrés

stériquement, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes fonctionnels, les amines aromatiques, les amines aliphatiques encombrées stériquement, les phosphates organiques et les composés thio.

5

De tels antioxydants sont disponibles sur le marché auprès de la société BASF sous la dénomination commerciale Irganox® 1035 et Irganox® PS802.

10 Dans la présente invention, l'antioxydant (C) peut être un antioxydant ou un mélange de plusieurs antioxydants.

Dans le mélange-maître objet de la présente invention, l'antioxydant (C) représente de 0,02 à 50 parties en poids, 15 pour 100 parties en poids du copolymère (A). De façon plus préférée, l'antioxydant (C) représente de 0,1 à 10 parties en poids, pour 100 parties en poids du copolymère (A). De façon encore plus préférée, l'antioxydant (C) représente de 1 à 3 parties en poids, pour 100 parties en poids du copolymère 20 (A).

Comme indiqué précédemment, l'invention concerne également un procédé de préparation du mélange-maître selon l'invention.

25 Selon un premier mode de réalisation, ce procédé comprend les étapes consistant à :

- former un mélange liquide homogène entre le peroxyde organique (B) et l'antioxydant (C) ;
- mettre en contact ledit mélange liquide avec le 30 copolymère (A) ;
- récupérer le mélange-maître.

Le mélange liquide homogène du peroxyde organique (B) et de l'antioxydant (C) peut être réalisé de différentes manières

selon la nature des composés. Si le peroxyde organique (B) est sous forme liquide, le mélange peut être obtenu en ajoutant l'antioxydant (C), lui-même sous forme liquide ou solide, dans le peroxyde organique (B) et en mélangeant à l'aide d'une agitation magnétique ou mécanique. Si le peroxyde organique (B) est sous forme solide, le mélange liquide homogène peut être obtenu en chauffant préalablement le peroxyde organique (B) au-delà de sa température de fusion, pour ensuite ajouter l'antioxydant (C) et procéder au mélange. Le chauffage peut être réalisé par exemple à l'aide d'un bain-marie.

Pour obtenir la dissolution complète de l'antioxydant (C) dans le peroxyde organique (B), et ainsi un mélange liquide homogène, une étape supplémentaire consistant à chauffer, par exemple à l'aide d'un bain-marie, le mélange peut être mise en œuvre. La température du chauffage peut être comprise entre 30 °C et 80 °C, de préférence entre 40 °C et 70 °C.

La nature et les quantités relatives du peroxyde organique (B) et de l'antioxydant (C) sont choisies de manière à ce que leur mélange liquide soit homogène, c'est-à-dire qu'ils sont totalement miscibles ensemble à l'œil nu.

Alternativement, le mélange liquide homogène entre le peroxyde organique (B) et l'antioxydant (C) peut être obtenu en mettant en solution le peroxyde organique (B) et l'antioxydant (C), ces deux composés pouvant être sous forme liquide ou solide, dans un solvant approprié. Le solvant peut de préférence être éliminé lors d'une étape ultérieure de préparation du mélange-maître, de préférence par évaporation. Le choix du solvant peut être réalisé par l'homme du métier en fonction de la solubilité des différents composants et en fonction de la température d'ébullition du solvant. Dans ce

mode de réalisation, le peroxyde organique (B) et l'antioxydant (C) sont de préférence choisis parmi les composés peu volatils, de manière à ce qu'ils ne soient pas éliminés en même temps que le solvant.

5

Le mélange liquide obtenu est mis en contact avec le copolymère (A). Le copolymère (A) est de préférence sous forme de granulés. La mise en contact est réalisée de manière à ce que le mélange liquide soit absorbé par le copolymère  
10 (A). L'absorption du mélange liquide par le copolymère (A) peut être complète ou non.

La mise en contact du mélange liquide avec le copolymère (A) peut se faire par trempe, accompagnée ou non d'un brassage.

15

La mise en contact du mélange liquide avec le copolymère (A) peut être réalisée à température ambiante (environ 25°C) ou avec un chauffage. L'utilisation d'un chauffage est  
20 avantageuse si, en particulier, le mélange liquide n'est homogène qu'à une température supérieure à la température ambiante. L'étape de mise en contact peut donc être réalisée à une température comprise entre 40 °C et 80 °C, de préférence entre 50 °C et 70 °C.

25 Selon un mode de réalisation avantageux, le copolymère (A) et le mélange liquide sont introduits dans un mélangeur. Un brassage mécanique est réalisé, de façon à ce que le copolymère (A) soit imprégné du mélange liquide. Puis le brassage mécanique est interrompu et la trempe est poursuivie  
30 jusqu'à ce que le mélange liquide ait été totalement absorbé par le copolymère (A).

La durée de l'étape de mise en contact peut être adaptée par l'homme du métier en fonction de la vitesse à laquelle le

mélange liquide est absorbé par le copolymère (A). Cette étape peut par exemple durer entre 5 minutes et 12 heures.

Il est éventuellement possible de mettre en contact le  
5 copolymère (A) avec des composants autres que le peroxyde (B)  
et d'antioxydant (C). Ces autres composants, qui ont été  
décrits ci-avant, peuvent être ajoutés au mélange liquide  
homogène, avant ou après sa formation, ou être mis en contact  
10 avec le copolymère (A), de façon indépendante, avant, pendant  
ou après l'étape de mise en contact avec le mélange liquide.

A l'issue de cette étape de mise en contact du mélange  
liquide avec le copolymère (A), on récupère le copolymère (A)  
imprégné du peroxyde (B) et de l'antioxydant (C). Les  
15 proportions relatives de copolymère (A), de peroxyde  
organique (B), d'antioxydant (C), et éventuellement d'autres  
composants, sont choisies de façon à ce que le peroxyde  
organique (B) représente de 0,2 à 100 parties en poids, pour  
100 parties en poids du copolymère (A), et l'antioxydant (C)  
20 représente de 0,02 à 50 parties en poids, pour 100 parties en  
poids du copolymère (A). En particulier, ces proportions  
peuvent être adaptées selon que l'absorption du mélange  
liquide par le copolymère (A) est complète ou non.

25 Selon un deuxième mode de réalisation, le procédé de  
préparation du mélange-maître comprend les étapes consistant  
à :

- procéder à l'extrusion du copolymère (A) avec  
l'antioxydant (C) pour obtenir un extrudat ;
- 30 - mettre en contact le peroxyde organique (B) avec ledit  
extrudat une fois que celui-ci est à une température  
suffisamment basse pour ne pas déclencher la décomposition  
thermique du peroxyde ;
- récupérer le mélange-maître.

L'extrusion du copolymère (A) avec l'antioxydant (C) peut être réalisée selon les techniques connues de l'homme du métier, par exemple à l'aide d'une extrudeuse mono-vis ou bi-  
5 vis. L'antioxydant (C) peut se présenter sous forme liquide ou sous forme solide. La température de l'extrusion est adaptée, comme cela est connu de l'homme du métier, à la température de fusion du copolymère (A). L'extrudat est de préférence récupéré sous forme de granulés.

10

Ledit extrudat est ensuite mis en contact avec le peroxyde organique (B) une fois que celui-ci est à une température suffisamment basse pour ne pas déclencher la décomposition thermique du peroxyde. L'extrudat peut être refroidi  
15 activement, ou bien il peut être laissé refroidir librement. La mise en contact avec le peroxyde organique (B) peut être effectuée tel que cela a été décrit ci-avant pour le premier mode de réalisation du procédé de préparation du mélange-maître. En particulier, si le peroxyde organique (B) n'est  
20 pas liquide à température ambiante, celui-ci peut être chauffé.

Selon un troisième mode de réalisation, le procédé de préparation du mélange-maître comprend les étapes consistant  
25 à :

- procéder à l'extrusion du copolymère (A) avec l'antioxydant (C) pour obtenir un extrudat ;
- procéder à l'extrusion du peroxyde organique (B) avec ledit extrudat à une température suffisamment élevée pour  
30 permettant l'extrusion du copolymère, mais suffisamment basse pour ne pas déclencher la décomposition thermique du peroxyde ;
- récupérer le mélange-maître.

L'extrusion du copolymère (A) avec l'antioxydant (C) peut être effectuée tel que cela a été décrit ci-avant pour le deuxième mode de réalisation du procédé de préparation du mélange-maître.

5

L'extrudat est ensuite extrudé une seconde fois avec le peroxyde organique (B). La température de l'extrusion est adaptée, comme cela est connu de l'homme du métier, à la température de fusion du copolymère (A), de manière à  
10 permettre l'extrusion. Toutefois, la température de cette seconde extrusion est ajustée de manière à ce que la température soit suffisamment basse pour ne pas déclencher la décomposition thermique du peroxyde. L'ajustement de la température d'extrusion fait partie du savoir-faire de  
15 l'homme du métier.

Quel que soit le mode de réalisation de son procédé de préparation, le mélange-maître ainsi obtenu est stable dans le temps. Avantageusement, les teneurs en peroxyde organique  
20 (B) et en antioxydant (C) ne varient pas de façon significative après un stockage dans des conditions habituelles de 12 mois à température ambiante, c'est-à-dire inférieure à 30 °C. Ces mélanges-maîtres peuvent être transportés en sacs ou en fûts du centre de production au  
25 centre de transformation.

Ce mélange-maître peut avantageusement être utilisé pour fabriquer des couches isolantes sur des câbles électriques. Le câble électrique peut être en particulier un câble moyenne  
30 tension (1-35 kV) ou un câble haute tension (36-132 kV).

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une couche isolante sur des câbles électriques comprenant les étapes consistant à :

- diluer le mélange-maître décrit précédemment dans une matrice de polymère réticulable pour obtenir une composition polymérique ;
- procéder à l'extrusion de ladite composition polymérique sur un câble électrique ;
- provoquer la réticulation de la composition polymérique extrudée.

L'étape de dilution peut être réalisée au moyen de tout dispositif classiquement utilisé dans l'industrie de la plasturgie, en particulier à l'aide de mélangeurs internes, ou de mélangeurs ou broyeurs à cylindres (bi- ou tricylindriques). L'étape de dilution peut également consister en l'introduction des composés dans la trémie d'une extrudeuse à l'aide de doseurs gravimétriques par exemple. Il est aussi possible d'effectuer cette dilution à l'aide d'une extrudeuse latérale.

La matrice de polymère réticulable est constituée de préférence de polyéthylène, de façon plus préférée de polyéthylène basse densité (ou LDPE pour « Low Density PolyEthylene »). Elle se présente de préférence sous la forme de granulés.

Selon un premier mode de réalisation, le mélange-maître et la matrice de polymère réticulable sont introduits dans la trémie d'alimentation de l'extrudeuse, sans ajout d'autre composant. Le taux de dilution en poids du mélange-maître dans la matrice de polymère réticulable (mélange-maître/matrice de polymère réticulable) peut être compris entre 0,1/99,9 et 60/40, de préférence entre 5/95 et 30/70, et de façon encore plus préférée entre 10/90 et 20/80. Ce taux peut varier en fonction de la composition du mélange-maître.

Selon un second mode de réalisation, le mélange-maître et la matrice de polymère réticulable sont introduits dans la trémie d'alimentation de l'extrudeuse, avec en outre une  
5 quantité additionnelle de copolymère (A).

Quel que soit le mode de réalisation mis en œuvre, cette étape de dilution permet d'obtenir une composition polymérique.

10

Avantageusement, on obtient ainsi une composition polymérique comprenant le polymère réticulable, le copolymère (A), le peroxyde organique (B) et l'antioxydant (C). D'autres composants peuvent éventuellement être présents, comme par  
15 exemple des stabilisants, des adjuvants techniques, des retardateurs de vulcanisation prématurée, des accélérateurs de réticulation, des agents ignifugeants, des pièges à acides ou des charges. Ces éventuels composants peuvent provenir du mélange-maître ou être ajoutés lors de la dilution du  
20 mélange-maître dans la matrice de polymère réticulable.

De préférence, le copolymère (A) représente de 0,2% à 50% en poids, de façon plus préférée de 5% à 20% en poids, et de façon encore plus préférée de 10 à 15% en poids, de la  
25 composition polymérique.

En outre, le peroxyde organique (B) représente de façon préférée de 0,1 à 100 parties en poids, et de façon plus préférée de 0,5 à 2 parties en poids, pour 100 parties du  
30 poids total du polymère réticulable et du copolymère (A).

Par ailleurs, l'antioxydant (C) représente de façon préférée de 0,01 à 1 partie en poids, et de façon plus préférée de 0,2

à 0,3 partie en poids, pour 100 parties du poids total du polymère réticulable et du copolymère (A).

La composition polymérique obtenue est mise en forme par  
5 extrusion de manière à former une couche autour d'un câble  
électrique. L'extrusion peut être simple ou consister en une  
co-extrusion avec d'autres compositions polymériques.  
L'extrusion peut être faite directement sur le matériau  
conducteur formant le câble électrique. D'autres couches  
10 peuvent classiquement être disposées entre le matériau  
conducteur et la couche isolante, par exemple une couche  
semi-conductrice interne.

La composition polymérique extrudée est ensuite soumise à une  
15 étape de réticulation. Le peroxyde organique (B) présent dans  
la composition polymérique permet la réticulation du polymère  
réticulable. L'étape de réticulation peut varier selon la  
nature des matériaux utilisés et la dimension du câble  
électrique. De préférence, cette étape consiste à soumettre  
20 la composition polymérique extrudée à une température élevée,  
comprise de façon préférée entre 100 °C et 450 °C, de façon  
plus préférée entre 110 °C et 400 °C.

La couche isolante obtenue sur le câble électrique a une  
25 épaisseur avantageusement comprise entre 1 millimètre et  
5 centimètres. Pour un câble électrique moyenne tension (1-  
35 kV), l'épaisseur de la couche isolant peut être d'environ  
5 millimètres. Pour un câble électrique haute tension (36-  
132 kV), l'épaisseur de la couche isolant peut être de  
30 plusieurs centimètres.

La composition polymérique réticulée constitue une couche  
isolante sur le câble électrique. L'utilisation du mélange-  
maître selon l'invention permet de fabriquer facilement cette

couche isolante, sans utiliser plusieurs dispositifs d'extrusion ou d'appareillages spécifiques comme une unité d'injection directe de peroxydes.

- 5 En outre, il a été constaté que la densité de réticulation obtenue avec le mélange-maître selon la présente invention est comparable à celle obtenue avec un mélange-maître ne contenant pas d'antioxydant (C). La présence de l'antioxydant (C) dans le mélange-maître n'altère donc pas la densité de
- 10 réticulation de la couche isolante.

L'invention sera mieux comprise à la lumière des exemples non limitatifs et purement illustratifs suivants.

15 **EXEMPLE**

Matières premières utilisées

<b>Matières premières</b>		<b>Nom commercial</b>	<b>Réf.</b>	<b>Fournisseur</b>
Copolymère (A)	Copolymère statistique d'éthylène et d'acrylate de butyle	LOTRYL®	17BA04	Arkema
Peroxyde organique (B)	Peroxyde de <i>tert</i> -butylcumyle	Luperox®	801	Arkema
	2,5-diméthyl-2,5-di-( <i>tert</i> -butylperoxy) hexane	Luperox®	101	Arkema
Antioxydant (C)		Irganox®	1035	BASF
		Irganox®	PS802	
Matrice de polyéthylène	LDPE		BPD 2000	INEOS

Tableau 1

Préparation de deux mélanges-maîtres :

			<b>Quantités théoriques</b>
Mélange- maître <b>1</b>	Copolymère (A)	LOTRYL® 17BA04	Qsp 100%
	Peroxyde organique (B)	Luperox® 801	11,50%
	Antioxydant (C)	Irganox® 1035	1,08%
		Irganox® PS802	1,08%
Mélange- maître <b>2</b>	Copolymère (A)	LOTRYL® 17BA04	Qsp 100%
	Peroxyde organique (B)	Luperox® 101	11,50%
	Antioxydant (C)	Irganox® 1035	1,08%
		Irganox® PS802	1,08%

Tableau 2

Les deux mélanges-maîtres ont été préparés selon le même  
5 protocole décrit ci-dessous.

On a introduit dans un flacon le peroxyde (B), puis  
l'antioxydant (C). Le flacon a été placé dans un bain-marie à  
une température de 57 °C et le mélange peroxyde et  
10 antioxydant a été agité avec un barreau aimanté pour obtenir  
un mélange liquide homogène.

Le copolymère (A) sous forme de granulés a été introduit dans  
un flacon en verre Schott® de 250 ml.

15

Le mélange liquide homogène de peroxyde et d'antioxydant a  
été réchauffé au bain-marie à 60 °C, puis la quantité désirée

a été prélevée et introduite dans le flacon en verre contenant le copolymère (A).

Le flacon a été placé dans un appareillage permettant une  
5 agitation continue et la température a été maintenue à 60 °C  
jusqu'à ce que le mélange liquide homogène de peroxyde et  
d'antioxydant ait été totalement absorbé par le copolymère  
(A).

10 Pour le mélange-maître 1, le mélange liquide a été absorbé en  
3 heures. Pour le mélange-maître 2, le mélange liquide a été  
absorbé en 6 heures.

On a noté que les granulés de copolymère (A), à la base  
15 translucides, sont devenus blancs opaques après adsorption.

#### Test de vieillissement accéléré des mélanges-maîtres

Environ 20 g de mélange-maître ont été pesés dans des flacons  
en verre Schott® de 100 ml. Ils ont été soumis à un  
20 vieillissement de 7 jours en étuve à 50 °C.

Après 7 jours, des mesures en HPLC ou GC ont permis de  
déterminer l'évolution de la teneur en peroxyde et en  
antioxydants dans les 2 mélanges-maîtres étudiés.

		<b>Quantité initiales</b>	<b>Quantités après vieillissement</b>
Mélange- maître <b>1</b>	Luperox® 801	12,41%	12,52%
	Irganox® 1035	0,97%	0,87%
	Irganox® PS802	1,06%	1,02%
Mélange- maître <b>2</b>	Luperox® 101	11,51%	11,47%
	Irganox® 1035	0,95%	0,91%
	Irganox® PS802	0,87%	0,90%

Tableau 3

La différence entre les valeurs mesurées et théoriques s'explique par la technique de mesure quantitative utilisée.

Sur le plan seulement de l'évolution des teneurs obtenues, on a constaté que la variation avant et après vieillissement n'est pas significativement différente.

10

Les 2 mélanges-maîtres préparés sont donc stables dans le temps.

#### Réalisation d'une composition polymérique réticulée

15

Pour réaliser 55 g de la composition polymérique, on a introduit 47,5 g de LPDE dans un mélangeur interne de type N50 équipé de rotors à cames (Brabender) chauffé à 120 °C.

20 7,5 g de mélange-maître 1 ou 2 ont été ajoutés dans le mélangeur, et le mélange a été poursuivi pendant 2 minutes à 50 tours/minutes.

Le mélange a été ensuite récupéré du mélangeur. A partir du dosage des matières premières jusqu'à la récupération du mélange, l'opération dure environ 6 minutes.

- 5 Le mélange résultant a été passé dans une calandreuse GUMIX® à une température de 120 °C à travers un entrefer de 1,5 mm. On a obtenu une plaque d'aspect homogène qui a été utilisée pour le test suivant :

10 Test de densité de réticulation

L'évolution du couple visco-élastique d'un mélange réticulable a été mesurée au cours du temps au moyen du RPA (*Rubber Process Analyzer*) 2000 d'Alpha Technologies.

Les valeurs obtenues correspondent à une moyenne sur trois essais.

Mélange-maître <b>1</b>	Valeur moyenne		
	MH-ML (dNm)	T90 (m:s)	Ts2 (m:s)
	24,09	07:46	00:59
	Ecart type		
	MH-ML (dNm)	T90 (m:s)	Ts2 (m:s)
	0,54	00:01	00:01
Mélange-maître <b>2</b>	Valeur moyenne		
	MH-ML (dNm)	T90 (m:s)	Ts2 (m:s)
	24,59	08:30	01:01
	Ecart type		
	MH-ML (dNm)	T90 (m:s)	Ts2 (m:s)
	0,05	00:01	00:01

Tableau 4

- 20 Les valeurs de MH-ML (dNm) sont directement corrélables à la densité de réticulation. Les valeurs obtenues pour les compositions polymériques réticulées de LDPE préparées avec

les mélanges-maîtres 1 et 2 montrent que ces compositions ont une densité de réticulation correcte.

Les valeurs de T90 représentent le temps nécessaire pour  
5 atteindre 90% de la densité de réticulation maximale. Les  
valeurs de Ts2 représentent le temps de pré-réticulation, ou  
grillage, du mélange étudié. Les valeurs de T90 et Ts02  
obtenues à 180 °C pour les compositions polymériques  
réticulées de LDPE préparées avec les mélanges-maîtres 1 et 2  
10 sont conformes aux attentes.

**REVENDICATIONS**

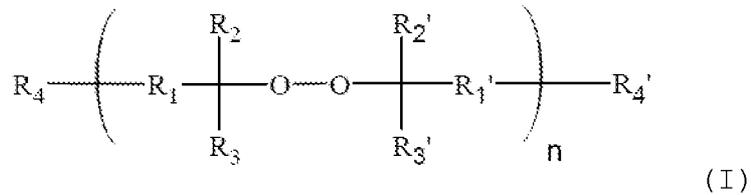
1. Mélange-maître consistant essentiellement en :
- un copolymère (A) d'éthylène et d'au moins un
- 5 comonomère éthylénique ayant au moins un groupe polaire,
- un peroxyde organique (B), et
  - un antioxydant (C),
- le poids total du copolymère (A), du peroxyde (B) et de
- 10 l'antioxydant (C) représentant au moins 90% du poids du mélange maître ;
- le peroxyde organique (B) représentant de 0,2 à 100 parties en poids, pour 100 parties en poids du copolymère (A), et l'antioxydant (C) représentant de 0,02 à 50 parties en poids, pour 100 parties en poids du copolymère (A).
- 15
2. Mélange-maître selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste uniquement en le copolymère (A), le peroxyde (B) et l'antioxydant (C).
- 20
3. Mélange-maître selon l'une ou l'autre des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le comonomère éthylénique ayant au moins un groupe polaire est choisi dans le groupe constitué par :
- les esters de vinyles, tels que l'acétate de vinyle
- 25 et le pivalate de vinyle ;
- les acrylates et les méthacrylates d'alkyle et d'hydroxy-alkyles, tels que l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le
- 30 méthacrylate de butyle, l'acrylate d'hydroxy-éthyle et le méthacrylate d'hydroxy-éthyle ;
- les acides carboxyliques insaturés, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique et l'acide fumarique ;

- les dérivés d'acides acryliques ou les dérivés d'acides méthacryliques, tels que l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'amide acrylique et l'amide méthacrylique ; et
- 5        - les éthers vinyliques, tels que l'éther de vinyle et de méthyle et l'éther de vinyle et de phényle.

4. Mélange-maître selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le comonomère éthylénique ayant au moins un groupe polaire est choisi dans le groupe constitué par l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle.

15

5. Mélange-maître selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le peroxyde organique (B) a la formule (I) suivante :



20 dans laquelle :

- n est un entier égal à 1, 2, 3 ou 4 ;
- R<sub>1</sub> et R<sub>1</sub>' sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'oxygène, un radical hydrocarboné bivalent en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou partiellement insaturé, et de préférence une chaîne alkylène linéaire en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> non substituée,
- R<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>', R<sub>3</sub> et R<sub>3</sub>' sont chacun, indépendamment les uns des autres, un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou partiellement insaturé, et de préférence un groupe alkyle linéaire en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> non substitué,

30

-  $R_4$  et  $R_4'$  sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en  $C_1$  à  $C_5$ , linéaire ou ramifié, saturé ou partiellement insaturé, et de préférence un groupe alkyle linéaire en  $C_1$  à  $C_5$  non substitué.

6. Mélange-maître selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le peroxyde organique (B) représente de 2 à 50 parties en poids, et de façon préférée de 9 à 15 parties en poids, pour 100 parties en poids du copolymère (A).

7. Mélange-maître selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'antioxydant (C) représente de 0,1 à 10 parties en poids, et de façon préférée de 1 à 3 parties en poids, pour 100 parties en poids du copolymère (A).

8. Procédé de préparation du mélange-maître selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant les étapes consistant à :

- former un mélange liquide homogène entre le peroxyde organique (B) et l'antioxydant (C) ;
- mettre en contact ledit mélange liquide avec le copolymère (A) ;
- récupérer le mélange-maître.

9. Procédé de préparation du mélange-maître selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant les étapes consistant à :

- procéder à l'extrusion du copolymère (A) avec l'antioxydant (C) pour obtenir un extrudat ;
- mettre en contact le peroxyde organique (B) avec ledit extrudat une fois que celui-ci est à une température

suffisamment basse pour ne pas déclencher la décomposition thermique du peroxyde ;

- récupérer le mélange-maître.

5 10. Procédé de préparation du mélange-maître selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant les étapes consistant à :

- procéder à l'extrusion du copolymère (A) avec l'antioxydant (C) pour obtenir un extrudat ;

10 - procéder à l'extrusion du peroxyde organique (B) avec ledit extrudat à une température suffisamment élevée pour permettant l'extrusion du copolymère, mais suffisamment basse pour ne pas déclencher la décomposition thermique du peroxyde;

15 - récupérer le mélange-maître.

11. Utilisation du mélange-maître selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la fabrication de couches isolantes sur des câbles électriques.

20

12. Utilisation du mélange-maître selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour limiter ou empêcher le phénomène d'arborescence d'eau de câbles électriques.

25 13. Procédé de fabrication d'une couche isolante sur des câbles électriques comprenant les étapes consistant à :

- diluer le mélange-maître selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans une matrice de polymère réticulable pour obtenir une composition polymérique ;

30 - procéder à l'extrusion de ladite composition polymérique sur un câble électrique ;

- provoquer la réticulation de la composition polymérique extrudée.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2012/052389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C08L23/08 C08K5/00 H01B3/00  
ADD.  
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)  
C08L C08K H01B

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 practicable, 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	US 5 719 218 A (SARMA HARIDOSS [CA]) 17 February 1998 (1998-02-17)	1,3-7, 11-13
Y	the whole document examples 2-7	1-13
X	US 5 256 482 A (YAMANOUCHI SHOSUKE [JP] ET AL) 26 October 1993 (1993-10-26)	1,3-7, 11-13
Y	the whole document columns 1-3; table 1	1-13
X	JP 11 255972 A (FUJIKURA LTD) 21 September 1999 (1999-09-21)	1,3-7, 11-13
Y	abstract	1-13
X	JP 2 069543 A (FUJIKURA LTD) 8 March 1990 (1990-03-08)	1,3-7, 11-13
Y	abstract	1-13
	----- -/--	

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 application or patent 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  17 December 2012	Date of mailing of the international search report  03/01/2013
---	--

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  Droghetti, Anna
--	---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/052389

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 3 277641 A (SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE CO) 9 December 1991 (1991-12-09) abstract -----	1,3-7, 11-13 1-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2012/052389
---

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5719218	A	17-02-1998	NONE	
US 5256482	A	26-10-1993	NONE	
JP 11255972	A	21-09-1999	NONE	
JP 2069543	A	08-03-1990	JP 2069543 A	08-03-1990
			JP 2838278 B2	16-12-1998
JP 3277641	A	09-12-1991	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052389

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L23/08 C08K5/00 H01B3/00 ADD.				
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) C08L C08K H01B				
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	US 5 719 218 A (SARMA HARIDOSS [CA]) 17 février 1998 (1998-02-17)	1,3-7, 11-13		
Y	le document en entier exemples 2-7	1-13		
-----				
X	US 5 256 482 A (YAMANOUCHI SHOSUKE [JP] ET AL) 26 octobre 1993 (1993-10-26)	1,3-7, 11-13		
Y	le document en entier colonnes 1-3; tableau 1	1-13		
-----				
X	JP 11 255972 A (FUJIKURA LTD) 21 septembre 1999 (1999-09-21)	1,3-7, 11-13		
Y	abrégé	1-13		
-----				
X	JP 2 069543 A (FUJIKURA LTD) 8 mars 1990 (1990-03-08)	1,3-7, 11-13		
Y	abrégé	1-13		
-----				
	-/--			
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> 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  17 décembre 2012	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  03/01/2013			
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  Droghetti, Anna			

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 3 277641 A (SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE	1,3-7,
Y	C0) 9 décembre 1991 (1991-12-09) abrégé -----	11-13 1-13

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052389

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5719218	A	17-02-1998	AUCUN	
US 5256482	A	26-10-1993	AUCUN	
JP 11255972	A	21-09-1999	AUCUN	
JP 2069543	A	08-03-1990	JP 2069543 A	08-03-1990
			JP 2838278 B2	16-12-1998
JP 3277641	A	09-12-1991	AUCUN	