

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 897 357**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **06 50500**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 08 K 3/22 (2006.01), C 08 L 33/02, 33/24, 29/04,  
H 01 B 7/295

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13.02.06.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 17.08.07 Bulletin 07/33.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : NEXANS Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : PINTO OLIVIER et MARTY JEAN  
MICHEL.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : FERAY LENNE CONSEIL.

⑤4 COMPOSITION A HAUTE RESISTANCE A LA PROPAGATION DU FEU POUR CABLE OU CONDUCTEUR  
ÉLECTRIQUE.

⑤7 L'invention a pour objet une composition à haute ré-  
sistance à la propagation du feu comprenant un polymère  
de base, une charge ignifugeante apte à libérer de l'eau lors  
de sa décomposition thermique et, en outre, un polymère  
super absorbant distinct dudit polymère de base.

FR 2 897 357 - A1



### **Composition à haute résistance à la propagation du feu**

La présente invention concerne une composition à haute résistance à la propagation du feu, ainsi qu'un conducteur électrique revêtu d'une telle composition.

- 5 Elle s'applique typiquement à la fabrication des câbles électriques, optiques, de transport d'énergie et/ou de transmissions d'informations devant pouvoir résister un certain temps aux fortes chaleurs d'un incendie.

Le document EP-A-1 283 237 propose une composition ignifugeante comprenant un polymère de base, un hydroxyde métallique et un carbonate  
10 d'un métal du Groupe IA du tableau périodique des éléments revêtu d'un sel métallique. Ladite composition est également utilisée comme gaine de câbles électriques ou optiques. Cependant, la tenue au feu de ce type de composition est limitée et ne permet pas de garantir une protection suffisante desdits câbles contre la dégradation thermique.

- 15 L'invention vise à résoudre les problèmes de l'art antérieur en proposant une composition, susceptible d'être utilisée en tant que gaine de protection de câbles, ayant des propriétés de tenue au feu améliorées.

A cet effet, l'invention a pour objet une composition à haute résistance à la propagation du feu comprenant un polymère de base, une  
20 charge ignifugeante apte à libérer de l'eau lors de sa décomposition thermique et, en outre, un polymère super absorbant distinct dudit polymère de base.

Grâce à l'invention, la dégradation de la composition due aux fortes chaleurs d'un incendie est limitée de façon significative par l'absorption par le  
25 polymère super absorbant de l'eau ainsi libérée in situ par la charge ignifugeante.

Dans un mode de réalisation avantageux, la charge ignifugeante est un hydroxyde métallique, de préférence choisi parmi les hydroxydes d'aluminium, de magnésium ou de calcium.

Dans un exemple de réalisation, la concentration de la charge ignifugeante est supérieure à 40% en poids de la composition afin de garantir une composition ayant une protection au feu efficace.

Selon une caractéristique, le polymère super absorbant est choisi parmi les polyacrylates, les polyacrylamides, les polymères de l'alcool vinylique, leurs copolymères ou leurs mélanges.

10 Dans un exemple particulier, la concentration du polymère super absorbant est inférieure à 20% en poids de la composition afin de ne pas limiter les propriétés mécaniques de la composition, notamment d'obtenir une composition avec une contrainte et un allongement à la rupture suffisants.

15 Par ailleurs, le polymère de base est choisi parmi les polymères et copolymères d'éthylène ou de polypropylène, les polyamides, les polyester, les polyuréthanes, les polychlorures de vinyle ou leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition est extrudable.

20 L'invention concerne également un conducteur électrique revêtu d'au moins une couche de protection, ladite couche étant obtenue à partir de la composition selon l'invention.

L'avantage d'une telle protection est de garantir une isolation de haute performance du conducteur lors de fortes chaleurs d'un incendie.

25 L'invention sera mieux comprise grâce à la description qui suit illustrant divers modes de réalisation.

Tout d'abord, les polymères super absorbants sont de nature très hydrophile et ont la faculté de pouvoir absorber et stocker, généralement sous forme de gel, une quantité d'eau pouvant atteindre jusqu'à plusieurs fois leur propre poids. Cette absorption s'accompagne généralement d'un  
5 gonflement assez important dudit polymère.

Les polymères super absorbants sont principalement utilisés dans les produits d'hygiène féminine et produits pour incontinence telles que les couches pour bébés.

Ce type de polymères est également utilisé en tant qu'agent bloquant  
10 la pénétration de l'eau au sein de structures telles que des câbles d'énergie ou de télécommunication et se présentent alors sous la forme de filins ou de rubans permettant de garantir une bonne étanchéité au sein de ces câbles.

Ceci étant, l'objet de la présente invention n'est pas lié au problème d'étanchéité mais uniquement à l'obtention d'une composition, comprenant  
15 en outre un polymère super absorbant et une charge ignifugeante spécifique, ayant une résistance au feu améliorée.

Les charges ignifugeantes libérant de l'eau lors de leur décomposition thermique sont de préférence des hydroxydes métalliques tels que des hydroxydes de magnésium, d'aluminium ou de calcium.

20 Ces hydroxydes métalliques, sous l'action de températures élevées, de l'ordre de 170 à 300°C, se décomposent en oxydes métalliques et libèrent une ou des molécules d'eau.

Lorsqu'une composition à base d'un polymère contenant lesdits hydroxydes est soumise à combustion, l'eau ainsi dégagée permet de diluer  
25 la phase gazeuse de la flamme, et de refroidir ladite flamme.

L'incorporation, dans une même composition comprenant un polymère de base, d'au moins un hydroxyde métallique d'une part, et d'au

moins un polymère super absorbant d'autre part, permet d'obtenir, de façon surprenante, une composition ayant d'excellentes propriétés ignifugeantes.

Ainsi, le polymère super absorbant absorbe l'eau libérée in-situ par l'hydroxyde métallique et la piège au sein de ladite composition en  
5 combustion.

Le gel super absorbant ainsi formé in situ réduit de façon efficace l'inflammabilité de la composition.

L'application principale mais non limitative de l'invention se trouve dans le domaine de la protection des conducteurs électriques revêtus d'au  
10 moins une couche de protection obtenue à partir de la composition selon l'invention.

Afin de montrer les avantages obtenus avec les compositions selon l'invention, sept compositions, dont quatre selon l'art antérieur et trois selon l'invention, sont préparées et leurs propriétés respectives d'ignifugation sont  
15 comparées à l'aide d'une analyse par cône-calorimètre.

Les compositions sont préparées en mélangeant successivement le polymère de base, l'hydroxyde métallique et le polymère super absorbant dans un mélangeur à 30 tr/min à une température de 130 °C.

Le polymère de base est identique à toutes les compositions des  
20 échantillons et il s'agit d'un polyéthylène co-(acétate de vinyle) (EVA) commercialisé par la société ExxonMobil sous l'appellation Escorene UL328.

Les différents hydroxydes métalliques utilisés dans les compositions des échantillons sont l'hydroxyde d'aluminium commercialisé par la société Martinswerke sous l'appellation Martinal OL104WE et l'hydroxyde de  
25 magnésium commercialisé par la société Albemarle sous l'appellation Magnifin H10.

Enfin, les deux polymères super absorbants utilisés dans les compositions des échantillons sont un sel de polyacide acrylique réticulé

(SAP1) commercialisé par la société Emerging Technology Inc. sous l'appellation Liquiblock 2G20 et un polymère acrylique anionique (SAP2) fourni par la société Ciba Specialty Chemicals sous la référence DPNT04-0091.

- 5 Le tableau 1 donne les compositions des échantillons des différents mélanges étudiés dans le cadre de l'invention. Les valeurs données sont fonction du pourcentage en poids de la composition.

Référence Echantillon	Polymère EVA	Hydroxyde d'aluminium	Hydroxyde de magnésium	SAP1	SAP2
A	100				
B	50	50			
C	50		50		
D	90				10
E	45	50		5	
F	45	50			5
G	45		50		5

Tableau 1

- 10 Des analyses par cône-calorimètre sont réalisées afin d'évaluer précisément et de comparer le comportement au feu des différents échantillons.

15 Ce type d'analyse, consistant à brûler des échantillons à l'air ambiant tout en les soumettant à un rayonnement énergétique externe de puissance inférieure à 100 kW/m<sup>2</sup> et imposé par un chauffage radiant contrôlé en température, permet d'obtenir les éléments quantitatifs suivants concernant les échantillons testés :

- le pic de chaleur dégagée exprimé en kW/m<sup>2</sup>,

- le taux de chaleur dégagée exprimé en MJ/m<sup>2</sup>,
- la quantité de fumées dégagées, grandeur adimensionnelle, et
- l'Indice de Performance au Feu (IPF), obtenu par le rapport du temps à l'inflammation sur le pic de chaleur dégagée.

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

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

10 Plus le pic de chaleur dégagée, le taux de chaleur dégagée ainsi que la quantité de fumées dégagées sont faibles numériquement, meilleures sont les propriétés ignifugeantes de la composition et inversement pour la valeur de l'IPF.

15 Le tableau 2 rassemble les données collectées par les analyses en cône-calorimètre avec les échantillons A à G.

Référence Echantillon	Pic de chaleur dégagée (kW/m <sup>2</sup> )	Taux de chaleur dégagée (MJ/m <sup>2</sup> )	Quantité de fumées dégagées	IPF
A	1447	107,8	1388	0,029
B	431	79,1	797	0,109
C	584	76,1	697	0,108
D	1248	101,9	1462	0,022
E	242	68,6	445	0,252
F	272	61,8	428	0,173
G	328	69,8	790	0,189

Tableau 2

Ainsi, au vu des résultats obtenus, l'ajout combiné d'un hydroxyde métallique et d'un polymère super absorbant dans une composition comprenant un polymère de base du type EVA, permet d'obtenir une composition ayant une résistance à la propagation du feu améliorée de façon  
5 significative.

Les données collectées sur les échantillons B selon l'art antérieur et les échantillons E et F selon l'invention portent sur des compositions d'EVA incorporant 50% d'hydroxyde d'aluminium.

La comparaison des résultats obtenus avec d'une part l'échantillon B  
10 et les échantillons E et F montre de façon significative que l'incorporation de 5% de SAP1 ou de SAP2 en substitution avec 5% d'EVA, permet d'améliorer significativement les propriétés de tenue au feu de la composition.

Plus particulièrement, les pics de chaleur dégagée des échantillons E et F sont réduits respectivement de 44% et 37% par rapport à l'échantillon  
15 B. Identiquement, les taux de chaleur dégagée sont réduits respectivement de 13% et 22% et les quantités de fumées dégagées de 44% et 46% par rapport à l'échantillon B. Les indices de performance au feu sont respectivement de 150 et 70% plus forts.

Les données collectées sur les échantillons C selon l'art antérieur et  
20 G selon l'invention portant sur des compositions d'EVA incorporant 50% d'hydroxyde de magnésium confirment les conclusions précédentes.

En effet, la substitution de 5% d'EVA par 5% de SAP dans l'échantillon G permet de réduire le pic de chaleur dégagée de 44% et le taux de chaleur dégagée de 8% par rapport à l'échantillon C. L'indice de  
25 performance au feu est augmenté de 75%.

Par ailleurs, on remarque que la seule incorporation de polymère super absorbant dans l'EVA n'apporte aucune amélioration notable des

propriétés de tenue au feu de la composition comme le démontrent les résultats obtenus avec les compositions A et D.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de mise en œuvre qui viennent d'être décrits et porte dans sa généralité sur toutes les compositions envisageables à partir des indications générales fournies dans l'exposé de l'invention.

Le polymère de base de la composition est un polymère de préférence synthétique, extrudable ou non, bien connu de l'homme du métier.

10 On peut également appliquer ladite composition aux isolants électriques ou aux gaines de câbles électriques ou optiques.

En outre, toutes les compositions selon l'invention peuvent contenir des agents classiques utilisés dans les compositions à haute résistance à la propagation du feu bien connus de l'homme du métier.

15 Enfin, les valeurs données, fonction du pourcentage en poids de la composition, ne sont pas à considérer au sens strict et peuvent varier dans des tolérances habituelles bien connues de l'homme du métier.

## **REVENDEICATIONS**

1. Composition à haute résistance à la propagation du feu comprenant :
  - un polymère de base, et
  - 5       - une charge ignifugeante apte à libérer de l'eau lors de sa décomposition thermique,caractérisée en ce la composition comprend en outre un polymère super absorbant distinct dudit polymère de base.
  
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la charge ignifugeante est un hydroxyde métallique.
  
- 15 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'hydroxyde métallique est choisi parmi les hydroxydes d'aluminium, de magnésium, de calcium ou leurs mélanges.
  
- 20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polymère super absorbant est choisi parmi les polyacrylates, les polyacrylamides, les polymères de l'alcool vinylique, leurs copolymères ou leurs mélanges.
  
- 25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polymère de base est choisi parmi les polymères et copolymères d'éthylène ou de polypropylène, les polyamides, les polyesters, les polyuréthanes, les polychlorures de vinyle ou leurs mélanges.
  
- 30 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la concentration de la charge ignifugeante est supérieure à 40% en poids de la composition.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la concentration du polymère super absorbant est inférieure à 20% en poids de la composition.
- 5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la composition est extrudable.
9. Conducteur électrique revêtu d'au moins une couche de protection, ladite couche étant obtenue à partir de la composition selon l'une
- 10 quelconque des revendications 1 à 8.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 675557  
FR 0650500

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,Y	EP 1 283 237 A (NEXANS) 12 février 2003 (2003-02-12) * alinéas [0001], [0003] - [0007], [0021] - [0024], [0030] - [0033], [0037], [0050], [0054]; revendications 1-7 *	1-9	C08K3/22 C08L33/02 C08L33/24 C08L29/04 H01B7/295
Y	US 6 173 100 B1 (NEWTON WAYNE M ET AL) 9 janvier 2001 (2001-01-09) * colonne 1, ligne 10-57; revendications 1,2 * * colonne 4, ligne 12-26 * * colonne 6, ligne 43 - colonne 8, ligne 5 * * exemple all; tableaux 1-3 *	1-9	
Y	US 2002/039869 A1 (ACHILLE FELIX) 4 avril 2002 (2002-04-04) * alinéas [0010], [0017] - [0025], [0030], [0033], [0046], [0049] - [0079]; revendications 1-9,21-25 *	1-9	
Y	"Waterproof cable packed with water absorption material - uses foamed plastics contg. water absorption particles as packing material" DERWENT, 14 juillet 1988 (1988-07-14), XP002190771 * abrégé *	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08K C08L H01B
Y	US 6 290 887 B1 (SHEU JIM J ET AL) 18 septembre 2001 (2001-09-18) * revendications 1-5; exemple all *	1-9	
A	EP 0 540 237 A (AMERICAN TELEPHONE AND TELEGRAPH COMPANY) 5 mai 1993 (1993-05-05) * page 1, ligne 37-40; revendications 1-10 * * page 4, ligne 34-40 *	1-9	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 août 2006		Dury, O	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0650500 FA 675557**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 29-08-2006

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1283237	A	12-02-2003	AT 296328 T 15-06-2005
			DE 60204266 D1 30-06-2005
			DE 60204266 T2 17-11-2005
			ES 2242835 T3 16-11-2005
			FR 2828492 A1 14-02-2003
			US 2003134941 A1 17-07-2003
-----			
US 6173100	B1	09-01-2001	AUCUN
-----			
US 2002039869	A1	04-04-2002	AUCUN
-----			
US 6290887	B1	18-09-2001	AUCUN
-----			
EP 0540237	A	05-05-1993	AU 647321 B2 17-03-1994
			AU 2739992 A 27-05-1993
			CA 2076294 A1 01-05-1993
			CN 1072422 A 26-05-1993
			JP 6287218 A 11-10-1994
			MX 9206152 A1 01-05-1993
			US 5163115 A 10-11-1992
-----			