

(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 2020/141280 A1

(43) Date de la publication internationale
09 juillet 2020 (09.07.2020)

(51) Classification internationale des brevets :

C08K 5/19 (2006.01) H01B 3/40 (2006.01)
C08K 5/5337 (2006.01) H02K 3/30 (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01) H02K 3/40 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/053305

(22) Date de dépôt international :

27 décembre 2019 (27.12.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1874421 31 décembre 2018 (31.12.2018) FR

(71) Déposants : **SUPERGRID INSTITUTE** [FR/FR] ; 23 Rue Cyprian, 69100 VILLEURBANNE (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)** [FR/FR] ; 3 RUE MICHEL ANGE, 75794 PARIS CEDEX 16 (FR). **UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1** [FR/FR] ; 43 BOULEVARD DU ONZE NOVEMBRE 1918, 69100 VILLEURBANNE (FR). **INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON** [FR/FR] ; 20 AVENUE ALBERT EINSTEIN, 69100 VILLEURBANNE (FR). **UNIVERSITE JEAN MONNET SAINT ETIENNE** [FR/FR] ; MAISON DE L'UNIVERSITE, 10 RUE TREFILERIE, 42100 SAINT ETIENNE (FR).

(72) Inventeurs : **LEFORT, Thibault** ; 40 rue Léon Blum, 69100 VILLEURBANNE (FR). **BACHELLERIE, Damien** ; 6b rue Sainte Anne de Baraban, 69003 LYON (FR). **PRUVOST, Sébastien** ; 207 rue Valentin Smith, 01600 TREVOUX (FR). **DUCHET, Jannick** ; 3803 rue de la Mairie, N°6 La Tour, 01600 SAINT EUPHEMIE (FR). **LIVI, Sébastien** ; 24 rue Billon, 69100 VILLEURBANNE (FR).

(74) Mandataire : **THIBAUT, Jean-Marc** et al. ; Cabinet Beau de Loménie, 51 Avenue Jean Jaurès, BP 7073, 69301 LYON CEDEX 07 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(54) Title: ELECTRICAL INSULATION MATERIAL AND MANUFACTURING PROCESS

(54) Titre : MATÉRIAU POUR L'ISOLATION ÉLECTRIQUE ET PROCÉDÉ DE FABRICATION

(57) Abstract: The invention concerns an electrically insulating composite material (1) comprising a polyepoxide matrix (2) of cycloaliphatic or diglycidyl ether type in an amount of less than 40% by mass, from 20 to 75% by mass of one or more micrometric and/or mesometric fillers (3), and from 0.1 to 20% by mass of at least one ionic liquid (4), the masses being expressed relative to the total mass of the electrically insulating composite material (1). The invention also relates to a process for manufacturing such electrically insulating composite material (1), and also to the use thereof for an electrically insulating support (9) in a metal-enclosed substation (5).

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau composite d'isolation électrique (1) comprenant une matrice (2) polyépoxyde de type cycloaliphatique ou de type diglycidyléther en une teneur inférieure à 40% en masse, de 20 à 75% en masse d'une ou plusieurs charges (3) micrométriques et/ou mésométriques, et de 0,1 à 20% en masse d'au moins un liquide ionique (4), les masses étant exprimées par rapport à la masse totale du matériau composite d'isolation électrique (1). L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel matériau composite d'isolation électrique (1), ainsi que son utilisation pour un support isolant électriquement (9) dans un poste sous enveloppe métallique (5).

WO 2020/141280 A1

Matériau pour l'isolation électrique et procédé de fabrication

[0001] La présente invention concerne un matériau composite d'isolation électrique, pouvant notamment être utilisé pour réaliser des supports isolants pour conducteurs électriques dans des appareillages électriques à haute tension, comme les postes sous enveloppe métallique, désignés couramment par l'acronyme PSEM, et soumis à une haute tension à courant continu.

[0002] L'intégration des énergies renouvelables au réseau électrique implique l'utilisation d'une technologie haute tension à courant continu (HVDC pour « High Voltage Direct Current »), afin de limiter les pertes sur de longues distances reliant les lieux de production (par exemple, les éoliennes offshore) aux lieux de consommation. Or, l'ensemble du réseau actuel fonctionne sous haute tension à courant alternatif (HVAC pour « High Voltage Alternating Current »). Ces deux technologies n'induisent pas les mêmes phénomènes. Le réseau et ses composants doivent donc être repensés et développés pour le HVDC.

[0003] Classiquement, un poste électrique sous enveloppe métallique est constitué d'un conducteur électrique haute tension maintenu au centre d'une enveloppe métallique à l'aide de supports isolants électriques, tels que des entretoises ou « spacers » en anglais. L'enveloppe externe est mise à la terre et l'isolation électrique de chaque phase par rapport à la masse est assurée par un milieu isolant à forte rigidité diélectrique, typiquement SF₆. Ces postes sont très compacts et peuvent être installés à l'intérieur ou à l'extérieur des bâtiments.

[0004] Afin d'être utilisé en tant qu'isolant électrique, le matériau des supports isolants doit avoir une faible porosité, une haute rigidité diélectrique, une faible permittivité diélectrique et un faible coefficient d'expansion thermique. De plus, lors de leur utilisation, les supports isolants électriques sont soumis à une contrainte électrique permanente pouvant provoquer l'apparition de points chauds localement. Il est donc important que le matériau des supports isolants ait également une conductivité thermique élevée, et ce tout au long de la durée de vie des supports. De plus, les phénomènes d'accumulation de charges électriques font partie des nouvelles problématiques imposées par le HVDC par

rapport au HVAC. En effet, l'application d'une tension continue provoque une accumulation de charges électriques en surface et en volume du support isolant, pouvant provoquer à terme l'apparition d'arcs électriques et donc une dégradation dangereuse des appareils. Ce phénomène est aggravé lorsqu'un gradient de température apparaît entre le conducteur et l'enveloppe métallique.

[0005] Généralement, les supports isolants électriques sont réalisés en un matériau composite, i.e. en un assemblage d'au moins deux composants non miscibles. Typiquement, les supports isolants sont composés d'une matrice organique dans laquelle sont dispersées une ou plusieurs charges. La matrice est un matériau isolant électrique, par exemple formé par la réticulation d'un système réactif de co-monomères, dont l'un peut éventuellement être un durcisseur. Les charges peuvent être de type organique ou inorganique, micrométrique ou nanométrique, et de différentes géométries, à facteurs de forme variables. D'autres additifs peuvent être inclus dans cette matrice, comme des diluants ou des plastifiants par exemple. De tels matériaux composites sont par exemple décrits dans les demandes de brevet WO 98/32138 et WO 2008/009560.

[0006] Afin de palier à l'accumulation de charges électriques en courant continu, il est nécessaire d'améliorer leur évacuation. Pour ce faire, différents axes de développement ont été envisagés.

[0007] Une première possibilité est de modifier la géométrie du support isolant électrique dans le but de contrôler certains phénomènes localisés. La composition du matériau constitutif du support isolant électrique est alors inchangée. Cependant, cette option consiste surtout à fortement augmenter les dimensions des supports isolants électriques, ce qui représente une empreinte au sol très grande. De plus, la tenue de telles pièces dans le temps est incertaine. De plus, cette possibilité est connue pour être de faible impact sur l'accumulation de charges. La géométrie des supports isolants joue principalement sur la résistance au claquage.

[0008] Une deuxième possibilité est de réaliser un traitement de surface sur le support isolant électrique. Dans ce cas, la composition du matériau constitutif de l'isolant électrique est inchangée et un traitement de surface permet de modifier

ses propriétés uniquement en surface. Cette option impose une nouvelle étape de procédé. Même si, selon de récentes études, certains traitements de surface, telle que la fluoration par exemple, semblent apporter des résultats, les impacts de tels procédés sur la santé et sur l'environnement semblent être un réel désavantage.

[0009] Une troisième possibilité est de modifier la nature du matériau constitutif de l'isolant électrique. En effet, la modification et/ou la suppression et/ou l'ajout de certains composants permettent de modifier les propriétés du matériau d'isolation électrique. Cette dernière option présente l'avantage de pouvoir réaliser des supports de dimensions raisonnables. De plus, les propriétés du matériau sont modifiées non seulement en surface mais également dans l'ensemble du volume.

[0010] Cette dernière option étant plus avantageuse, les recherches se sont donc plus largement concentrées sur la modification de la composition du matériau d'isolation électrique. A ce titre, plusieurs voies ont été envisagées : modification de la matrice, modification des charges ou ajout d'un additif.

[0011] En ce qui concerne la matrice, les modifications peuvent porter sur sa nature chimique et sur son architecture. Cependant, toute modification de la matrice impose un lourd travail de recherche sur le matériau ainsi qu'une adaptation du procédé de fabrication du matériau composite d'isolation électrique.

[0012] En ce qui concerne les charges, l'emploi de charges conductrices carbonées, de charges inorganiques micro- ou nanométriques, ou de charges permettant, sous certaines conditions, d'obtenir une conductivité non linéaire en fonction du champ électrique (dites RFGM pour « Resistive Field Grading Materials ») a été envisagé. Les charges conductrices carbonées ont un très fort impact sur la conductivité, rendant l'optimisation de la conductivité très difficile, ce qui les rend difficilement utilisables d'un point de vue industriel. Les charges nanométriques sont complexes à disperser dans la matrice en raison de l'augmentation de la viscosité et de la nécessité de contrôler la dispersion des charges pour éviter la formation d'agrégats. De plus, les contraintes d'hygiène et de sécurité lors de leur utilisation sont lourdes en raison de la nécessité d'éviter leur dissémination

dans l'air. Les charges RFGM sont également difficiles à disperser de manière optimale et leur mise en œuvre est difficilement reproductible.

[0013] Il existe donc un besoin d'un matériau composite d'isolation électrique qui, non seulement, ait une faible porosité, une haute rigidité diélectrique, une faible permittivité diélectrique, un faible coefficient d'expansion thermique, une conductivité thermique élevée, une bonne résistance mécanique, une bonne résistance à l'érosion électrique et à la propagation interne des arcs électriques, mais également une conductivité électrique supérieure à celle des matériaux isolants haute tension usuels (en surface et en volume). En effet, une meilleure évacuation des charges électriques au cours du temps permet d'éviter leur accumulation. Avantageusement, la conductivité du matériau composite d'isolation électrique selon l'invention peut être ajustée selon la nature et les proportions des différents composants utilisés pour le fabriquer. Avantageusement, ce matériau composite d'isolation électrique est facile à fabriquer.

[0014] L'invention propose l'ajout d'un additif organique, inorganique ou hybride pour augmenter légèrement la conductivité électrique du matériau composite d'isolation électrique. Pour cela, l'additif doit permettre de trouver un équilibre entre conductivité améliorée pour éviter le phénomène d'accumulation de charges électriques, et isolation électrique qui est sa fonction première. En effet, l'ajout d'un additif trop conducteur ou moyennement conducteur en trop grande quantité transformera le matériau composite d'isolation électrique en un matériau conducteur, et sera de ce fait inexploitable. La Demanderesse a découvert que l'emploi de liquides ioniques, en des quantités adéquates, permettait de trouver un tel compromis, tout en conservant les propriétés requises pour un matériau composite d'isolation électrique utilisé en HVDC.

[0015] Les liquides ioniques sont des composés entièrement constitués d'ions (association de cations et d'anions) comme les sels fondus, mais se distinguent par une température de fusion inférieure à 100 °C. Les liquides ioniques ont des propriétés physico-chimiques particulières qui expliquent leur intérêt : stabilité thermique et chimique, température d'ébullition élevée et tension de vapeur

négligeable (d'où une très faible volatilité), forte conductivité ionique (et donc bonne conductivité électrique). Il existe une grande variété de liquides ioniques. Les cations sont de nature organique et peuvent être de type ammonium, phosphonium, thiazolium ou sulfonium par exemple. Le choix des anions est également vaste : les anions peuvent être organiques (aluminates, alkylsulfates, alkylsulfonates, ou phosphinates par exemple) ou inorganiques (halogénures ou hexafluorophosphate par exemple).

[0016] L'emploi de liquides ioniques n'a pas été envisagé pour l'isolation électrique en raison de leurs propriétés conductrices d'électricité, qui va à l'encontre de l'objectif premier d'un isolant électrique. De plus, les liquides ioniques sont connus pour leurs propriétés plastifiantes, ce qui risque de nuire aux propriétés mécaniques des isolants notamment si des agents plastifiants sont présents.

[0017] Des compositions comprenant une résine époxy et des liquides ioniques, sans charges, ont été décrites dans les demandes de brevet US 2009/030158 et WO 2018/000125, mais pas leur emploi pour l'isolation électrique. Par ailleurs, une composition comprenant une résine époxy, 1-9% en masse de polygorskite et 1-9% en masse de liquide ionique, par rapport à la masse de résine époxy, a été décrite dans la demande CN 102 964 778, mais pas son emploi pour ses propriétés isolantes électriques. La polygorskite est un silicate, et est donc incompatible avec le SF₆ qui est classiquement utilisé comme isolant dans les PSEM et notamment avec ses sous-produits. De plus, le procédé de préparation comprend l'emploi de diluent et divers autres additifs, ainsi qu'un chauffage à 50-70 °C, ce qui limite les éventuelles propriétés d'isolation électrique du matériau final.

[0018] Dans ce contexte, l'invention concerne un matériau composite d'isolation électrique formé à partir de :

- i) une matrice polyépoxyde de type cycloaliphatique ou de type diglycidyléther en une teneur inférieure à 40% en masse,
- ii) de 20 à 75% en masse d'une ou plusieurs charges micrométriques et/ou mésométriques,
- iii) de 0,1 à 20% en masse d'au moins un liquide ionique,

les masses étant exprimées par rapport à la masse totale du matériau composite d'isolation électrique.

[0019] Dans le cadre de l'invention, une « matrice polyépoxyde » désigne un polymère époxyde réticulé.

5 [0020] Par « charge micrométrique », on entend des charges dont la plus grande dimension est comprise entre 2 micromètres et 100 micromètres.

[0021] Dans le cadre de l'invention, les dimensions sont des dimensions moyennes en nombre. Celles-ci peuvent être mesurées par l'emploi d'un logiciel de mesure couplé à un microscope, tel qu'un microscope électronique à balayage, MEB.

10 [0022] Par « charge mésométrique », on entend des charges dont la plus grande dimension est comprise entre 100 nanomètres et 2 micromètres.

[0023] Le matériau composite d'isolation électrique selon l'invention a une bonne tenue électrique, une bonne résistance mécanique, une bonne résistance à l'érosion électrique et à la propagation interne d'arcs électriques, et une

15 conductivité électrique supérieure à celle des matériaux isolant usuels pour haute tension tout en conservant des propriétés d'isolation électrique. En effet, le choix des différents composants, et en particulier de la ou des charges et du ou des liquides ioniques, et leurs quantités respectives, a permis de trouver un compromis entre ces propriétés a priori antinomiques. Avantageusement, la

20 conductivité électrique du matériau d'isolation électrique conforme à l'invention peut être ajustée grâce à la nature des charges et des liquides ioniques employés, et leurs quantités respectives. Le matériau d'isolation électrique selon l'invention a également une bonne conductivité thermique. Le matériau d'isolation électrique selon l'invention peut ainsi être employé en haute tension et

25 à courant continu, et avantageusement sans nécessiter de surdimensionnement. La haute tension est définie par une valeur de tension supérieure à 50 000 volts en courant alternatif, et par une valeur de tension supérieure à 75 000 volts en courant continu.

[0024] Le matériau composite d'isolation électrique selon l'invention peut présenter

30 en outre une ou plusieurs caractéristiques additionnelles suivantes :

- le ou les liquides ioniques sont de type ammonium, imidazolium, pyridinium ou phosphonium ;
- la teneur en liquide(s) ionique(s) va de 0,1 à 5% en masse, par rapport à la masse totale du matériau composite d'isolation électrique ;
- 5 - la ou les charges micrométriques et/ou mésométriques sont choisie(s) parmi BN, un polyimide, SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, CaO, MgO, CaCO_3 , et TiO_2 ;
- la teneur en charge(s) micrométrique(s) et/ou mésométrique(s) va de 40 à 70% en masse, par rapport à la masse totale du matériau composite d'isolation électrique ;
- 10 - la matrice est une matrice polyépoxyde de type diglycidyléther, et de préférence une matrice polyépoxyde de type diglycidyléther de bisphénol A ;
- le matériau composite d'isolation électrique a une conductivité électrique volumique allant de 10^{-18} à 10^{-12} S/m, de préférence d'environ 10^{-15} S/m, de préférence mesurée selon la norme ISO 62631-3 ;
- 15 - le matériau composite d'isolation électrique a une température de transition vitreuse T_g comprise entre 70 °C et 160 °C, de préférence comprise entre 100 °C et 130 °C ;
- le matériau composite d'isolation électrique a un module élastique supérieur à 5000 MPa, de préférence supérieur à 10000 MPa, de préférence mesuré selon la norme ISO 527
- 20 - le ratio massique matrice polyépoxyde /liquide(s) ionique(s) va de 2 à 20%, et de préférence de 4 à 10% ;
- le matériau composite d'isolation électrique se présente sous la forme d'un support isolant électriquement apte à maintenir un conducteur électrique dans un
- 25 poste sous enveloppe métallique.

[0025] Dans le cadre de l'invention, la mesure de la température de transition vitreuse est effectuée en employant un calorimètre différentiel à balayage (DSC) Q10 de TA instrument. La mesure est effectuée en utilisant une rampe allant de 25°C à 175°C pour une $T_g < 150^\circ\text{C}$ ou de 25°C à 250°C si la T_g est supérieure à 150°C avec une montée de 20°C/min. Deux rampes thermiques sont effectuées

30 de manière successive afin de contrôler la valeur de la T_g . La valeur de T_g correspond au point de début de transition (onset).

[0026] Un autre objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau composite d'isolation électrique selon l'invention, qui comprend les étapes suivantes :

- a) préparation d'un mélange réticulable comprenant un prépolymère époxyde de type cycloaliphatique ou de type diglycidyléther, d'une ou plusieurs charges micrométriques et/ou mésométriques, d'au moins un liquide ionique, et éventuellement d'un agent de réticulation distinct du ou des liquides ioniques,
- b) introduction dudit mélange réticulable dans un moule, et
- c) réticulation du mélange réticulable situé dans le moule.

[0027] Dans le cadre de l'invention, un « mélange réticulable » s'entend comme le mélange d'un prépolymère époxyde de type cycloaliphatique ou de type diglycidyléther, d'une ou plusieurs charges inorganiques micrométriques et/ou mésométriques, d'au moins un liquide ionique, éventuellement d'un agent de réticulation distinct du ou des liquides ioniques, et éventuellement de tout additif usuel connu dans l'état de l'art. Un tel mélange est avantageusement réticulé comme explicité ci-après.

[0028] Dans le cadre de l'invention, le « prépolymère époxyde » désigne un monomère époxyde non réticulé. Le prépolymère époxyde est transformé en matrice polyépoxyde par réticulation.

[0029] Dans le cadre de l'invention, on entend par « agent de réticulation » un agent (c'est-à-dire un composé chimique) capable de réagir chimiquement avec un prépolymère réticulable, et plus particulièrement le prépolymère époxyde utilisé dans le cadre de l'invention. Par exemple, l'agent de réticulation peut être un durcisseur activé, un mélange contenant un durcisseur et un amorceur, ou une combinaison d'un amorceur et d'un durcisseur.

[0030] Le procédé selon l'invention est facile de mise en œuvre, et conduit à un matériau composite d'isolation électrique ayant une bonne tenue électrique, une bonne résistance mécanique, une bonne résistance à l'érosion électrique et à la propagation d'arcs électriques, une bonne conductivité thermique et ayant une conductivité électrique supérieure à celle des isolants utilisés habituellement pour la haute tension.

[0031] Le procédé selon l'invention peut présenter en outre une ou plusieurs caractéristiques additionnelles suivantes :

- le mélange réticulable a une viscosité allant de 6000 mPa.s à 15000 mPa.s, de préférence de 10000 mPa.s à 12000 mPa.s, de préférence mesurée à 80 °C selon la norme ISO 12058 ;
- le mélange réticulable comprend un agent de réticulation distinct du ou des liquides ioniques choisi parmi un durcisseur activé, un mélange contenant un amorceur et un durcisseur, ou une combinaison d'un durcisseur et d'un amorceur, le durcisseur étant de préférence choisi parmi les durcisseurs de type amine ou anhydride ;
- le mélange réticulable ne comprend pas d'agent de réticulation distinct du ou des liquides ioniques ;
- la réticulation est réalisée par application d'un moyen de réticulation, tel que du chauffage ou des UV.

[0032] Dans le cadre de l'invention, un « moyen de réticulation » est un moyen physique permettant la réticulation du mélange réticulable, tel que le chauffage ou les UV.

[0033] L'invention concerne également un support isolant électrique réalisé en un matériau conforme à l'invention, ainsi que son procédé de fabrication.

[0034] Enfin, un autre objet de l'invention concerne un poste sous enveloppe métallique (PSEM) comportant une enveloppe externe délimitant intérieurement une enceinte dans laquelle est monté un conducteur électrique haute tension à l'aide de supports isolants électriques selon l'invention, réalisés en un matériau composite d'isolation électrique selon l'invention, ou réalisés en un matériau composite d'isolation électrique obtenu par le procédé selon l'invention. Le poste sous enveloppe métallique selon l'invention peut avantageusement être utilisé à courant continu et haute tension.

[0035] Diverses autres caractéristiques ressortent de la description faite ci-dessous en référence aux dessins annexés qui montrent, à titre d'exemples non limitatifs, des formes de réalisation de l'objet de l'invention.

[0036] [Fig. 1] La **figure 1** est une vue schématique d'un matériau composite d'isolation électrique selon l'invention.

[0037][Fig. 2] La **figure 2** est une vue en coupe d'un poste électrique sous enveloppe métallique comprenant un support isolant électriquement sous forme de cône.

[0038][Fig. 3] La **figure 3** est une vue en coupe d'un poste électrique sous enveloppe métallique comprenant un support isolant électriquement sous forme de « post-type ».

[0039][Fig. 4] La **figure 4** est un graphe représentant la densité de courant (A/m^2) en fonction du champ électrique pour une formulation A selon l'invention et pour une formulation B hors invention.

[0040]L'invention concerne un matériau composite d'isolation électrique **1** adapté à être utilisé pour former des supports isolants électriquement pour maintenir en position les conducteurs présents dans les PSEM. Le matériau composite d'isolation électrique **1** est composé d'une matrice **2** dans laquelle sont dispersés au moins une charge **3** micrométrique et/ou mésométrique, ainsi qu'au moins un liquide ionique **4**.

[0041]La matrice **2** est une matrice polyépoxyde de type cycloaliphatique ou de type diglycidyléther, formée respectivement par la réticulation d'un prépolymère époxyde de type cycloaliphatique ou d'un prépolymère époxyde de type diglycidyléther. De préférence, la matrice **2** est une matrice de type diglycidyléther, et en particulier diglycidyléther de bisphénol A.

[0042]La matrice polyépoxyde **2** est présente dans le matériau composite d'isolation électrique **1** en une teneur inférieure à 40% en masse par rapport à la masse totale du matériau composite d'isolation électrique. De préférence, le matériau composite d'isolation électrique **1** comprend la matrice **2** en une teneur supérieure ou égale à 20% en masse par rapport à la masse totale du matériau composite d'isolation électrique **1**.

[0043]Le matériau composite d'isolation électrique **1** comporte également au moins une charge **3**. Plus précisément, le matériau composite d'isolation électrique **1**

comporte au moins une charge **3** micrométrique, ou au moins une charge **3** mésométrique, ou une combinaison d'au moins une charge **3** micrométrique et au moins une charge **3** mésométrique.

[0044] La ou les charges **3** utilisées dans le cadre de l'invention peuvent être inertes

vis-à-vis de la matrice, c'est-à-dire qu'elles ne réagissent pas avec celle-ci, ou peuvent être fonctionnalisées pour permettre une interaction avec la matrice.

Toute charge micrométrique et/ou mésométrique ayant des propriétés d'isolation électrique peut convenir dans le cadre de l'invention. En particulier, les charges **3** micrométriques et mésométriques pouvant être utilisées dans le cadre de l'invention peuvent être de toutes formes, et par exemple de forme sphérique, quasi sphérique, tubulaire ou lamellaire.

[0045] Les charges **3** peuvent être de nature inorganique ou organique.

Avantageusement, les charges **3** utilisées dans le cadre de l'invention sont de nature inorganique, tel que des oxydes métalliques.

[0046] A titre d'exemples de charges **3** micrométriques, on peut citer BN, les polyimides, SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, CaO, MgO, CaCO_3 , et TiO_2 . De préférence, les charges **3** micrométriques sont choisies parmi SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ et TiO_2 .

[0047] A titre d'exemples de charges **3** mésométriques, on peut citer BN, les polyimides, SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, CaO, MgO, CaCO_3 , et TiO_2 . De préférence, les charges **3** mésométriques sont choisies parmi SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ et TiO_2 .

[0048] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le matériau composite d'isolation électrique comprend, en tant que charge **3** micrométrique et/ou mésométrique, Al_2O_3 .

[0049] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le matériau composite d'isolation électrique comprend une matrice **2** de type diglycidyléther, et en particulier diglycidyléther de bisphénol A, et Al_2O_3 en tant que charge **3** micrométrique et/ou mésométrique.

[0050] Dans le cadre de l'invention, une ou plusieurs charges **3** peuvent être fonctionnalisées en surface. Une telle fonctionnalisation permet en particulier d'améliorer la compatibilité des charges avec la matrice, et alors d'améliorer la

conductivité thermique du matériau et le coefficient d'expansion thermique. Les fonctionnalisations de surface des charges sont usuelles dans l'état de l'art et ne seront pas détaillées ici.

[0051] Le matériau composite d'isolation électrique **1** selon l'invention comprend de 20% à 75% en masse de charges **3** micrométriques et/ou mésométriques, de préférence de 40 à 70% en masse, par rapport à la masse totale du matériau composite d'isolation électrique **1**. Le matériau composite d'isolation électrique **1** selon l'invention comprend avantageusement de 15 à 45% volumique de charges **3** micrométriques et/ou mésométriques par rapport au volume total du matériau composite d'isolation électrique **1**.

[0052] Le matériau composite d'isolation électrique **1** selon l'invention comprend également au moins un liquide ionique **4**, en une teneur allant de 0,1% à 20% en masse, de préférence de 0,1% à 5% en masse, par rapport à la masse totale du matériau composite d'isolation électrique **1**.

[0053] Tout type de liquide ionique convient dans le cadre de l'invention. En particulier, le ou les liquides ioniques **4** peuvent être choisis parmi les sels formés par n'importe quelle combinaison des cations et des anions décrits ci-après.

[0054] Les liquides ioniques **4** peuvent comprendre un cation ammonium, imidazolium, pyrrolidinium, pyridinium, pipéridinium, triazolium, ou phosphonium. De préférence, le cation du liquide ionique **4** est choisi parmi les cations ammonium, imidazolium, pyridinium et phosphonium.

[0055] De préférence, les cations ammonium utilisés dans le cadre de l'invention sont de formule **I** suivante :

[0056] [Chem. 1]



[0057] avec **R1**, **R2**, **R3** et **R4** identiques ou différents et choisis parmi les groupes C1-C20 alkyles, de préférence C1-C10 alkyles, cycliques ou de préférence acycliques, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -C1-C10 alkyle, -CN, -O(C1-C6 alkyle), -OH, -NH₂, -

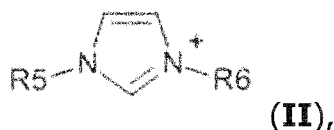
SO₃H, de préférence un ou plusieurs substituants -C1-C10 alkyle, -CN ou -O(C1-C6 alkyle).

[0058] De préférence, les cations ammonium peuvent être choisis parmi ceux de formule **I** tels que **R1**, **R2**, **R3** et **R4** sont identiques ou différents et choisis parmi les groupes C1-C10 alkyles, cycliques ou de préférence acycliques, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -C1-C10 alkyle, -CN, -O(C1-C6 alkyle).

[0059] A titre d'exemples de cations ammonium pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention, on peut citer ceux de formule **I** tels que **R1**, **R2**, **R3** et **R4** sont identiques ou différents et choisis parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants -CN, -OMe, -OEt, -Me.

[0060] De préférence, les cations imidazolium utilisés dans le cadre de l'invention sont de formule **II** suivante :

[0061] [Chem. 2]



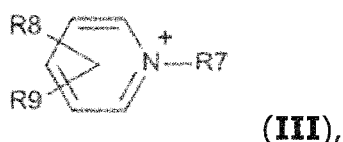
[0062] avec **R5** et **R6** identiques ou différents et choisis parmi les groupes C1-C20 alkyles, de préférence C1-C10 alkyles, cycliques ou de préférence acycliques, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -C1-C10 alkyle, -CN, -O(C1-C6 alkyle), -OH, -NH₂, -SO₃H, de préférence un ou plusieurs substituants -C1-C10 alkyle, -CN ou -O(C1-C6 alkyle).

[0063] De préférence, les cations imidazolium peuvent être choisis parmi ceux de formule **II** tels que **R5** et **R6** sont identiques ou différents et choisis parmi les groupes C1-C10 alkyles, cycliques ou de préférence acycliques, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -C1-C10 alkyle, -CN, -O(C1-C6 alkyle).

[0064] A titre d'exemples de cation imidazolium pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention, on peut citer ceux de formule **II** tels que **R5** et **R6** sont identiques ou différents et choisis parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants -C1-
 5 C10 alkyle, -CN, -OMe, -OEt.

[0065] De préférence, les cations pyridinium utilisés dans le cadre de l'invention sont de formule **III** suivante :

[0066] [Chem. 3]



[0067] avec :

- **R7**, **R8** et **R9** identiques ou différents,
- **R7** choisi parmi les groupes C1-C20 alkyles, de préférence C1-C10 alkyles, cycliques ou de préférence acycliques, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -C1-C10 alkyle, -CN, -
 15 O(C1-C6 alkyle), -OH, -NH₂, -SO₃H, de préférence un ou plusieurs substituants — C1-C10 alkyle, -CN ou -O(C1-C6 alkyle),
- **R8** et **R9**, identiques ou différents, choisis parmi un atome d'hydrogène, les groupes C1-C20 alkyles, de préférence C1-C10 alkyles, cycliques ou de préférence acycliques, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués par un
 20 ou plusieurs substituants choisis parmi -C1-C10 alkyle, -CN, -O(C1-C6 alkyle), -OH, -NH₂, -SO₃H, de préférence un ou plusieurs substituants -C1-C10 alkyle, -CN ou -O(C1-C6 alkyle).

[0068] Selon un mode de réalisation, **R8** et **R9** sont en position méta et ne représentent pas un atome d'hydrogène.

[0069] Selon un mode de réalisation, **R8** et **R9** sont en position ortho et ne représentent pas un atome d'hydrogène.

[0070] Selon un mode de réalisation, **R9** représente un atome d'hydrogène, et **R8** est en position para et ne représente pas un atome d'hydrogène.

[0071] Selon un mode de réalisation, **R8** et **R9** représentent chacun un atome d'hydrogène.

[0072] Selon un premier mode de réalisation préféré, le cation pyridinium est choisi parmi ceux de formule **III** avec :

- 5 - **R7** et **R8**, identiques ou différents, et choisis parmi les groupes C1-C10 alkyles, cycliques ou de préférence acycliques, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -C1-C10 alkyle, -CN, -O(C1-C6 alkyle),
- **R9** représentant un atome d'hydrogène, et
- 10 - **R9** étant situé en position para par rapport à l'atome d'azote du pyridinium.

[0073] Selon un second mode de réalisation préféré, le cation pyridinium est choisi parmi ceux de formule **III** avec :

- **R7**, **R9** et **R8**, identiques ou différents, choisis parmi les groupes C1-C10 alkyles, cycliques ou de préférence acycliques, linéaires ou ramifiés, substitués ou
- 15 non substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -C1-C10 alkyle, -CN, -O(C1-C6 alkyle), et
- **R8** et **R9** étant situé en position ortho par rapport à l'atome d'azote du pyridinium.

[0074] Selon un troisième mode de réalisation préféré, le cation pyridinium est choisi

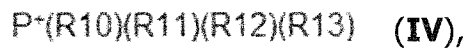
20 parmi ceux de formule **III** avec :

- **R7** choisi parmi les groupes C1-C10 alkyles, cycliques ou de préférence acycliques, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -C1-C10 alkyle, -CN, -O(C1-C6 alkyle), et
- **R8** et **R9** représentant chacun un hydrogène.

- 25 [0075] A titre d'exemples de cation pyridinium pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention, on peut citer le 1-(3-cyanopropyl)pyridinium et le 1-butyl-4-methylpyridinium.

[0076] De préférence, les cations phosphonium utilisés dans le cadre de l'invention sont de formule **IV** suivante :

[0077][Chem. 4]



[0078]avec **R10**, **R11**, **R12**, et **R13** identiques ou différents, et choisis parmi les groupes C1-C20 alkyles, de préférence C1-C10 alkyles, cycliques ou de préférence acycliques, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -C1-C10 alkyle, -CN, -O(C1-C6 alkyle), -OH, -NH₂, -SO₃H, de préférence un ou plusieurs substituants -C1-C10 alkyle, -CN ou -O(C1-C6 alkyle).

[0079]De préférence, les cations phosphonium peuvent être choisis parmi ceux de formule **IV** tels que **R10**, **R11**, **R12** et **R13** sont identiques ou différents et choisis parmi les groupes C1-C10 alkyles, cycliques ou de préférence acycliques, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -C1-C10 alkyle, -CN, -O(C1-C6 alkyle).

[0080]A titre d'exemples de cation phosphonium pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention, on peut citer les cations phosphonium de formule **IV** tels que **R10** = **R11** = **R12** et représentent un groupe alkyle non substitué linéaire ou ramifié, de préférence un groupe alkyle en C1-C10, et par exemple un groupe n-hexyle, et **R13** représente un groupe alkyle non substitué linéaire ou ramifié, de préférence un groupe alkyle en C1-C10, et par exemple un groupe n-tétradécyle.

[0081]Les liquides ioniques **4** peuvent comprendre un anion organique ou inorganique.

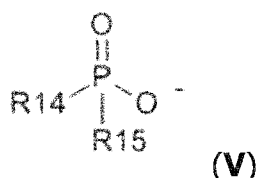
[0082]A titre d'exemple d'anion inorganique pouvant être utilisé, on peut citer :

- les halogénures tels que Cl⁻, Br⁻, I⁻, F⁻,
- l'hexafluorophosphate (PF₆⁻),
- le tétrafluorure de bore (BF₄⁻).

[0083]A titre d'exemple d'anion organique pouvant être utilisé dans le cadre de l'invention, on peut citer les carbonates, les tosylates, ou les phosphinates.

[0084]Les phosphinates pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention peuvent être de formule **V** suivante :

[Chem. 5]



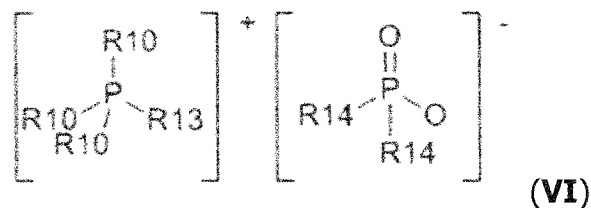
avec **R14** et **R15** identiques ou différents et choisis parmi les groupes C1-C20 alkyles, de préférence C1-C10 alkyles, cycliques ou de préférence acycliques, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -C1-C10 alkyle, -CN, -O(C1-C6 alkyle), -OH, -NH₂, -SO₃H, de préférence un ou plusieurs substituants -C1-C10 alkyle, -CN ou -O(C1-C6 alkyle).

[0085] De préférence, les phosphinates peuvent être choisis parmi ceux de formule **V** tels que **R14** et **R15** sont identiques ou différents et choisis parmi les groupes C1-C10 alkyles, cycliques ou de préférence acycliques, linéaires ou ramifiés, substitués ou non substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -C1-C10 alkyle, -CN, -O(C1-C6 alkyle).

[0086] A titre d'exemple d'anion phosphinate pouvant être utilisé dans le cadre de l'invention, on peut citer les anions phosphinates de formule **V** tels que **R14** = **R15** et représentent un groupe 2,4,4-triméthylpentyle.

[0087] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le liquide ionique **4** utilisé dans le cadre de l'invention est formé d'un cation phosphonium de formule **IV** telle que définie ci-dessus et d'un anion phosphinate de formule **V** tel que définie ci-dessus. Selon ce mode de réalisation, le liquide ionique peut par exemple être de formule **VI** suivante :

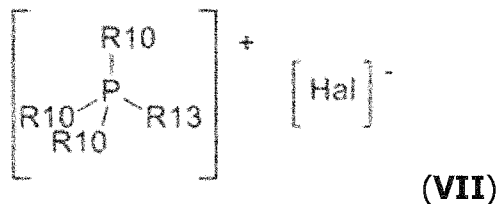
[0088] [Chem. 6]



[0089] avec **R10**, **R13** et **R14** tels que définis ci-dessus.

[0090] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le liquide ionique **4** utilisé dans le cadre de l'invention est formé d'un cation phosphonium de formule **IV** telle que définie ci-dessus et d'un anion inorganique, de préférence un halogénure tel que défini ci-dessus. Selon ce mode de réalisation, le liquide ionique peut par exemple être de formule **VII** suivante :

[0091][Chem. 7]



[0092] avec **R10** et **R13** tels que définis ci-dessus, et **Hal** représentant un halogène, et de préférence Cl.

[0093] Le matériau composite d'isolation électrique **1** peut également comporter des additifs, tels que des diluants, ou des plastifiants.

[0094] La présence d'un liquide ionique en faible quantité permet d'augmenter légèrement la conductivité électrique du matériau composite d'isolation électrique **1**, et typiquement jusqu'à deux ordres de grandeur (10^2) comparé à un même matériau composite d'isolation électrique sans liquide ionique, et ce sans impacter négativement les autres propriétés physico-chimiques du matériau. Ainsi, le matériau composite d'isolation électrique **1** selon l'invention a une conductivité électrique allant de 10^{-18} à 10^{-12} S/m, de préférence d'environ 10^{-15} S/m. Dans le cadre de l'invention, la « conductivité électrique » désigne la conductivité électrique volumique et/ou la conductivité électrique surfacique et peut être mesurée selon la norme ISO 62631-3.

[0095] Selon la nature du ou des liquide(s) ionique(s) **4** présents, les propriétés de conductivité électrique du matériau composite d'isolation électrique **1** sont modifiées selon des voies distinctes.

[0096] Selon un premier mode de réalisation, le liquide ionique est dispersé dans la matrice **2** polyépoxyde sans la modifier chimiquement. Tel que cela est

représenté sur la **Figure 1**, les charges du liquide ionique sont « libres » au sein de la matrice **2** et peuvent induire un courant électrique.

[0097] Selon un deuxième mode de réalisation, la matrice **2** polyépoxyde est liée chimiquement et/ou physiquement au liquide ionique. Le courant électrique
5 pouvant être induit est alors modifié par la présence du liquide ionique.

[0098] Selon un troisième mode de réalisation, la matrice **2** polyépoxyde est liée chimiquement et/ou physiquement à une partie du liquide ionique, une partie du liquide ionique étant alors dispersé dans la matrice **2**. Le courant électrique
10 pouvant être induit est alors une combinaison de la présence de la partie de liquide ionique lié à la matrice et la partie de liquide ionique « libre » au sein de la matrice.

[0099] Le matériau composite d'isolation électrique **1** selon l'invention est suffisamment dur pour pouvoir former un support apte à maintenir en position une autre pièce telle qu'un conducteur électrique. Plus précisément, le matériau
15 composite d'isolation électrique **1** a un module élastique supérieur à 5000 MPa, et de préférence supérieur à 10000 MPa. Dans le cadre de l'invention, le module élastique est mesuré selon la norme ISO 527.

[0100] Le matériau composite d'isolation électrique **1** selon l'invention présente des spectres RMN du carbone et du phosphore caractéristiques, permettant son
20 identification par méthode de comparaison.

[0101] La présente invention concerne également un procédé de préparation d'un matériau composite d'isolation électrique **1** tel que défini dans le cadre de l'invention. Ce procédé comprend la préparation d'un mélange réticulable, son introduction dans un moule, puis la réticulation du mélange réticulable.

[0102] La première étape de préparation d'un mélange réticulable est réalisée en mélangeant, selon toute technique connue de l'homme de l'art, un prépolymère époxyde, une ou plusieurs charges micrométriques et/ou mésométriques, et au
25 moins un liquide ionique.

[0103] Le prépolymère époxyde peut être un prépolymère époxyde de type cycloaliphatique ou un prépolymère époxyde de type diglycidyléther. Selon un
30

mode de réalisation préféré de l'invention, le prépolymère époxyde est un prépolymère époxyde de type diglycidyléther, et en particulier diglycidyléther de bisphénol A.

[0104] Les charges micrométriques et mésométriques ainsi que les liquides ioniques pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention sont tels que définis ci-dessus pour le matériau composite d'isolation électrique.

[0105] Lorsque le mélange réticulable comprend un agent de réticulation distinct du ou des liquides ioniques et/ou un additif, ceux-ci sont incorporés au mélange réticulable lors de cette première étape, ou dans un second temps avant de finaliser la réticulation.

[0106] Selon un mode de réalisation particulier, les charges micrométriques et/ou mésométriques sont mélangées ensemble dans un premier temps, puis le liquide ionique est ajouté au mélange de charges dans un second temps, avant l'étape de réticulation du mélange réticulable.

[0107] Avantageusement, la répartition des charges et des liquides ioniques dans le mélange réticulable est homogène.

[0108] La deuxième étape du procédé de fabrication d'un matériau composite d'isolation électrique **1** selon l'invention consiste à introduire le mélange réticulable obtenu à la première étape dans un moule ayant la forme désirée. Cette introduction peut être réalisée selon toute technique connue de l'homme de l'art. De préférence, cette introduction dans le moule est réalisée soit par coulée gravitationnelle, soit par injection selon toute technique connue dans l'état de l'art, telle que la gélification par pression automatisée.

[0109] Dans le cadre de l'invention, le mélange réticulable a avantageusement une viscosité allant de 6000 mPa.s à 15000 mPa.s, de préférence de 10000 mPa.s à 12000 mPa.s, de préférence mesurée à 80 °C selon la norme ISO 12058. Ainsi, le mélange réticulable a une viscosité permettant la fabrication par le biais d'une coulée gravitationnelle sous vide ou par gélification sous pression automatisée, ce qui facilite la fabrication du matériau composite d'isolation électrique selon l'invention. De plus, une viscosité trop élevée du mélange réticulable le rendrait

difficile à introduire dans un moule et provoquerait la présence de bulles dans le mélange réticulable, et conduirait donc à un matériau final poreux et/ou comportant des défauts. A l'opposé une viscosité trop faible réduirait l'efficacité du procédé de fabrication par gélification sous pression automatisée et
5 impacterait la dispersion des charges.

[0110] La troisième étape du procédé de fabrication d'un matériau composite d'isolation électrique **1** selon l'invention consiste à réticuler le mélange réticulable préalablement introduit dans le moule. Cette étape de réticulation peut être réalisée selon toute technique connue de l'homme de l'art. En particulier, cette
10 étape peut avoir lieu en présence d'un moyen de réticulation, et éventuellement grâce à un agent de réticulation distinct présent dans le mélange réticulable.

[0111] Selon un premier mode de réalisation, une partie du liquide ionique présent dans le mélange réticulable peut initier la réaction de réticulation du prépolymère époxyde présent dans le mélange réticulable, et ainsi jouer le rôle d'agent de
15 réticulation. Dans ce cas, le liquide ionique **4** modifie chimiquement le prépolymère époxyde, en s'attachant à celui-ci de manière chimique ou physique, permettant alors une homopolymérisation. Cela conduit alors à une matrice **2** polyépoxyde liée chimiquement ou physiquement à une partie du liquide ionique **4**. Selon ce premier mode de réalisation, le mélange réticulable ne comprend pas
20 d'agent de réticulation distinct du ou des liquides ioniques présents dans le mélange réticulable. Alternativement selon ce premier mode de réalisation, le mélange réticulable peut contenir un agent de réticulation, mais en quantité inférieure à ce qui est nécessaire dans le cas où le mélange réticulable ne comprend pas de liquide ionique apte à initier la réaction de réticulation du
25 prépolymère époxyde. Ce premier mode de réalisation permet avantageusement de simplifier le procédé et de diminuer les coûts de production.

[0112] Selon un second mode de réalisation, le ou les liquides ioniques ne permettent pas d'initier la réaction de réticulation et un agent de réticulation distinct est nécessaire. Selon ce second mode de réalisation, un agent de
30 réticulation est donc présent dans le mélange réticulable. L'agent de réticulation peut être un durcisseur éventuellement en combinaison avec un amorceur. Plus

précisément, l'agent de réticulation peut être un durcisseur activé, un mélange contenant un durcisseur et un amorceur, ou une combinaison d'un durcisseur et d'un amorceur. Dans le cadre de l'invention, les durcisseurs et les amorceurs pouvant être utilisés pour la réticulation à partir du prépolymère époxyde de type cycloaliphatique ou de type diglycicyléther sont ceux habituellement employés dans l'état de l'art. A titre d'exemples de durcisseurs, on peut citer les diamines et les anhydrides.

[0113] Selon un mode de réalisation, l'étape de réticulation a lieu sans moyen de réticulation. Selon un autre mode de réalisation, l'étape de réticulation est réalisée grâce à un moyen de réticulation, tel que le chauffage ou les UV par exemple.

[0114] Enfin, le procédé peut comprendre une dernière étape consistant à démouler la structure obtenue après l'étape de réticulation et réalisée en matériau composite d'isolation électrique **1**, selon toute technique connue dans l'état de l'art.

[0115] La pièce en matériau composite d'isolation électrique ainsi obtenue est facile à fabriquer, et possède les caractéristiques techniques requises pour être utilisée en tant que support isolant en haute tension et à courant continu (à savoir une bonne tenue électrique, une bonne résistance mécanique, une bonne résistance à l'érosion électrique et à la propagation interne d'arcs électriques, une bonne conductivité thermique, faible porosité et une conductivité électrique supérieure à celle des isolants haute tension à courant alternatif).

[0116] Tel que cela ressort aux **Figures 2 et 3**, l'invention concerne également un poste sous enveloppe métallique **5** comportant une enveloppe externe **6** délimitant intérieurement une enceinte **7** dans laquelle est montée un conducteur électrique haute tension **8** maintenu en position par des supports isolants électriquement **9** réalisés en un matériau composite d'isolation électrique **1** selon l'invention. Grâce à l'étanchéité de l'enveloppe externe métallique **6**, le volume interne de l'enceinte **7** est rempli d'un fluide isolant, typiquement un gaz isolant tel que SF₆. Avantagusement, le poste sous enveloppe métallique **5** est à courant continu et à haute tension.

[0117] Selon un exemple préféré de réalisation représenté aux **Figures 2 et 3**, l'enveloppe métallique externe **6** présente une forme cylindrique. Cet exemple n'est pas limitatif.

[0118] Un conducteur électrique haute tension **8** de tout type connu en soi est monté à l'intérieur de l'enveloppe métallique externe **6**. Le conducteur électrique haute tension **8** est de forme tubulaire dans l'exemple de réalisation représenté aux **Figures 2 et 3**.

[0119] Le conducteur électrique haute tension **8** est maintenu au centre de l'enveloppe métallique externe **6** à l'aide de supports isolants électriquement **9**, tels que des entretoises réalisées dans les exemples illustrés par des cônes (**Figure 2**) ou des « post-types » (**Figure 3**). Bien que non illustrées, d'autres formes pourraient être envisagées. Quelle que soit leur forme, les supports isolants électriquement **9** sont réalisés en un matériau composite d'isolation électrique **1** conforme à l'invention.

[0120] L'invention concerne également un support isolant électrique réalisé en un matériau composite d'isolation électrique selon l'invention, ou réalisé en un matériau composite d'isolation électrique obtenu par le procédé selon l'invention. Un tel support isolant électrique peut être utilisé dans un poste sous enveloppe métallique utilisé en haute tension à courant continu.

[0121] Les exemples ci-après permettent d'illustrer l'invention mais n'ont aucun caractère limitatif.

[0122] Une formulation A selon l'invention et une formulation B hors invention ont été préparées.

[0123] La formulation A selon l'invention contient 18% en masse de prépolymère époxyde (commercialisé par Hunstman sous la référence Araldite CY 5923), 14% en masse d'un agent de réticulation de type anhydride (commercialisé par Huntsman sous la dénomination Aradur HY 5925), 66% en masse de charge Al_2O_3 (commercialisé par Imerys), et 2% en masse d'un liquide ionique de type phosphonium (chlorure de trihexyl(tétradécyl)phosphonium, commercialisé par Cytec sous la référence CYPHOS® IL101). La formulation A est préparée en

mélangeant le prépolymère époxyde, l'agent de réticulation et la charge, puis en ajoutant le liquide ionique à ce mélange. Le mélange réticulable est ensuite réticulé.

[0124] La formulation B hors invention comprend le même prépolymère époxyde, le même agent de réticulation et la même charge que la formulation A, mais ne contient pas de liquide ionique. La formulation B comprend donc 19% en masse de prépolymère époxyde (commercialisé par Hunstman sous la référence Araldite CY 5923), 15% en masse d'un agent de réticulation de type anhydride (commercialisé par Huntsman sous la dénomination Aradur HY 5925) et 66% en masse de charge Al_2O_3 (commercialisé par Imerys). La formulation B est préparée de la même manière que la formulation A, hormis l'addition de liquide ionique.

[0125] La conductivité électrique volumique des formulations A et B a été mesurée selon la norme ISO 62631. Les résultats sont reportés dans le tableau 1 et dans la figure 4.

[0126] La formulation A a une conductivité électrique volumique supérieure d'approximativement une décade comparée à celle de la formulation B, et ce quelle que soit la température ou le champ électrique appliqué. Ainsi, l'ajout de liquide ionique dans un matériau d'isolation électrique, dans des teneurs telles que décrites dans le cadre de l'invention, permet d'augmenter légèrement la conductivité électrique volumique du matériau : le matériau ainsi obtenu conserve ses propriétés d'isolation électrique, tout en permettant une meilleure évacuation des charges électriques.

[0127] [Tableau 1]

Conductivité électrique volumique (S/m)	60 °C ; 8 kV/mm	80 °C ; 8 kV/mm
Formulation A	$9,92 \cdot 10^{-15}$	$1,01 \cdot 10^{-13}$
Formulation B	$9,06 \cdot 10^{-16}$	$1,43 \cdot 10^{-14}$

[0128] L'invention n'est pas limitée aux exemples décrits et représentés car diverses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

Revendications

- [Revendication 1] Matériau composite d'isolation électrique **(1)** formé à partir de :
- i) une matrice **(2)** polyépoxyde de type cycloaliphatique ou de type diglycidyléther en une teneur inférieure à 40% en masse,
 - ii) de 20 à 75% en masse d'une ou plusieurs charges **(3)** micrométriques et/ou mésométriques,
 - iii) de 0,1 à 20% en masse d'au moins un liquide ionique **(4)**,
- les masses étant exprimées par rapport à la masse totale du matériau composite d'isolation électrique.
- [Revendication 2] Matériau composite d'isolation électrique **(1)** selon la revendication 1, dans lequel le ou les liquides ioniques **(4)** sont de type ammonium, imidazolium, pyridinium ou phosphonium.
- [Revendication 3] Matériau composite d'isolation électrique **(1)** selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la teneur en liquide(s) ionique(s) **(4)** va de 0,1 à 5% en masse, par rapport à la masse totale du matériau composite d'isolation électrique **(1)**.
- [Revendication 4] Matériau composite d'isolation électrique **(1)** selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant au moins une charge **(3)** micrométrique et/ou mésométrique choisie(s) parmi BN, un polyimide, SiO₂, Al₂O₃, Al(OH)₃, CaO, MgO, CaCO₃, et TiO₂.
- [Revendication 5] Matériau composite d'isolation électrique **(1)** selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur en charge(s) **(3)** micrométrique(s) et/ou mésométrique(s) va de 40 à 70% en masse, par rapport à la masse totale du matériau composite d'isolation électrique **(1)**.
- [Revendication 6] Matériau composite d'isolation électrique **(1)** selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la matrice **(2)** est une matrice polyépoxyde de type diglycidyléther, et de préférence une matrice polyépoxyde de type diglycidyléther de bisphénol A.

[Revendication 7] Matériau composite d'isolation électrique (**1**) selon l'une quelconque des revendications précédentes ayant une conductivité électrique volumique allant de 10^{-18} à 10^{-12} S/m, de préférence d'environ 10^{-15} S/m, de préférence mesurée selon la norme ISO 62631-3.

[Revendication 8] Matériau composite d'isolation électrique (**1**) selon l'une quelconque des revendications précédentes ayant une température de transition vitreuse T_g comprise entre 70 °C et 160 °C, de préférence comprise entre 100 °C et 130 °C.

[Revendication 9] Support isolant électrique (**9**) réalisé en un matériau composite d'isolation électrique (**1**) selon l'une quelconque des revendications précédentes.

[Revendication 10] Poste sous enveloppe métallique (**5**) comportant une enveloppe externe (**6**) délimitant intérieurement une enceinte (**7**) dans laquelle est monté un conducteur électrique haute tension (**8**) à l'aide de supports isolants électriques (**9**) selon la revendication 9.

[Revendication 11] Poste sous enveloppe métallique (**5**) selon la revendication 10 à courant continu et haute tension.

[Revendication 12] Procédé de fabrication d'un matériau composite d'isolation électrique (**1**) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 comprenant les étapes suivantes :

- a) préparation d'un mélange réticulable comprenant un prépolymère époxyde de type cycloaliphatique ou de type diglycidyléther, d'une ou plusieurs charges (**3**) micrométriques et/ou mésométriques, d'au moins un liquide ionique (**4**), et éventuellement d'un agent de réticulation distinct du ou des liquides ioniques,
- b) introduction dudit mélange réticulable dans un moule, et
- c) réticulation du mélange réticulable situé dans le moule.

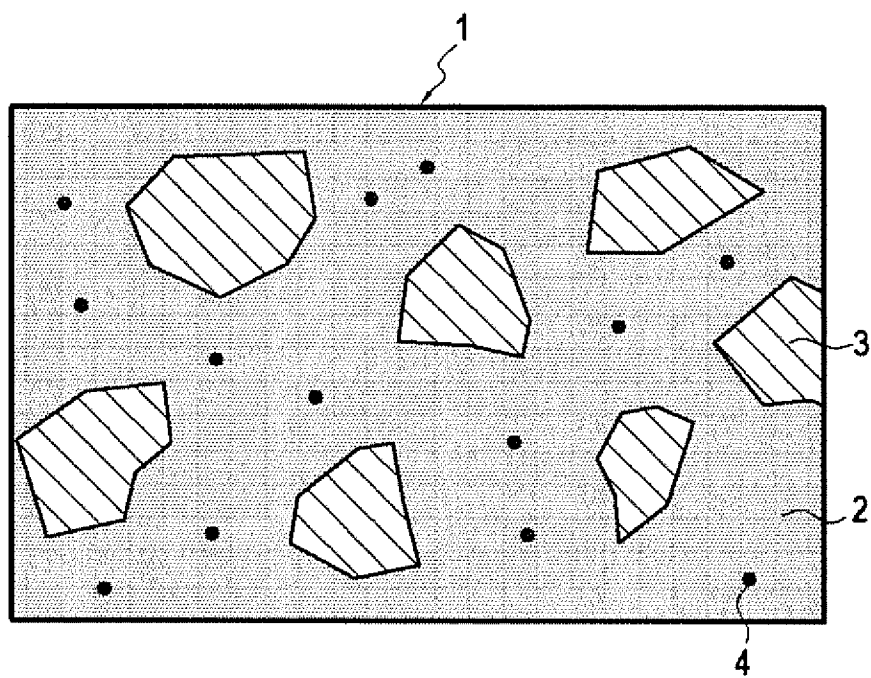
[Revendication 13] Procédé selon la revendication 12, dans lequel le mélange réticulable a une viscosité allant de 6000 mPa.s à 15000 mPa.s, de préférence de 10000 mPa.s à 12000 mPa.s, de préférence mesurée à 80 °C selon la norme ISO 12058.

[Revendication 14] Procédé selon la revendication 12 ou 13, dans lequel le mélange réticulable comprend un agent de réticulation distinct du ou des liquides ioniques choisi parmi un durcisseur activé, ou un mélange contenant un durcisseur et un amorceur, ou une combinaison d'un durcisseur et d'un amorceur, le durcisseur étant de préférence choisi parmi les durcisseurs de type amine ou anhydride.

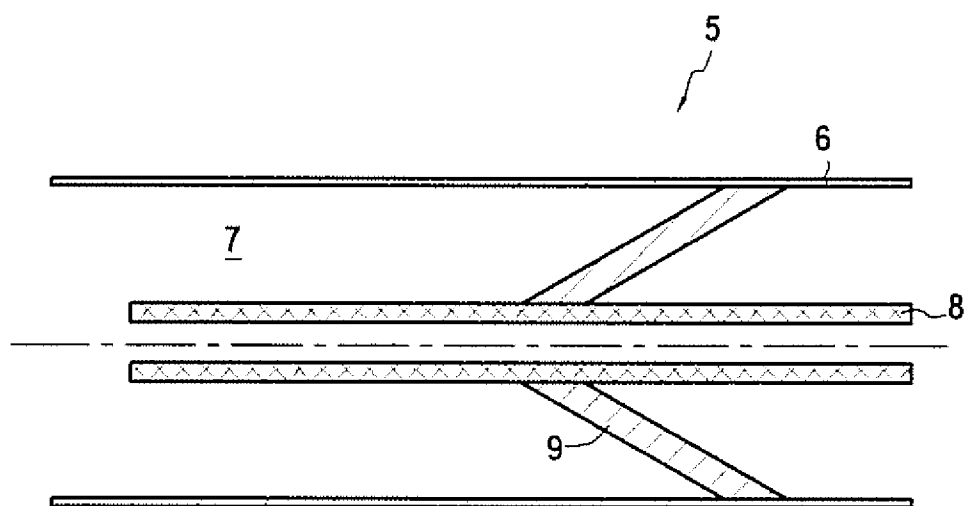
[Revendication 15] Procédé selon la revendication 12 ou 13, dans lequel le mélange réticulable ne comprend pas d'agent de réticulation distinct du ou des liquides ioniques.

[Revendication 16] Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans lequel la réticulation est réalisée par application d'un moyen de réticulation, tel que du chauffage ou des UV.

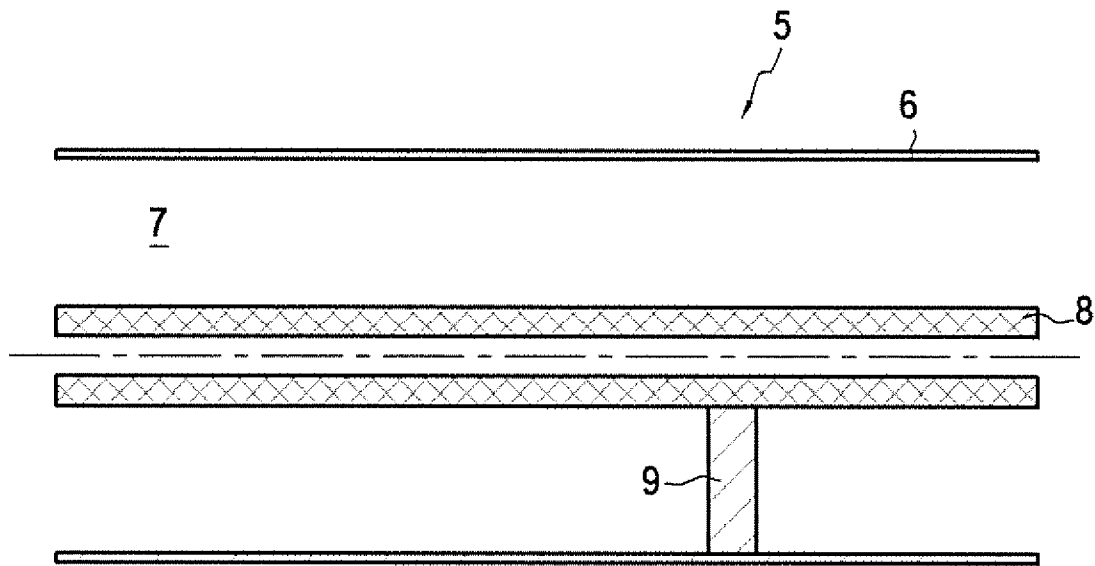
[Fig. 1]



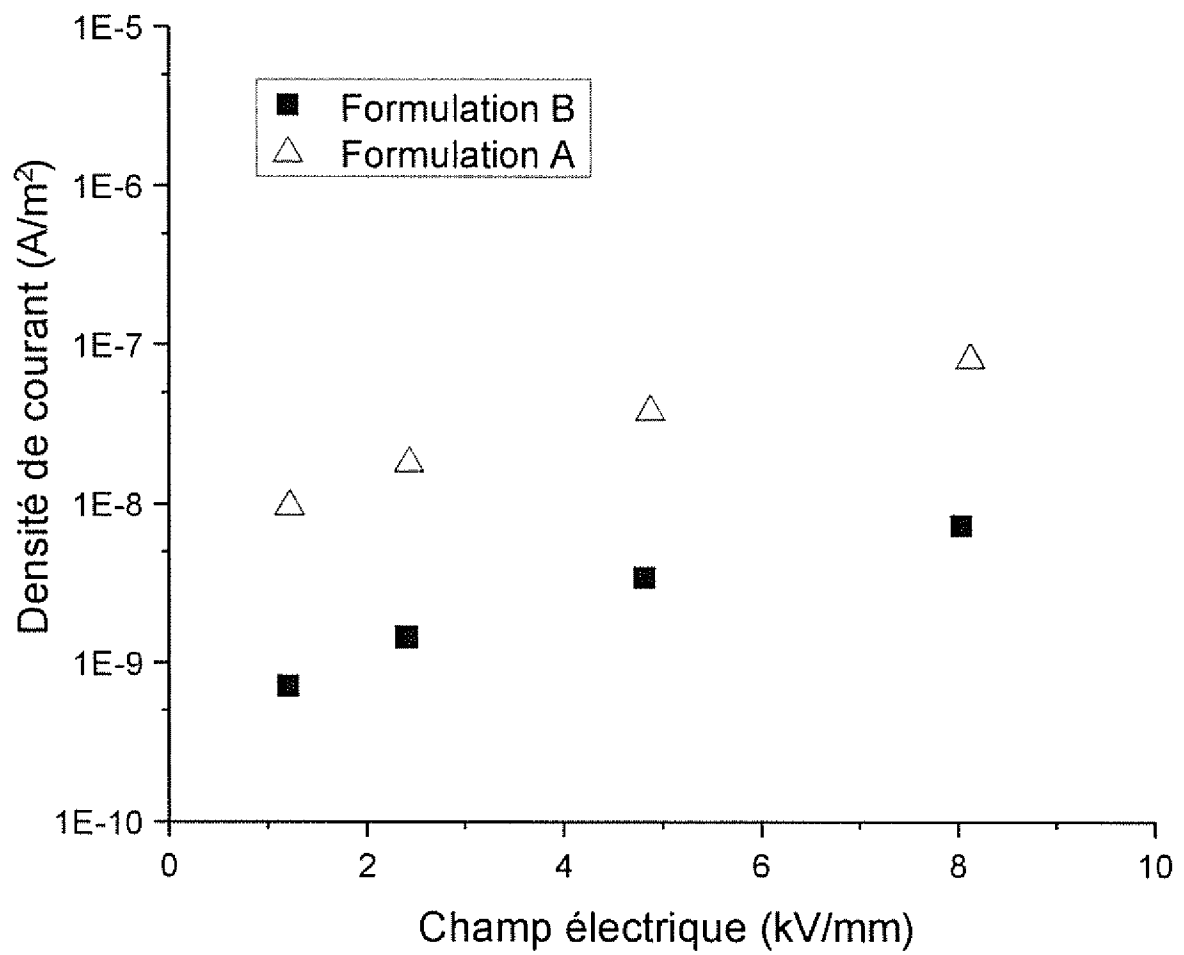
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/053305**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08K 5/19(2006.01)i; **C08K 5/5337**(2006.01)i; **C08L 65/00**(2006.01)i; **H01B 3/40**(2006.01)i; **H02K 3/30**(2006.01)n;
H02K 3/40(2006.01)n

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)

C08K; C09J; C08L; H01B; H02K

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2009030158 A1 (AMANO HIROSHI [JP] ET AL) 29 January 2009 (2009-01-29) examples 1-13; tables 2-3	1-9,12-16 10,11
X A	CN 102964778 A (UNIV NORTHWEST NORMAL) 13 March 2013 (2013-03-13) page 1 - page 3; examples 1-2	1-9,12-16 10,11
A	WO 2018000125 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; LI JIAN [CN]) 04 January 2018 (2018-01-04) paragraph [0050] - paragraph [0051]; claims 1-20; tables 1-4	1-16
A	WO 9832138 A1 (FURUKAWA ELECTRIC INST OF TECH [HU]; BANHEGYI GYOERGY [HU] ET AL.) 23 July 1998 (1998-07-23) the whole document	1-16
A	WO 2008009560 A1 (ABB RESEARCH LTD [CH]; SCHAAL STEPHANE [FR] ET AL.) 24 January 2008 (2008-01-24) the whole document	1-16

☐ 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

06 May 2020

Date of mailing of the international search report

18 May 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Marsitzky, Dirk

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/053305

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2009030158	A1	29 January 2009	CN	101687979	A	31 March 2010
				CN	103739827	A	23 April 2014
				EP	2174969	A1	14 April 2010
				EP	2698393	A1	19 February 2014
				JP	5407861	B2	05 February 2014
				JP	5765390	B2	19 August 2015
				JP	2013237872	A	28 November 2013
				JP	2015221900	A	10 December 2015
				JP	WO2009014270	A1	07 October 2010
				KR	20100044144	A	29 April 2010
				TW	200930738	A	16 July 2009
				TW	201420629	A	01 June 2014
				US	2009030158	A1	29 January 2009
				WO	2009014270	A1	29 January 2009
CN	102964778	A	13 March 2013	NONE			
WO	2018000125	A1	04 January 2018	CN	109415488	A	01 March 2019
				EP	3475330	A1	01 May 2019
				JP	2019525975	A	12 September 2019
				KR	20190022758	A	06 March 2019
				TW	201815870	A	01 May 2018
				US	2019330412	A1	31 October 2019
				WO	2018000125	A1	04 January 2018
WO	9832138	A1	23 July 1998	EP	0896723	A1	17 February 1999
				HU	9700191	A2	28 August 1998
				JP	2001502470	A	20 February 2001
				WO	9832138	A1	23 July 1998
WO	2008009560	A1	24 January 2008	CN	101490124	A	22 July 2009
				EP	2044138	A1	08 April 2009
				JP	2009543912	A	10 December 2009
				KR	20090033226	A	01 April 2009
				US	2009186975	A1	23 July 2009
				WO	2008009560	A1	24 January 2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/053305

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K5/19 C08K5/5337 C08L65/00 H01B3/40 ADD. H02K3/30 H02K3/40		
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) C08K C09J C08L H01B H02K		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X A	US 2009/030158 A1 (AMANO HIROSHI [JP] ET AL) 29 janvier 2009 (2009-01-29) exemples 1-13; tableaux 2-3 -----	1-9, 12-16 10,11
X A	CN 102 964 778 A (UNIV NORTHWEST NORMAL) 13 mars 2013 (2013-03-13) page 1 - page 3; exemples 1-2 -----	1-9, 12-16 10,11
A	WO 2018/000125 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; LI JIAN [CN]) 4 janvier 2018 (2018-01-04) alinéa [0050] - alinéa [0051]; revendications 1-20; tableaux 1-4 -----	1-16
A	WO 98/32138 A1 (FURUKAWA ELECTRIC INST OF TECH [HU]; BANHEGYI GYOERGY [HU] ET AL.) 23 juillet 1998 (1998-07-23) le document en entier ----- -/--	1-16
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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 6 mai 2020		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 18/05/2020
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 Marsitzky, Dirk

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2008/009560 A1 (ABB RESEARCH LTD [CH]; SCHAAL STEPHANE [FR] ET AL.) 24 janvier 2008 (2008-01-24) le document en entier -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/053305

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
US 2009030158	A1	29-01-2009	CN	101687979	A	31-03-2010
			CN	103739827	A	23-04-2014
			EP	2174969	A1	14-04-2010
			EP	2698393	A1	19-02-2014
			JP	5407861	B2	05-02-2014
			JP	5765390	B2	19-08-2015
			JP	2013237872	A	28-11-2013
			JP	2015221900	A	10-12-2015
			JP	WO2009014270	A1	07-10-2010
			KR	20100044144	A	29-04-2010
			TW	200930738	A	16-07-2009
			TW	201420629	A	01-06-2014
			US	2009030158	A1	29-01-2009
			WO	2009014270	A1	29-01-2009

CN 102964778	A	13-03-2013	AUCUN			

WO 2018000125	A1	04-01-2018	CN	109415488	A	01-03-2019
			EP	3475330	A1	01-05-2019
			JP	2019525975	A	12-09-2019
			KR	20190022758	A	06-03-2019
			TW	201815870	A	01-05-2018
			US	2019330412	A1	31-10-2019
			WO	2018000125	A1	04-01-2018

WO 9832138	A1	23-07-1998	EP	0896723	A1	17-02-1999
			HU	9700191	A2	28-08-1998
			JP	2001502470	A	20-02-2001
			WO	9832138	A1	23-07-1998

WO 2008009560	A1	24-01-2008	CN	101490124	A	22-07-2009
			EP	2044138	A1	08-04-2009
			JP	2009543912	A	10-12-2009
			KR	20090033226	A	01-04-2009
			US	2009186975	A1	23-07-2009
			WO	2008009560	A1	24-01-2008
