

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 août 2016 (18.08.2016)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/128657 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
H01B 3/44 (2006.01) *C08K 5/5415* (2006.01)
C08K 5/541 (2006.01) *H01B 7/282* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/050260
- (22) Date de dépôt international :
8 février 2016 (08.02.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
15 51051 10 février 2015 (10.02.2015) FR
- (71) Déposant : NEXANS [FR/FR]; 8, rue du Général Foy,
75008 Paris (FR).
- (72) Inventeurs : DALBE, Bernard; 13, allée de Bretagne,
69005 Lyon (FR). LARCHE, Jean-François; Lot. Les Patios,
Chemin du cimetièrre, 69250 Fleurieu-sur-saone (FR).
JABIOLE, Aurore; 4, rue Blanche et Georges Caton,
69007 Lyon (FR).
- (74) Mandataire : PEGUET, Wilfried; Ipsilon Feray Lenne
Conseil, Le Centralis, 63 avenue du Général Leclerc,
92340 Bourg La Reine (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
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), eurasienn (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).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : ELECTRICAL DEVICE COMPRISING A CROSS-LINKED LAYER

(54) Titre : Dispositif électrique comprenant une couche réticulée

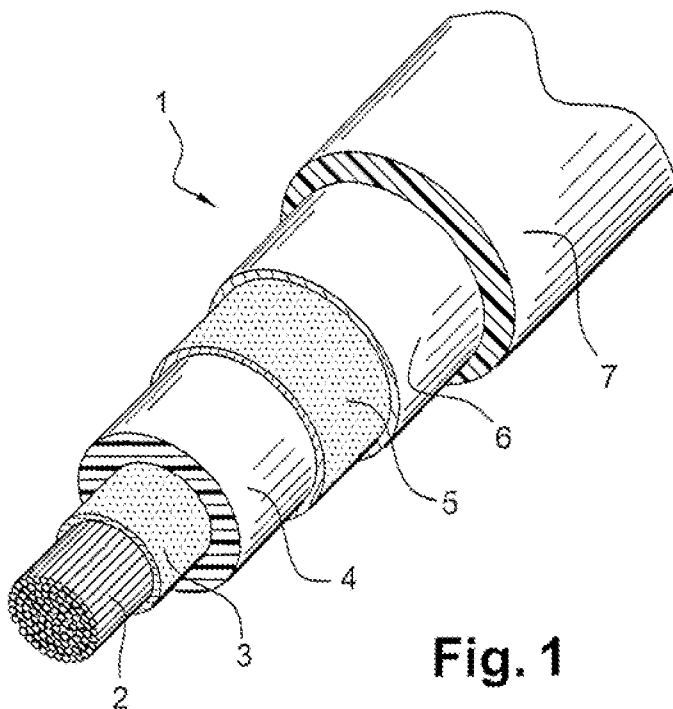


Fig. 1

(57) Abstract : The present invention relates to an electrical device (1, 20, 30) comprising a cross-linked layer (3, 4, 5) obtained from a cross-linkable polymer composition comprising a polymer and a protecting agent, characterised in that the protecting agent is at least one siloxane oligomer.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un dispositif électrique (1, 20, 30) comprenant une couche réticulée (3, 4, 5) obtenue à partir d'une composition polymère réticulable comprenant un matériau polymère et un agent de protection, caractérisé en ce que l'agent de protection est au moins un oligomère de siloxane.



WO 2016/128657 A1

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

Dispositif électrique comprenant une couche réticulée

La présente invention se rapporte à un dispositif électrique du type câble électrique ou accessoire pour câble électrique, comprenant au moins une
5 couche réticulée.

Elle s'applique typiquement, mais non exclusivement, aux domaines des câbles d'énergie à basse tension (notamment inférieure à 6kV), à moyenne tension (notamment de 6 à 45-60 kV) ou à haute tension (notamment supérieur à 60 kV, et pouvant aller jusqu'à 800 kV), qu'ils soient
10 à courant continu ou alternatif.

Les câbles d'énergie moyenne et haute tension comprennent typiquement un conducteur électrique central entouré par une succession de trois couches réticulées du type une première couche semi-conductrice, une couche électriquement isolante et une seconde couche semi-conductrice.

15 Ce type de couche réticulée comprend généralement des agents de protection destinés à contrôler et réduire l'absorption d'eau et à garantir l'isolation électrique du câble dans le temps.

Classiquement, ces agents de protection peuvent être des composés à base de plomb tels que des oxydes de plomb. Toutefois, les composés à base
20 de plomb ne sont pas des composés respectueux de l'environnement.

Le but de la présente invention est de pallier les inconvénients des techniques de l'art antérieur en proposant un dispositif électrique comprenant une couche réticulée respectueuse de l'environnement, tout en garantissant de bonnes propriétés électriques et mécaniques tout au long de la vie du
25 dispositif électrique.

La présente invention a pour objet un dispositif électrique comprenant une couche réticulée obtenue à partir d'une composition polymère réticulable comprenant un matériau polymère et un agent de protection, caractérisé en ce que l'agent de protection est un oligomère de siloxane.

30 L'invention présente avantageusement un dispositif électrique respectueux de l'environnement, avec un système de protection ne comprenant pas de composé à base de plomb. Plus particulièrement, la couche réticulée de l'invention ne comprend pas de composé à base de plomb.

En outre, la couche réticulée de l'invention présente de très bonnes propriétés mécaniques et électriques, notamment une absorption d'eau ainsi que des pertes diélectriques limitées de façon significative grâce à ce nouvel agent de protection.

5 La couche réticulée du dispositif électrique de l'invention a ainsi des propriétés d'isolation électrique stables dans le temps.

Plus particulièrement, la couche réticulée de l'invention présente des pertes diélectriques, évaluées par la valeur de tangente delta ($\tan \delta$) selon la norme ASTM D150 :

- 10 - d'au plus 0,020 à 130°C, après une immersion dans l'eau à 90°C pendant deux semaines, et/ou
- d'au plus 0,020 à 130°C, après une immersion dans l'eau à 90°C pendant quatre semaines.

15 L'oligomère de siloxane

L'oligomère de siloxane de la présente invention est destiné à contrôler et à réduire l'absorption d'eau dans le dispositif électrique. Il permet avantageusement de garantir une bonne isolation électrique du dispositif électrique dans le temps, en remplacement des oxydes de plomb utilisés dans

20 l'art antérieur pour ce type de fonction.

Dans la présente invention, on entend par le terme « oligomère de siloxane » un composé issu de l'enchaînement covalent d'un petit nombre de motifs monomères identiques ou différents de siloxane, et plus particulièrement issu de l'enchaînement covalent d'au moins deux motifs

25 monomères identiques ou différents de siloxane. De préférence, le nombre de motifs monomères de l'oligomère de siloxane peut aller de 2 à 40, de préférence de 2 à 20, et de façon particulièrement préférée de 2 à 10.

L'oligomère de siloxane comprend classiquement au moins deux groupements « Si-O », ces groupements étant notamment constitutifs de sa

30 chaîne principale. En outre, l'oligomère de siloxane peut comprendre au moins un groupement alkoxy.

De préférence, l'oligomère de siloxane est un oligomère alkylé, ou en d'autres termes un oligomère comprenant au moins un groupement alkyle.

L'oligomère alkylé peut comprendre optionnellement au moins un groupement alcène.

Selon une première variante, l'oligomère de siloxane alkylé peut comprendre au moins un groupement alkyle et au moins un groupement
5 alcène. Le groupement alcène peut être du type vinyle, tel que par exemple le groupement $\text{CH}_2=\text{CH}-$. On parle alors d'oligomère de siloxane alkylé et vinylié.

Selon une seconde variante, l'oligomère de siloxane alkylé peut ne comprendre que des groupements alkyles.

L'oligomère de siloxane peut être linéaire, cyclique et/ou ramifié.

10 Dans un premier mode de réalisation, l'oligomère de siloxane peut être du type homo-oligomère. A ce titre, l'homo-oligomère de siloxane est un composé issu de l'enchaînement covalent d'un petit nombre de motifs monomères identiques.

Ledit motif monomère, ou en d'autres termes chacun des motifs
15 monomères constitutifs de l'homo-oligomère, peut comprendre au moins un groupement alkoxy.

Ledit groupement alkoxy peut être le groupement $-\text{OR}_2$ décrit ci-après dans la formule I, ou bien un groupement alkoxy dont le groupement alkyle est différent de R_2 .

20 Plus particulièrement, l'oligomère de siloxane du type homo-oligomère peut être défini selon la formule I suivante :



dans laquelle:

- R_1 est choisi parmi les groupements suivants : alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ (linéaire ou ramifié), halogène, vinyle, méthacryloxyalkyle, acryloxyalkyle,
30 glycidylloxyalkyle, bisalkoxysilylalkyle ;
- R_2 sont des groupements identiques ou différents et peuvent être choisis indépendamment les uns des autres parmi les groupements suivants: alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ (linéaire ou ramifié), de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_3$ (linéaire ou ramifié) ; et

- n est un entier indiquant le degré d'oligomérisation et peut aller de 2 à 40, de préférence de 2 à 20, de préférence de 2 à 10, et de façon particulièrement préférée de 2 à 5.

De préférence, R₁ est choisi parmi les groupements suivants : CH₃-,
 5 C₂H₅-, C₃H₇-, i-C₄H₉-, C₆H₁₃-, i-C₆H₁₃-, CH₂=CH- (vinyle); et R₂ est choisi parmi les groupements suivants: CH₃- ou C₂H₅-.

De façon particulièrement préférée, R₁ est CH₃- et R₂ est C₂H₅-.

Dans un second mode de réalisation, l'oligomère de siloxane peut être du type co-oligomère. A ce titre, le co-oligomère de siloxane est un composé
 10 issu de l'enchaînement covalent d'un petit nombre de motifs monomères différents, de préférence d'au moins deux motifs monomères différents.

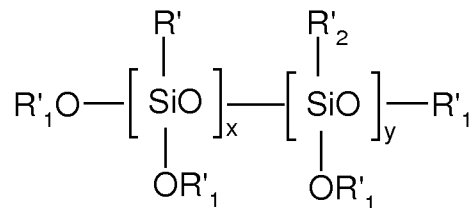
Lesdits deux motifs monomères différents peuvent comprendre :

- un premier motif monomère comprenant au moins un premier groupement alkoxye, et
- 15 - un deuxième motif monomère comprenant au moins un deuxième groupement alkoxye, le deuxième groupement alkoxye pouvant être notamment identique ou différent au premier groupement alkoxye.

Ledit premier groupement alkoxye peut être le groupement -OR'₁ décrit ci-après dans la formule II, ou bien un groupement alkoxye dont le
 20 groupement alkyle est différent de R'₁.

Ledit deuxième groupement alkoxye peut être le groupement -OR'₁ décrit ci-après dans la formule II, ou bien un groupement alkoxye dont le groupement alkyle est différent de R'₁.

Plus particulièrement, l'oligomère de siloxane du type co-oligomère
 25 peut être défini selon la formule II suivante :



30 dans laquelle :

- R'₁ sont des groupements identiques ou différents et peuvent être choisis indépendamment les uns des autres parmi les groupements suivants : alkyle en C₁-C₆ (linéaire ou ramifié), de préférence en C₁-C₃ (linéaire ou ramifié) ;

- R' et R'₂ sont des groupements identiques ou différents et peuvent être choisis indépendamment l'un de l'autre parmi les groupements suivants : alkyle en C₁-C₆ (linéaire ou ramifié), halogène, vinyle, méthacryloxyalkyle, acryloxyalkyle, glycidioxyalkyle, bisalkoxysilylalkyle ; et

5 - x et y sont des entiers identiques ou différents, dont la somme indique le degré d'oligomérisation. La somme « x + y » peut aller de 2 à 40, de préférence de 2 à 20, de préférence de 2 à 10, et de façon particulièrement préférée de 2 à 5.

De préférence, R'₂ et R' sont choisis indépendamment parmi les
10 groupements suivants : CH₃-, C₂H₅-, C₃H₇-, i-C₄H₉-, C₆H₁₃-, i-C₆H₁₃-, CH₂=CH- (vinyle); et R'₁ est choisi parmi les groupements suivants: CH₃- ou C₂H₅-.

De façon particulièrement préférée, R'₁ est C₂H₅-, R' est CH₂=CH-, et R'₂ est C₃H₇-.

Le co-oligomère du second mode de réalisation peut être de préférence
15 un oligomère de siloxane alkylé et vinylé.

La composition réticulable de l'invention peut comprendre une quantité suffisante d'oligomère(s) de siloxane pour pouvoir obtenir les propriétés désirées.

A titre d'exemple, la composition polymère réticulable peut
20 comprendre au plus 10,0 parties en poids d'oligomère de siloxane, et de préférence au plus 5,0 parties en poids d'oligomère de siloxane, pour 100 parties en poids de matériau polymère dans la composition réticulable. La composition polymère réticulable peut comprendre en outre au moins 0,1
25 partie en poids d'oligomère de siloxane pour 100 parties en poids de matériau polymère dans la composition réticulable.

Dans la présente invention, l'homo-oligomère de siloxane est notamment l'agent de protection particulièrement préféré pour optimiser les propriétés désirées.

La composition polymère réticulable de l'invention peut comprendre en
30 outre au moins un monomère de siloxane.

Le monomère de siloxane comprend classiquement un unique groupement « Si-O ». En outre, le monomère de siloxane peut comprendre au moins un groupement alkoxy.

A titre d'exemple, un monomère de siloxane peut être :

- un composé représenté par la formule I avec $n = 1$, ou

- un composé représenté par la formule II avec $x = 1$ et $y = 0$, ou $x = 0$ et $y = 1$.

5 La composition polymère réticulable peut comprendre au plus 10,0 parties en poids de monomère de siloxane, et de préférence au plus 5,0 parties en poids de monomère de siloxane, pour 100 parties en poids de matériau polymère dans la composition polymère réticulable. La composition polymère réticulable peut comprendre en outre au moins 0,1 partie en poids
10 de monomère de siloxane pour 100 parties en poids de matériau polymère dans la composition polymère réticulable.

Le matériau polymère

Le matériau polymère de l'invention peut comprendre un ou plusieurs
15 polymère(s), le terme « polymère » pouvant s'entendre par tout type de polymère bien connu de l'homme du métier tel que homopolymère ou copolymère (e.g. copolymère séquencé, copolymère statistique, terpolymère, ..etc).

Le matériau polymère est notamment différent de l'oligomère de
20 siloxane. Le matériau polymère est classiquement issu de l'enchaînement covalent d'un grand nombre de motifs monomères identiques ou différents, et plus particulièrement issu de l'enchaînement covalent de plus de 40 motifs monomères identiques ou différents.

Le polymère peut être du type thermoplastique ou élastomère, et peut
25 être réticulé par des techniques étant bien connues de l'homme du métier.

Dans un mode de réalisation particulier, le matériau polymère, ou en d'autres termes la matrice polymère de la composition réticulable, peut comprendre un ou plusieurs polymères d'oléfine, et de préférence un ou plusieurs polymères d'éthylène et/ou un ou plusieurs polymères de propylène.
30 Un polymère d'oléfine est classiquement un polymère obtenu à partir d'au moins un monomère d'oléfine.

Plus particulièrement, le matériau polymère comprend plus de 50% en poids de polymère(s) d'oléfine, de préférence plus de 70% en poids de

polymère(s) d'oléfine, et de façon particulièrement préféré plus de 90% en poids de polymère(s) d'oléfine, par rapport au poids total de matériau polymère. De préférence, le matériau polymère est uniquement composé d'un ou de plusieurs polymère(s) d'oléfine, et de préférence d'un ou de plusieurs polymère(s) d'éthylène.

A titre d'exemple, le matériau polymère de l'invention peut comprendre un ou plusieurs polymères d'oléfine choisis parmi un polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE); un polyéthylène très basse densité (VLDPE); un polyéthylène basse densité (LDPE); un polyéthylène moyenne densité (MDPE); un polyéthylène haute densité (HDPE); un copolymère élastomère d'éthylène-propylène (EPR); un terpolymère éthylène propylène diène monomère (EPDM); un copolymère d'éthylène et de vinyle ester tel qu'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA); un copolymère d'éthylène et d'acrylate tel qu'un copolymère d'éthylène et d'acrylate de butyle (EBA) ou un copolymère d'éthylène et d'acrylate de méthyle (EMA); un copolymère d'éthylène et d'alpha-oléfine tel qu'un copolymère d'éthylène et d'octène (PEO) ou un copolymère d'éthylène et de butène (PEB); un polymère d'oléfine fonctionnalisé ; du polypropylène ; un copolymère du propylène ; et un de leurs mélanges.

De préférence, le matériau polymère est choisi parmi un terpolymère d'éthylène-propylène-(diène)-monomère (EPDM), un caoutchouc d'éthylène-propylène (EPR), et un de leur mélange.

La composition polymère réticulable de l'invention peut comprendre au moins 20 % en poids de matériau polymère, de préférence au moins 30 % en poids de matériau polymère, et de préférence au moins 40% en poids de matériau polymère, par rapport au poids total de la composition polymère réticulable.

La composition polymère réticulable

La composition polymère de l'invention est une composition réticulable. Elle peut être avantageusement exempte de composés halogénés.

La composition polymère réticulable est réticulée par des procédés de réticulation bien connus de l'homme du métier, tels que par exemple la

réticulation peroxyde, la réticulation par faisceau d'électrons, la réticulation silane, la réticulation par rayonnement ultra-violets, ..etc.

La procédé préféré pour réticuler la composition polymère est la réticulation peroxyde. A ce titre, la composition polymère réticulable peut
5 comprendre un agent de réticulation du type peroxyde organique.

La composition polymère peut comprendre une quantité suffisante d'un ou de plusieurs agents de réticulation, afin d'obtenir ladite couche réticulée.

A titre d'exemple, la composition polymère réticulable peut
comprendre de 0,01 à 10,0 parties en poids d'agent de réticulation pour 100
10 parties en poids de matériau polymère dans la composition polymère réticulable.

De préférence, notamment lors de l'utilisation d'un agent de réticulation de type peroxyde organique, la composition polymère réticulable peut avantageusement comprendre au plus 5,0 parties en poids d'agent de
15 réticulation, et de préférence au plus 2,0 parties en poids d'agent de réticulation, pour 100 parties en poids de matériau polymère dans la composition polymère réticulable.

La composition polymère de l'invention peut comprendre en outre un oxyde métallique, tel que par exemple de l'oxyde de zinc (ZnO). Selon le type
20 de matériau polymère utilisé, l'oxyde métallique peut jouer le rôle de stabilisant thermique ou/et améliorer les propriétés électriques de la couche réticulée.

L'oxyde métallique peut être ajouté à la composition polymère réticulable en une quantité pouvant aller de 1,0 à 10,0 parties en poids pour
25 100 parties en poids de matériau polymère.

Les charges

La composition polymère réticulable de l'invention peut en outre comprendre une ou plusieurs charges.

30 La charge de l'invention peut être une charge minérale ou organique. Elle peut être choisie parmi une charge inerte ou renforçante.

La charge inerte ou renforçante peut être choisi parmi au moins l'une des charges suivantes : de l'argile (Kaolin), de préférence calcinée ; de la craie ; du talc.

Dans un mode de réalisation particulier, la composition polymère réticulable de l'invention ne comprend pas de charge hydratée ou apte à libérer de l'eau. A titre d'exemple de charge hydratée ou apte à libérer de l'eau, on peut citer les hydroxydes métalliques tels que par exemple le dihydroxyde de magnésium (MDH) ou le trihydroxyde d'aluminium (ATH). Ce type de charges présente l'inconvénient d'agir de façon néfaste sur les propriétés souhaitées dans la présente invention.

La composition polymère réticulable peut comprendre au moins 1% en poids de charge(s), de préférence au moins 10% en poids de charge(s), et de préférence au plus 50% en poids de charge(s), par rapport au poids total de la composition polymère réticulable.

Selon une autre caractéristique de l'invention, et afin de garantir un dispositif électrique dit « *Halogen-Free* », le dispositif électrique, ou en d'autres termes les éléments qui composent ledit dispositif électrique, ne comprend/comprennent de préférence pas de composés halogénés. Ces composés halogénés peuvent être de toutes natures, tels que par exemple des polymères fluorés ou des polymères chlorés comme le polychlorure de vinyle (PVC), des plastifiants halogénés, des charges minérales halogénées, ..etc.

Les additifs

La composition polymère réticulable de l'invention peut typiquement comprendre en outre des additifs en une quantité de 0,01 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition polymère réticulable.

Les additifs sont bien connus de l'homme du métier et peuvent être par exemple choisis parmi :

- des agents de protection, tels que des antioxydants, des anti-UV, des anti-cuivre, des agents anti-arborescences d'eau,
- des agents de mise en œuvre, tels que des plastifiants, des lubrifiants (e.g. stéarate de zinc), des huiles, des cires,
- des agents compatibilisants,
- des agents de couplage,

- des retardateurs de grillage,
- des pigments,
- des catalyseurs de réticulation,
- des coagents de réticulation tels que des triallyl cyanurates,
- 5 - et un de leurs mélanges.

Plus particulièrement, les antioxydants permettent de protéger la composition des contraintes thermiques engendrées lors des étapes de fabrication du dispositif ou de fonctionnement du dispositif.

Les antioxydants sont choisis de préférence parmi :

- 10 - les antioxydants phénoliques à encombrement stérique tels que le tetrakisméthylène(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamate) méthane, le octadecyl 3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényle)propionate, le 2,2'-thiodiéthylène bis[3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényle) propionate], le 2,2'-Thiobis(6-t-butyle-4-méthylephénol), le 2,2'-méthylènebis(6-t-butyle-4-
15 méthylphénol), le 1,2-Bis(3,5-di-t-butyle-4-hydroxyhydrocinnamoyl) hydrazine, et le [2,2'-oxamido-bis(éthyl 3(3,5-di-t-butyle-4-hydroxyphényle) propionate)];
- les thioéthers tels que le 4,6-bis(octylthiométhyle)-o-crésol, le Bis[2-méthyle-4-{ 3-n-alkyle (C12 ou C14)thiopropionyloxy } -5-t-
20 butylphényle]sulfide et le Thiobis-[2-t-butyl-5-méthyle-4,1-phénylène] bis [3-(dodecyltio)propionate] ;
- les antioxydants à base de soufre tels que le Dioctadecyl-3,3'-thiodipropionate ou le Didodecyl-3,3'-thiodipropionate ;
- les antioxydants à base de phosphore tels que les phosphites ou
25 phosphonates comme par exemple le Tris(2,4-di-t-butyl-phényle)phosphite ou le Bis(2,4-di-t-butylphényle) pentaerythritol diphosphite ; et
- les antioxydants de type amine tels que les phénylène diamines (IPPD, 6PPD...), les diphenylamine styrène, les diphenylamines, les mercapto benzimidazoles et le 2,2,4-trimethyl-1,2 dihydroquinoline polymérisé (TMQ).
- 30 Les TMQ peuvent avoir différents grades, à savoir :
 - un grade dit « standard » avec un faible degré de polymérisation, c'est-à-dire avec un taux de monomère résiduel supérieur à 1% en poids et

ayant une teneur en NaCl résiduelle pouvant aller de 100 ppm à plus de 800 ppm (parties par million massiques) ;

- un grade dit « à haut degré de polymérisation » avec un haut degré de polymérisation, c'est-à-dire avec un taux de monomère résiduel inférieur à 1% en poids et ayant une teneur en NaCl résiduelle pouvant aller de 100 ppm à plus de 800 ppm ;

- un grade dit « à faible teneur en sel résiduel » avec une teneur en NaCl résiduelle inférieure à 100 ppm.

Le type de stabilisant et son taux dans la composition de l'invention sont classiquement choisis en fonction de la température maximale subie par les polymères pendant la production du mélange et pendant leur mise en œuvre, notamment par extrusion, ainsi que selon la durée maximale d'exposition à cette température.

15 La couche réticulée et le dispositif électrique

Dans la présente invention, la couche réticulée peut être facilement caractérisée par la détermination de son taux de gel selon la norme ASTM D2765-01.

Plus particulièrement, ladite couche réticulée peut avoir 20 avantageusement un taux de gel, selon la norme ASTM D2765-01 (extraction au xylène), d'au moins 50%, de préférence d'au moins 70%, de préférence d'au moins 80%, et de façon particulièrement préférée d'au moins 90%.

La couche réticulée de l'invention peut être choisie parmi une couche électriquement isolante, une gaine de protection, et leur combinaison. La 25 couche réticulée de l'invention peut être la couche la plus à l'extérieur du dispositif électrique.

Dans la présente invention, on entend par « couche électriquement isolante » une couche dont la conductivité électrique peut être d'au plus 1.10⁻⁹ S/m (siemens par mètre) (à 25°C), et de préférence d'au plus 30 1.10⁻¹² S/m (à 25°C).

La couche réticulée de l'invention peut être une couche extrudée ou une couche moulée, par des procédés bien connus de l'homme du métier.

Le dispositif électrique de l'invention concerne plus particulièrement le domaine des câbles électriques ou des accessoires pour câble électrique, fonctionnant en courant continu (DC) ou en courant alternatif (AC).

Le dispositif électrique de l'invention peut être un câble électrique ou
5 un accessoire pour câble électrique.

Selon un premier mode de réalisation, le dispositif selon l'invention est un câble électrique comprenant un élément électriquement conducteur allongé, entouré par ladite couche réticulée. De préférence la couche réticulée est une couche électriquement isolante.

10 Dans ce mode de réalisation, la couche réticulée est de préférence une couche extrudée par des techniques bien connues de l'homme du métier.

La couche réticulée de l'invention peut entourer l'élément électriquement conducteur allongé selon plusieurs variantes.

Selon une première variante, la couche réticulée peut être directement
15 en contact physique avec l'élément électriquement conducteur allongé. On parle dans cette première variante de câble basse tension.

Selon une deuxième variante, la couche réticulée peut être la couche électriquement isolante d'un système isolant comprenant :

- une première couche semi-conductrice entourant l'élément
20 électriquement conducteur,
- une couche électriquement isolante entourant la première couche semi-conductrice, et
- une deuxième couche semi-conductrice entourant la couche électriquement isolante.

25 Plus particulièrement, l'élément électriquement conducteur allongé peut être entouré par une première couche semi-conductrice, une couche électriquement isolante entourant la première couche semi-conductrice, et une deuxième couche semi-conductrice entourant la couche électriquement isolante, la couche réticulée étant la couche électriquement isolante.

30 On parle dans cette deuxième variante de câble moyenne ou haute tension.

Selon un deuxième mode de réalisation, le dispositif selon l'invention est un accessoire pour câble électrique, ledit accessoire comprenant ladite couche réticulée.

Ledit accessoire est destiné à entourer, ou entoure lorsqu'il est positionné autour du câble, l'élément électriquement conducteur allongé d'un câble électrique. Plus particulièrement, ledit accessoire est destiné à entourer ou entoure un câble électrique, et de préférence il est destiné à entourer ou entoure au moins une partie ou extrémité d'un câble électrique. L'accessoire peut être notamment une jonction ou une terminaison pour câble électrique.

L'accessoire peut être typiquement un corps longitudinal creux, tel que par exemple une jonction ou une terminaison pour câble électrique, dans lequel au moins une partie d'un câble électrique est destinée à être positionnée.

L'accessoire comporte au moins un élément semi-conducteur et au moins un élément électriquement isolant, ces éléments étant destinés à entourer au moins une partie ou extrémité d'un câble électrique. L'élément semi-conducteur est bien connu pour contrôler la géométrie du champ électrique, lorsque le câble électrique, associé audit accessoire, est sous tension.

La couche réticulée de l'invention peut être ledit élément électriquement isolant de l'accessoire.

Lorsque l'accessoire est une jonction, cette dernière permet de connecter ensemble deux câbles électriques, la jonction étant destinée à entourer ou entourant au moins en partie ces deux câbles électriques. Plus particulièrement, l'extrémité de chaque câble électrique destiné à être connecté est positionnée à l'intérieur de ladite jonction.

Lorsque le dispositif de l'invention est une terminaison pour câble électrique, la terminaison est destinée à entourer ou entoure au moins en partie un câble électrique. Plus particulièrement, l'extrémité du câble électrique destiné à être connecté est positionnée à l'intérieur de ladite terminaison.

Lorsque le dispositif électrique est un accessoire pour câble électrique, la couche réticulée est de préférence une couche moulée par des techniques bien connues de l'homme du métier.

Dans la présente invention, l'élément électriquement conducteur
5 allongé du câble électrique peut être un fil métallique ou une pluralité de fils métalliques, torsadé(s) ou non, notamment en cuivre et/ou en aluminium, ou un de leurs alliages.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'un
10 câble électrique selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- i. extruder la composition polymère réticulable autour d'un élément électriquement conducteur allongé, pour obtenir une couche extrudée, et
- 15 ii. réticuler la couche extrudée de l'étape i.

L'étape i peut être réalisée par des techniques bien connues de l'homme du métier, à l'aide d'une extrudeuse.

Lors de l'étape i, la composition en sortie d'extrudeuse est dite « non réticulée », la température ainsi que le temps de mise en œuvre au sein
20 de l'extrudeuse étant optimisés en conséquent.

On entend par « non réticulée » une couche dont le taux de gel selon la norme ASTM D2765-01 (extraction au xylène) est d'au plus 20%, de préférence d'au plus 10%, de préférence d'au plus 5%, et de façon particulièrement préférée de 0%.

25 En sortie d'extrudeuse, on obtient donc une couche extrudée autour dudit élément électriquement conducteur, pouvant être ou non, directement en contact physique avec ledit élément électriquement conducteur.

Préalablement à l'étape i, les composés constitutifs de la composition polymère de l'invention peuvent être mélangés, notamment avec le matériau
30 polymère à l'état fondu, afin d'obtenir un mélange homogène. La température au sein du mélangeur peut être suffisante pour obtenir un matériau polymère à l'état fondu, mais est limitée pour éviter la décomposition de l'agent de réticulation lorsqu'il existe, et donc la réticulation du matériau polymère.

Puis, le mélange homogène peut être granulé, par des techniques bien connues de l'homme du métier. Ces granulés peuvent ensuite alimenter une extrudeuse pour réaliser l'étape i. Alternativement, le mélange peut être préparé sous forme de bandes, notamment lorsque le matériau polymère est du type élastomère, les bandes étant mise en œuvre pour alimenter une extrudeuse pour réaliser l'étape i.

L'étape ii peut être réalisée par voie thermique, par exemple à l'aide d'une ligne continue de vulcanisation (« CV line »), d'un tube vapeur, d'un bain de sel fondu, d'un four ou d'une chambre thermique, ces techniques étant bien connues de l'homme du métier.

L'étape ii permet ainsi d'obtenir une couche réticulée, ayant notamment un taux de gel, selon la norme ASTM D2765-01, d'au moins 40%, de préférence d'au moins 50%, de préférence d'au moins 60%, et de façon particulièrement préférée d'au moins 70%.

15

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'un accessoire pour câble électrique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- i. mouler la composition polymère réticulable, pour obtenir une couche moulée, et
- ii. réticuler la couche moulée de l'étape i.

L'étape i peut être réalisée par des techniques bien connues de l'homme du métier, notamment par moulage ou injection-moulage.

Préalablement à l'étape i, les composés constitutifs de la composition polymère de l'invention peuvent être mélangés, comme décrit ci-avant pour la fabrication d'un câble.

L'étape ii peut être réalisée par voie thermique, par exemple à l'aide d'un moule chauffant, qui peut être le moule utilisé dans l'étape i. Dans le moule, la composition de l'étape i peut ensuite être soumise à une température suffisante et pendant un temps suffisant, pour pouvoir obtenir la réticulation souhaitée. On obtient alors une couche moulée et réticulée.

L'étape ii permet ainsi d'obtenir une couche réticulée, ayant notamment un taux de gel, selon la norme ASTM D2765-01, d'au moins 40%,

de préférence d'au moins 50%, de préférence d'au moins 60%, et de façon particulièrement préférée d'au moins 70%.

La couche réticulée peut être également caractérisée par la norme NF EN 60811-2-1 (ou « Hot Set Test ») avec un fluage à chaud sous charge
5 (allongement sous charge en pourcentage) d'au plus 175%.

Dans la présente invention, la température de réticulation et le temps de réticulation de la couche extrudée et/ou moulée mis en œuvre sont notamment fonctions de l'épaisseur de la couche, du nombre de couches, de la présence ou non d'un catalyseur de réticulation, du type de réticulation, ..etc.

10 L'homme du métier pourra facilement déterminer ces paramètres en suivant l'évolution de la réticulation grâce à la détermination du taux de gel selon la norme ASTM D2765-01 pour obtenir une couche réticulée.

Lorsqu'une extrudeuse est utilisée, le profil de température de l'extrudeuse et la vitesse d'extrusion sont des paramètres sur lesquels
15 l'homme du métier pourra également jouer pour garantir l'obtention des propriétés souhaitées.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lumière de la description d'exemples non limitatifs d'un câble électrique selon l'invention et d'accessoire pour câble électrique selon
20 l'invention, faits en référence aux figures.

La figure 1 représente une vue schématique d'un câble électrique selon un mode de réalisation préféré conforme à l'invention.

La figure 2 représente une vue schématique d'un dispositif électrique selon l'invention, comprenant une jonction en coupe longitudinale, cette
25 jonction entourant l'extrémité de deux câbles électriques.

La figure 3 représente une vue schématique d'un dispositif électrique selon une première variante de l'invention, comprenant une terminaison en coupe longitudinale, cette terminaison entourant l'extrémité d'un unique câble électrique.

30 Pour des raisons de clarté, seuls les éléments essentiels pour la compréhension de l'invention ont été représentés de manière schématique, et ceci sans respect de l'échelle.

Le câble d'énergie 1 à moyenne ou haute tension, illustré dans la figure 1, comprend un élément conducteur 2 central allongé, notamment en cuivre ou en aluminium. Le câble d'énergie 1 comprend en outre plusieurs couches disposées successivement et coaxialement autour de cet élément

5 conducteur 2, à savoir : une première couche 3 semi-conductrice dite « couche semi-conductrice interne », une couche 4 électriquement isolante, une deuxième couche 5 semi-conductrice dite « couche semi-conductrice externe », un écran métallique 6 de mise à la terre et/ou de protection, et une gaine extérieure de protection 7.

10 La couche 4 électriquement isolante est une couche extrudée et réticulée, pouvant être obtenue à partir de la composition polymère réticulable selon l'invention.

Les couches semi-conductrices sont également des couches extrudées et réticulées.

15 La présence de l'écran métallique 6 et de la gaine extérieure de protection 7 est préférentielle, mais non essentielle, cette structure de câble étant en tant que telle bien connue de l'homme du métier.

La figure 2 représente un dispositif 101 comprenant une jonction 20 entourant en partie deux câbles électriques 10a et 10b.

20 Plus particulièrement, les câbles électriques 10a et 10b comprennent respectivement une extrémité 10'a et 10'b, destinées à être entourées par la jonction 20.

Le corps de la jonction 20 comporte un premier élément semi-conducteur 21 et un second élément semi-conducteur 22, séparés par un

25 élément électriquement isolant 23, lesdits éléments semi-conducteur 21, 22 et ledit élément électriquement isolant 23 entourent les extrémités 10'a et 10'b respectivement des câbles électriques 10a et 10b.

Cette jonction 20 permet de connecter électriquement le premier câble 10a au second câble 10b, notamment grâce à un connecteur électrique 24

30 disposé au centre de la jonction 20.

Ledit élément électriquement isolant 23 peut être une couche réticulée telle que décrite dans l'invention.

Le premier câble électrique 10a comprend un conducteur électrique 2a entouré par une première couche semi-conductrice 3a, une couche électriquement isolante 4a entourant la première couche semi-conductrice 3a, et une seconde couche semi-conductrice 5a entourant la couche
5 électriquement isolante 4a.

Le second câble électrique 10b comprend un conducteur électrique 2b entouré par au moins une première couche semi-conductrice 3b, une couche électriquement isolante 4b entourant la première couche semi-conductrice 3b, et une seconde couche semi-conductrice 5b entourant la couche
10 électriquement isolante 4b.

Ces câbles électriques 10a et 10b peuvent être ceux décrits dans la présente invention.

A ladite extrémité 10'a, 10'b de chaque câble électrique 10a, 10b, la seconde couche semi-conductrice 5a, 5b est au moins partiellement dénudée afin que la couche électriquement isolante 4a, 4b soit au moins partiellement
15 positionnée à l'intérieur de la jonction 20, sans être recouverte de la seconde couche semi-conductrice 5a, 5b du câble.

A l'intérieur de la jonction 20, les couches électriquement isolantes 4a, 4b sont directement en contact physique avec l'élément électriquement isolant
20 23 et le premier élément semi-conducteur 21 de la jonction 20. Les deuxièmes couches semi-conductrices 5a, 5b sont directement en contact physique avec le second élément semi-conducteur 22 de la jonction 20.

La figure 3 représente un dispositif 102 comprenant une terminaison 30 entourant un unique câble électrique 10c.

25 Plus particulièrement, le câble électrique 10c comprend une extrémité 10'c, destinée à être entourée par la terminaison 30.

Le corps de la terminaison 30 comporte un élément semi-conducteur 31 et un élément électriquement isolant 32, ledit élément semi-conducteur 31 et ledit élément électriquement isolant 32 entourent l'extrémité 10'c du câble
30 électrique 10c.

Ledit élément électriquement isolant 32 peut être une couche réticulée telle que décrite dans l'invention.

Le câble électrique 10c comprend un conducteur électrique 2c entouré par une première couche semi-conductrice 3c, une couche électriquement isolante 4c entourant la première couche semi-conductrice 3c, et une seconde couche semi-conductrice 5c entourant la couche électriquement isolante 4c.

5 Ce câble électrique 10c peut être celui décrit dans la présente invention.

A ladite extrémité 10'c du câble électrique 10c, la seconde couche semi-conductrice 5c est au moins partiellement dénudée afin que la couche électriquement isolante 4c soit au moins partiellement positionnée à l'intérieur
10 de la terminaison 30, sans être recouverte de la seconde couche semi-conductrice 5c du câble.

A l'intérieur de la terminaison 30, la couche électriquement isolante 4c, est directement en contact physique avec l'élément électriquement isolant 32 de la terminaison 30. La deuxième couche semi-conductrice 5c est
15 directement en contact physique avec l'élément semi-conducteur 31 de la jonction 30.

Exemples

1. Compositions polymères réticulables électriquement isolantes

20 Le tableau 1 ci-dessous rassemble des compositions polymères réticulables dont les quantités des composés sont exprimées en parties en poids pour 100 parties en poids de matériau polymère dans la composition polymère réticulable.

Le matériau polymère dans le tableau 1 est composé uniquement
25 d'EPDM.

Les compositions C1 à C4 sont des essais comparatifs, et les compositions I1 à I2 sont conformes à l'invention.

Compositions polymères réticulables	C1	C2	C3	C4	I1	I2
Matériau polymère	100	100	100	100	100	100
Charge	65	65	65	65	65	65
Stabilisant thermique	5	5	5	5	5	5

Oxyde de plomb	4	0	0	0	0	0
VTEO	0	2	0	0	0	0
MEMO	0	0	2	0	0	0
VTMOEO	0	0	0	4	0	0
Oligomère de siloxane1	0	0	0	0	2	0
Oligomère de siloxane 2	0	0	0	0	0	2
Agents de mise en œuvre	24	24	24	24	24	24
Co-agent de réticulation	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
Antioxydant	1	1	1	1	1	1
Agent de réticulation	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67

Tableau 1

L'origine des composés du tableau 1 est la suivante :

- Matériau polymère est de l'EPDM commercialisé par la société Dow
5 sous la référence Nordel IP4520 ;
- Charge inerte est du kaolin calciné commercialisé par la société
IMERYS sous la référence Polarite 503S ;
- Stabilisant thermique est de l'oxyde de zinc (ZnO), commercialisé par
la société Grillo-Werke AG sous la référence ZnO pharma4 ;
- 10 - Oxyde de plomb commercialisé par la société OMYA sous la référence
Multidisperse ERD90 ;
- VTEO est un monomère de silane du type vinyltriéthoxy silane,
commercialisé par la société Evonik sous la référence Dynasytan VTEO;
- MEMO est un monomère de silane du type methacryloxy
15 propyltriméthoxy silane, commercialisé par la société Evonik sous la référence
Dynasytan MEMO ;
- VTMOEO est un monomère de silane du type vinyltriméthoxy ethoxy
silane, commercialisé par la société Evonik sous la référence Dynasytan
VTMOEO ;
- 20 - Oligomère de siloxane 1 comprend un homo-oligomère de
méthyltriéthoxysilane, et est commercialisé par la société Crompton sous la
référence Silquest RC-1 Silane ;

- Oligomère de siloxane 2 comprend un co-oligomère de siloxane avec des groupements vinyl, propyl et éthoxy, et est commercialisé par la société Evonik sous la référence Dynasytan 6598;

- Agents de mise en œuvre comprend :

5 - 3 parties en poids de cire polyéthylène pour 100 parties en poids de matériau polymère dans la composition polymère réticulable, ladite cire étant commercialisée par la société Honeywell sous la référence Polyethylene A-C ;

10 - 1 partie en poids de stéarate de zinc (lubrifiant) pour 100 parties en poids de matériau polymère dans la composition polymère réticulable, ledit stéarate de zinc étant commercialisé par la société Peter Greven sous la référence LIGA ; et

15 - 20 parties en poids d'huile paraffinique pour 100 parties en poids de matériau polymère dans la composition polymère réticulable, ladite huile paraffinique étant commercialisée par la société Nynas sous la référence Nypar ;

20 - Co-agent de réticulation est un triallyl cyanurate, commercialisé par la société Kettlitz sous la référence TAC/70 ;

- Antioxydant est un 2,2,4-triméthyl-1,2 dihydroquinoline polymérisé, commercialisé par la société Flexsys sous la référence Flectol TMQ ; et

25 - Agent de réticulation est un peroxyde organique du type Dicumyl peroxide (DCP), commercialisé par la société Arkema sous la référence Luperox DCP, dont le temps de demi-vie est de 6 minutes à 162 °C.

2. Préparation des couches réticulées

Les compositions rassemblées dans le tableau 1 sont mises en œuvre comme suit.

30 Dans un premier temps, pour chaque composition (C1 à C4, I1 et I2), on mélange les différents constituants avec le matériau polymère (EPDM) à une température d'environ 115 à 120 °C, dans un mélangeur interne.

Dans un second temps, une fois les compositions mélangées, on forme des plaques de 100 x 100 mm avec une épaisseur de 1 mm, à l'aide d'un bicylindre à l'intérieur duquel passent les compositions mélangées.

Enfin, lesdites plaques sont réticulées dans une presse par compression-moulage, à une température de 180 °C.

3. Caractérisation des couches réticulées

Les pertes diélectriques, évaluées par la mesure de tangente delta (Tan δ), ont été mesurées à partir des plaques formées ci-avant, selon la norme ASTM D150 (Protocole de mesure de la tangente delta).

Les mesures sont faites grâce à un analyseur diélectrique Diana sur des échantillons de diamètre 10 cm et d'épaisseur 1mm, prélevés dans les plaques réticulées.

L'échantillon est introduit dans l'analyseur diélectrique Diana et les mesures sont effectuées à une tension de 1 kV. Sur le même échantillon, la mesure de tangente delta est effectuée successivement à 3 températures : 23 °C, 90 °C et 130 °C. Les résultats donnés dans le tableau pour chaque température est la moyenne de 3 mesures effectuées sur 3 échantillons différents. Cette méthode est appliquée successivement de la façon suivante :

- sur les échantillons non vieillis ;
- sur ces mêmes échantillons après immersion à 90 °C dans l'eau distillée pendant 2 semaines ; et
- sur ces mêmes échantillons après immersion à 90 °C dans l'eau distillée pendant 4 semaines.

Les résultats de tangente delta (Tan δ) concernant les plaques réticulées (échantillons) obtenues à partir des compositions C1 à C4, I1 et I2 du tableau 1, sont rassemblés dans le tableau 2 ci-dessous.

Echantillons	Températures de mesure	C1	C2	C3	C4	I1	I2
Tan δ avant immersion	à 90 °C	0,0016	0,0017	0,0018	0,0064	0,0020	0,0019
	à 130 °C	0,0041	0,0053	0,0059	0,0091	0,0052	0,006

Tan δ après immersion dans l'eau à 90°C pendant 2 semaines	à 90°C	0,019	0,0092	0,0112	0,065	0,0031	0,0052
	à 130°C	0,059	0,025	0,028	0,118	0,009	0,015
Tan δ après immersion dans l'eau à 90°C pendant 4 semaines	à 90°C	0,020	0,0082	0,012	0,028	0,0039	0,0076
	à 130°C	0,055	0,024	0,031	0,12	0,012	0,015

Tableau 2

Par conséquent, la couche réticulée de l'invention (Compositions I1 et I2) présente de très bonnes propriétés diélectriques, notamment des valeurs de tangente delta dont l'augmentation est limitée significativement, qui est d'au plus 0,020 à 130°C, après une immersion dans l'eau à 90°C pendant deux semaines, et d'au plus 0,020 à 130°C, après une immersion dans l'eau à 90°C pendant quatre semaines.

Plus particulièrement, ces propriétés sont améliorées d'autant plus grâce à l'utilisation d'un homo-oligomère de siloxane (Composition I1) par rapport à un co-oligomère de siloxane (composition I2).

REVENDICATIONS

1. Dispositif électrique (1, 20, 30) comprenant une couche réticulée (3, 4, 5) obtenue à partir d'une composition polymère réticulable comprenant un matériau polymère et un agent de protection,
5 caractérisé en ce que l'agent de protection est au moins un oligomère de siloxane.
2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oligomère de siloxane comprend de 2 à 40 motifs monomères.
3. Dispositif selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que
10 l'oligomère de siloxane est un homo-oligomère de siloxane
4. Dispositif selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'oligomère de siloxane est un co-oligomère de siloxane.
5. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé en ce que le co-oligomère de siloxane comprend au moins deux motifs monomères différents,
15 lesdits deux motifs monomères comprenant :
 - un premier motif monomère comprenant au moins un premier groupement alkoxy, et
 - un deuxième motif monomère comprenant au moins un deuxième groupement alkoxy.
- 20 6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oligomère de siloxane est un oligomère alkylé ou un oligomère alkylé et vinylé.
7. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition polymère réticulable comprend un
25 agent de réticulation.
8. Dispositif selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est un peroxyde organique.

9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau polymère comprend un ou plusieurs polymères d'oléfine.
- 5 10. Dispositif selon la revendication 9, caractérisé en ce que le matériau polymère est choisi parmi un terpolymère d'éthylène-propylène-(diène)-monomère (EPDM), un caoutchouc d'éthylène-propylène (EPR), et un de leur mélange.
- 10 11. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition polymère réticulable comprend en outre au moins un monomère de siloxane.
12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est un câble électrique comprenant un élément électriquement conducteur allongé, entouré par ladite couche réticulée.
- 15 13. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'élément conducteur allongé (2) est entouré par une première couche semi-conductrice (3), une couche électriquement isolante (4) entourant la première couche semi-conductrice, et une deuxième couche semi-conductrice (5) entourant la couche électriquement isolante, la couche réticulée étant la couche électriquement isolante (4).
- 20 14. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il est un accessoire (20,30) pour câble électrique, ledit accessoire comprenant la couche réticulée.
15. Dispositif selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'accessoire est une jonction ou une terminaison pour câble électrique.

1/2

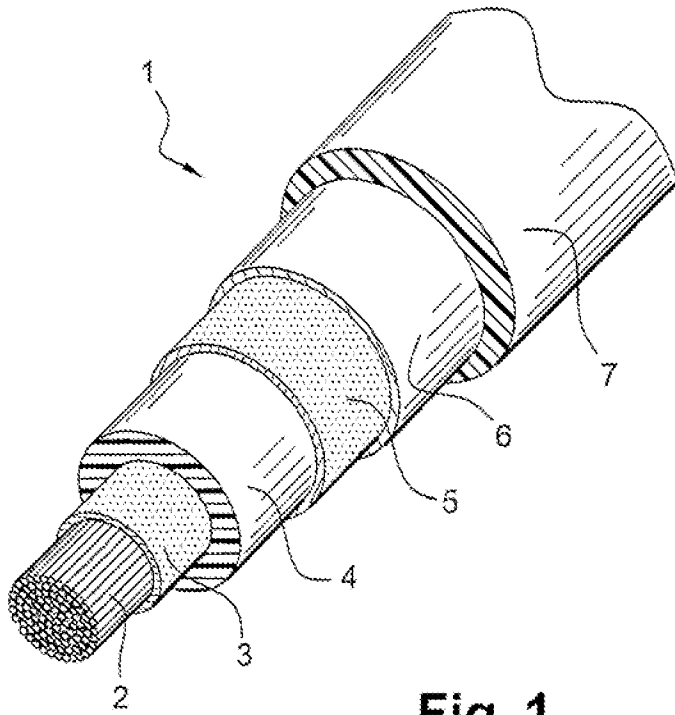


Fig. 1

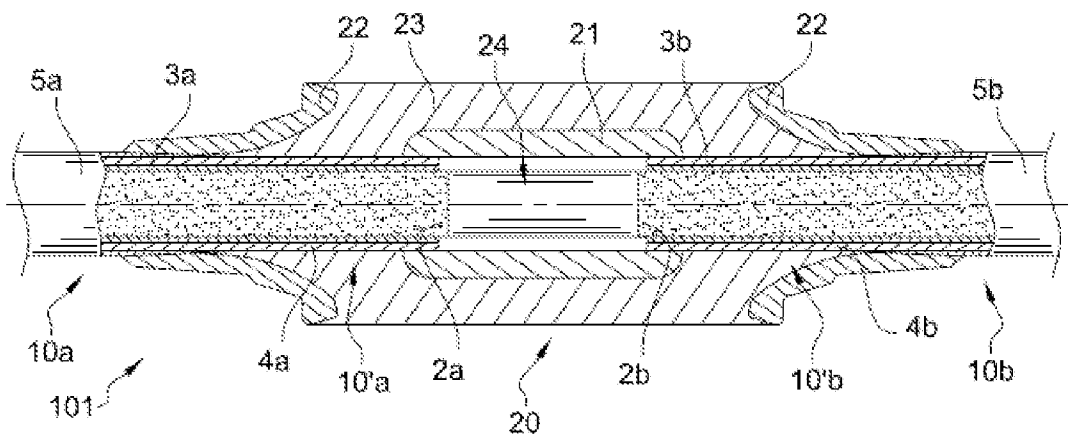


Fig. 2

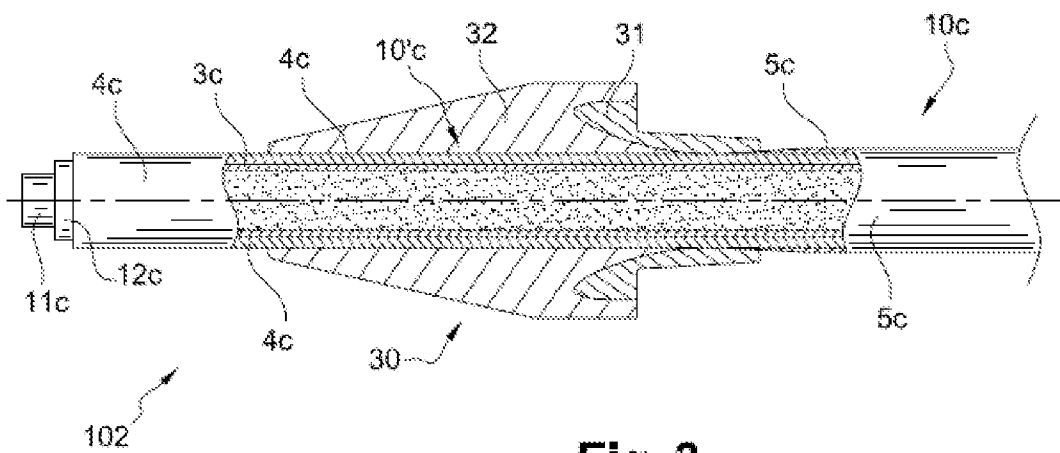


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/050260

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. H01B3/44 C08K5/541 C08K5/5415 H01B7/282
 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)
 H01B C08K

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	EP 0 352 793 A2 (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC [US]) 31 January 1990 (1990-01-31) page 2, line 9 - page 4, line 26; claims 1-14; examples 2-4, 6	1-15
X	US 2011/147042 A1 (MONTES VALDEZ SERGIO ARTURO [MX] ET AL) 23 June 2011 (2011-06-23) paragraph [0001] - paragraph [0031]; tables 1, 3	1-15
X	GB 2 210 045 A (BP CHEM INT LTD [GB]) 1 June 1989 (1989-06-01) page 1, line 1 - page 7, line 3; claims 1-9; example B	1-15
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 9 May 2016	Date of mailing of the international search report 18/05/2016
--	---

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 Marsitzky, Dirk
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/050260

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 114 495 A2 (DOW CORNING [US]) 1 August 1984 (1984-08-01) page 1 - page 13; claims 1-9 -----	1-15
A	US 5 225 469 A (MARINGER MELVIN F [US] ET AL) 6 July 1993 (1993-07-06) column 4, line 6 - column 5, line 59; claims 1-25; examples 1-6 column 10, line 48 - column 12, line 30 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/050260

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0352793	A2	31-01-1990	AT 107681 T 15-07-1994
			CA 1334314 C 07-02-1995
			DE 68916333 D1 28-07-1994
			DE 68916333 T2 06-10-1994
			EP 0352793 A2 31-01-1990
			ES 2054946 T3 16-08-1994
			FI 893623 A 29-01-1990
			JP 2606742 B2 07-05-1997
			JP H0286639 A 27-03-1990
			US 5034278 A 23-07-1991

US 2011147042	A1	23-06-2011	BR PI1005900 A2 02-04-2013
			US 2011147042 A1 23-06-2011

GB 2210045	A	01-06-1989	NONE

EP 0114495	A2	01-08-1984	AU 2288983 A 05-07-1984
			EP 0114495 A2 01-08-1984
			JP S59133253 A 31-07-1984

US 5225469	A	06-07-1993	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/050260

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01B3/44 C08K5/541 C08K5/5415 H01B7/282 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) H01B C08K				
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	EP 0 352 793 A2 (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC [US]) 31 janvier 1990 (1990-01-31) page 2, ligne 9 - page 4, ligne 26; revendications 1-14; exemples 2-4, 6 -----	1-15		
X	US 2011/147042 A1 (MONTES VALDEZ SERGIO ARTURO [MX] ET AL) 23 juin 2011 (2011-06-23) alinéa [0001] - alinéa [0031]; tableaux 1, 3 -----	1-15		
X	GB 2 210 045 A (BP CHEM INT LTD [GB]) 1 juin 1989 (1989-06-01) page 1, ligne 1 - page 7, ligne 3; revendications 1-9; exemple B ----- -/--	1-15		
<table border="0"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <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 9 mai 2016	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 18/05/2016			
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
X	EP 0 114 495 A2 (DOW CORNING [US]) 1 août 1984 (1984-08-01) page 1 - page 13; revendications 1-9 -----	1-15
A	US 5 225 469 A (MARINGER MELVIN F [US] ET AL) 6 juillet 1993 (1993-07-06) colonne 4, ligne 6 - colonne 5, ligne 59; revendications 1-25; exemples 1-6 colonne 10, ligne 48 - colonne 12, ligne 30 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/050260

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0352793	A2	31-01-1990	AT 107681 T 15-07-1994
			CA 1334314 C 07-02-1995
			DE 68916333 D1 28-07-1994
			DE 68916333 T2 06-10-1994
			EP 0352793 A2 31-01-1990
			ES 2054946 T3 16-08-1994
			FI 893623 A 29-01-1990
			JP 2606742 B2 07-05-1997
			JP H0286639 A 27-03-1990
			US 5034278 A 23-07-1991

US 2011147042	A1	23-06-2011	BR PI1005900 A2 02-04-2013
			US 2011147042 A1 23-06-2011

GB 2210045	A	01-06-1989	AUCUN

EP 0114495	A2	01-08-1984	AU 2288983 A 05-07-1984
			EP 0114495 A2 01-08-1984
			JP S59133253 A 31-07-1984

US 5225469	A	06-07-1993	AUCUN
