(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
8 janvier 2009 (08.01.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/004246 A2

(51) Classification internationale des brevets :
H01B 3/44 (2006.01) *H01B 3/30* (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/051084

(22) Date de dépôt international : 18 juin 2008 (18.06.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0755883 20 juin 2007 (20.06.2007) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **NEXANS** [FR/FR]; 16, rue de Monceau, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **KENSICHER, Christèle** [FR/FR]; 9, rue Elie Rochette, F-69007 Lyon (FR). **BOUDIAF, Linda** [FR/FR]; 86, rue du Bouteiller, F-69520 Grigny (FR).

(74) Mandataires : **FERAY, Valérie** etc.; Feray-Lenne Conseil, 39-41, Avenue Aristide Briand, F-92163 Antony Cedex (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

(54) **Title:** INSULATED ELECTRICAL CONDUCTOR

(54) **Titre :** CONDUCTEUR ELECTRIQUE ISOLE

(57) **Abstract:** The present invention relates to an insulated electrical conductor comprising an electrical conductor surrounded by an extruded insulating layer, said layer being obtained from a composition comprising a polymer and a fatty acid amide in solid form.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne un conducteur électrique isolé comprenant un conducteur électrique entouré par une couche isolante extrudée, ladite couche étant obtenue à partir d'une composition comprenant un polymère et un amide d'acide gras sous forme solide.

WO 2009/004246 A2

CONDUCTEUR ELECTRIQUE ISOLE

La présente invention se rapporte à un conducteur électrique isolé destiné principalement à résister à des températures de l'ordre de - 40 °C.

Elle s'applique typiquement, mais non exclusivement, aux conducteurs électriques isolés utilisés dans le domaine de l'automobile, notamment aux harnais dont la section transversale des conducteurs électriques (non isolés) est comprise entre 0,35 et 7 mm^2, de préférence entre 0,35 et 1 mm^2.

On connaît des compositions isolantes destinées à isoler des conducteurs électriques automobiles comprenant un mélange de polyoléfine et une huile de paraffine, ayant des propriétés de tenue à froid améliorées.

Toutefois, ce type de composition est difficile à mettre en œuvre par extrusion au niveau industriel.

En effet, les quantités liquides injectées lors de la mise en œuvre de la composition dans une extrudeuse sont minimes, de l'ordre de 1 à 2 parties en poids pour 100 parties du polymère de ladite composition.

Ainsi, cette injection nécessite l'investissement coûteux d'un injecteur d'huile au dosage très précis et il est difficile d'extruder une telle composition à une cadence industrielle de l'ordre de 1000 kg/h de composition extrudée.

De plus, les propriétés mécaniques d'une telle composition, comprenant une huile de paraffine, ne sont pas optimisées et ne lui permettent pas de résister à des températures de l'ordre de - 40 °C.

Le problème technique à résoudre, par l'objet de la présente invention, est de proposer un conducteur électrique isolé comprenant un conducteur électrique entouré par une couche isolante extrudée, ladite couche isolante extrudée permettant d'éviter les problèmes de l'état de la technique en offrant notamment des propriétés mécaniques améliorées, notamment à des températures de l'ordre de - 40 °C, et une mise en œuvre facilement industrialisable et peu coûteuse.

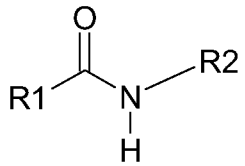
La solution du problème technique posé réside, selon la présente invention, par le fait que ladite couche isolante extrudée est obtenue à partir d'une composition comprenant un polymère et un amide d'acide gras sous forme solide.

Grâce à l'invention, la composition peut être extrudée très facilement sans apporter de quelconques modifications à une ligne d'extrusion classique.

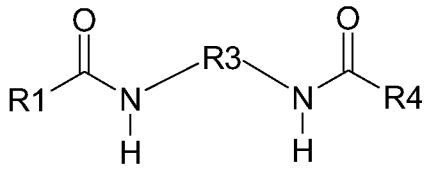
En effet, ledit amide d'acide gras sous forme solide est incorporé au polymère à l'aide d'une simple trémie doseuse.

De plus, la couche isolante extrudée obtenue à partir de ladite composition présente des propriétés mécaniques optimisées, notamment elle peut résister à des températures de l'ordre de - 40 °C conformément à la norme ISO-6722 Partie 1 § 8.1.

Dans un mode de réalisation préféré, l'amide d'acide gras peut être choisi parmi les formules (I) ou (II) suivantes :



(I)



(II)

dans lesquelles

- R1 et R4 peuvent être identiques ou différents et représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{24} ; ou un groupe alcène linéaire ou ramifié en C_2-C_{24} ; ou un groupe cylcoalkyle en C_5-C_{24},
- R2 représente un hydrogène ; ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{24} ; ou un groupe alcène linéaire ou ramifié en C_2-C_{24} ; ou un groupe cylcoalkyle en C_5-C_{24}, et
- R3 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{10}.

Les exemples préférés d'amides d'acide gras peuvent être choisis parmi les familles suivantes : acétamide, propionamide, n-butyramide, n-valeramide, n-caproamide, stearamide, erucamide, lauroylamide, miristique amide, arachidamide, behenamide, oleamide, ethylene-bis-stearamide, ethylene-bis-oleamide, et oleyl palmitamide, ou leur mélange.

L'oleyl palmitamide est particulièrement préféré.

Dans un mode de réalisation particulier, la quantité d'amide d'acide gras est au plus de 5 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère dans la composition, de préférence au plus de 2 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère dans la composition.

Cette limite supérieure de 5 parties en poids permet de limiter le risque de migration de l'amide d'acide gras à la surface de ladite couche, cette migration entraînant un blanchiment de ladite surface.

De ce fait, l'amide d'acide gras tend à ne plus protéger, par ses propriétés intrinsèques, la totalité de la couche isolante, cette dernière pouvant se retrouver facilement détériorée par son environnement.

Plus particulièrement, la quantité d'amide d'acide gras est au moins de 0,5 partie en poids pour 100 parties en poids de polymère dans la composition, de préférence au moins de 1 partie en poids pour 100 parties en poids de polymère dans la composition.

La nature du polymère de la composition selon la présente invention n'est nullement limitative.

Ce peut être tout type de polymère bien connu de l'homme du métier apte à pouvoir être extrudé, ledit polymère pouvant être réticulable ou non.

Dans un mode de réalisation avantageux, le polymère est greffé silane afin d'être réticulé par un procédé bien connu de l'homme du métier dit « réticulation silane ».

De préférence, le polymère est un polymère réticulable de type thermoplastique ou élastomère, et peut être choisi parmi au moins un homopolymère d'oléfine et au moins un copolymère d'oléfine, ou leur mélange.

Plus particulièrement, le polymère est avantageusement un homopolymère ou copolymère d'éthylène, un homopolymère ou copolymère de propylène, ou leur mélange.

A titre d'exemple préféré, le polymère est un mélange de copolymère d'éthylène-octène (PEO) et de copolymère de propylène (PP).

Selon le domaine d'application de la composition conforme à la présente invention, le mélange de PEO et de PP peut être constitué de 60 à 80% en poids de PEO et de 40 à 20% en poids de PP.

Par exemple, les compositions comprenant le rapport 60/40 de PEO/PP sont préférées pour isoler les conducteurs électriques de section transversale 0,35 à 1,5 mm^2 (couche isolante dite « rigide ») tandis que les compositions comprenant le rapport 70/30 de PEO/PP sont préférées pour isoler les conducteurs électriques de section transversale 1,5 à 7 mm^2 (couche isolante dite « souple »).

Le rapport 80/20 de PEO/PP est préférentiellement utilisé pour isoler des conducteurs électriques de section supérieure à 7 mm^2 (couche isolante dite « super souple »), pouvant atteindre 90 mm^2, voire 150 mm^2.

Dans un mode de réalisation particulier, la composition comprend en outre une charge ignifugeante.

La charge ignifugeante peut être un hydroxyde métallique, de préférence le dihydroxyde de magnésium (MDH) ou le trihydroxyde d'aluminium (ATH).

Dans un mode de réalisation particulier, la composition comprend en outre au moins un agent protecteur choisi parmi les antioxydants et les désactivateurs de métal, les désactivateurs de métal permettant de limiter la dégradation catalytique de la couche isolante par le métal du conducteur électrique.

Les antioxydants peuvent être typiquement des thioesters ou des phénols encombrés, tandis que les désactivateurs de métal sont des composés phénoliques bien connus de l'homme du métier.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, le conducteur électrique a une section transversale comprise entre 0,35 et 7 mm^2, de préférence entre 0,35 et 1 mm^2.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lumière des exemples qui vont suivre, lesdits exemples étant donnés à titre illustratif et nullement limitatif.

Afin de montrer les avantages des compositions selon la présente invention, des couches isolantes extrudées ont été préparées à partir de compositions selon l'invention et selon l'art antérieur afin d'étudier leur propriété mécanique et leur « formage à froid (-40°C) » selon la norme ISO-6722 Partie 1 § 8.1.

La préparation des couches isolantes, et notamment leur mode de réticulation, sont donnés à titre d'exemple et ne sont nullement limitatif.

Dans une première étape, on mélange en continue et en chauffant 100 parties en poids de polymère avec environ 2,5 parties en poids d'un agent réticulant de type silane (alkoxysilane ou carboxysilane) ensemble avec un peroxyde organique, à l'aide d'un mélangeur monovis Buss ou d'une extrudeuse bivis.

La température du mélange de cette première étape est telle qu'elle permet typiquement de mettre en œuvre le polymère tout en décomposant le peroxyde organique.

Le polymère est un mélange de 80% en poids d'Engage 8450 et de 20% en poids de Moplen RP315M.

L'Engage 8450 est un copolymère d'éthylène-octène (PEO) commercialisé par la société Dow Elstomers, tandis que le Moplen RP315M est un copolymère de propylène (PP) commercialisé par la société Basell.

Cette première étape permet d'obtenir un polymère greffé silane, le polymère greffé silane étant typiquement obtenu sous forme de granulés.

Dans une deuxième étape, on mélange en continue et en chauffant 100 parties en poids de polymère greffé silane (granulés) aux différentes quantités de charges ignifugeantes, agents protecteurs, huile de paraffine ou amide d'acide gras détaillées dans le Tableau 1 (Echantillons A à C).

Il est à noter que les quantités mentionnées dans le Tableau 1 sont classiquement exprimées en parties en poids pour 100 parties en poids de polymère dans la composition.

Plus particulièrement, dans l'exemple de préparation des couches isolantes décrit dans la présente invention, l'homme du métier comprend aisément que les quantités mentionnées dans le Tableau 1 sont exprimées en parties en poids pour 100 parties en poids de polymère greffé silane dans la composition.

Echantillons	A	B	C
Polymère greffé silane	100		
Charge ignifugeante	156		
Agent protecteur	10		
Sunpar 150	0	1	0
Crodamide 203	0	0	1

Tableau 1

L'origine des différents constituants du Tableau 1 est la suivante.

Sunpar 150 est une huile de paraffine, commercialisé par la société Sun Oil.

Crodamide 203 est un amide d'acide gras solide du type oleyl palmitamide, commercialisé par la société Croda France.

La charge ignifugeante est de l'ATH commercialisé par la société Albermarle.

L'agent protecteur peut être la combinaison d'au moins un antioxydant tel que l'Irganox 1010 et/ou l'Irganox PS 802, et d'au moins un désactivateur de métal tel que l'Irganox 1024 et/ou le Naugard XL1, le choix des antioxydants et des désactivateurs de métal étant uniquement donné à titre d'exemple.

Le mélange de cette deuxième étape est effectué à l'aide d'un autre mélangeur monovis Buss ou d'une autre extrudeuse bivis.

Les charges ignifugeantes, les agents protecteurs et l'amide d'acide gras sont ajoutés au polymère greffé silane à l'aide d'une trémie doseuse classique.

L'huile de paraffine est, quant à elle, ajoutée au polymère à l'aide d'un injecteur.

La température du mélange de cette deuxième étape est telle qu'elle permet typiquement de mettre en œuvre les granulés de polymère greffé silane tout en évitant la décomposition des charges ignifugeantes.

Cette deuxième étape permet d'obtenir un polymère greffé silane chargé, le polymère greffé silane chargé étant typiquement obtenu sous forme de granulés.

Dans une troisième étape, les granulés de polymère greffé silane chargé sont mis en œuvre dans une extrudeuse monovis en présence d'un catalyseur de la réaction de condensation de groupements silanols.

Le catalyseur est typiquement ajouté au polymère greffé silane chargé sous forme d'un mélange maître à base d'une polyoléfine compatible avec ledit polymère greffé.

A titre d'exemple, le mélange maître contenant ledit catalyseur est ajouté en une quantité d'environ 2 % en poids au polymère greffé silane chargé.

Le mélange du polymère greffe silane chargé et du catalyseur de condensation des silanols est extrudé, par exemple sur un fil de cuivre (multibrins) d'une section de 1 mm^2, en une épaisseur de 0,25 mm, pour obtenir une couche isolante.

Dans une quatrième étape, la couche isolante est réticulée en présence d'eau pour obtenir un conducteur électrique isolé (conducteurs électriques isolés A à C).

Le procédé décrit ci-avant est la réticulation silane bien connue de l'homme du métier, en particulier sous l'appellation réticulation « dans la piscine » ou réticulation « dans le sauna ».

Bien entendu, tout autre procédé bien connu de l'homme du métier peut être utilisé pour la réticulation du polymère de la composition selon la présente invention.

Notamment, la réticulation de la composition peut s'effectuer par voie photochimique telle que irradiation sous rayonnement béta, ou irradiation sous rayonnement ultraviolet en présence d'un photoamorceur.

La réticulation en bain de sel ou en tube vapeur en présence d'un peroxyde organique sont deux autres procédés pouvant être également envisagés.

Pour tester leur résistance à des températures de l'ordre de - 40 °C, les conducteurs électriques isolés A à C subissent un « formage à froid » dont les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

Au préalable, les propriétés mécaniques, telles que la résistance à la traction et l'allongement à la rupture, de la couche isolante des conducteurs électriques isolés sont également déterminées et rassemblées dans le Tableau 2.

Conducteurs électriques isolés	A	B	C
Résistance à la traction (MPa)	18,5	18,1	18,2
Allongement à la rupture (%)	165	175	190
Formage à froid (-40°C)	Echec	Echec	Passe

Tableau 2

Le formage à froid, selon la norme ISO-6722 Partie 1 § 8.1, consiste à enrouler à une température de - 40°C, sur un même mandrin, deux conducteurs électriques isolés d'une longueur de 600 mm.

Après cet enroulement à froid, et à température ambiante, on constate visuellement si le conducteur électrique est visible, ou en d'autres termes si la couche isolante du conducteur électrique isolé présente des craquelures laissant apparaître ledit conducteur électrique.

Ainsi, on observe clairement le conducteur électrique des conducteurs électriques isolés A et B, tandis que la couche isolante du conducteur électrique isolé C ne présente aucune détérioration extérieure.

L'amide d'acide gras compris dans la couche isolante du conducteur électrique isolé C permet ainsi d'augmenter la mobilité des chaînes de polymère pour optimiser la tenue au froid (-40°C) de la couche isolante.

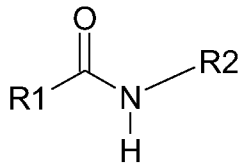
Il est important de noter que l'allongement à la rupture de la couche isolante du conducteur électrique isolé C est nettement supérieur à celui des couches isolantes des conducteurs électriques A et B.

La présente invention n'est pas limitée à l'exemple qui vient d'être décrit et porte dans sa généralité sur toutes les compositions envisageables à partir des indications générales fournies dans l'exposé de l'invention.

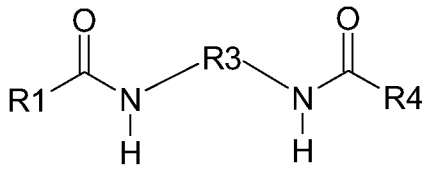
REVENDICATIONS

1. Conducteur électrique isolé comprenant un conducteur électrique entouré par une couche isolante extrudée, ladite couche étant obtenue à partir d'une composition comprenant un polymère et un amide d'acide gras sous forme solide.

2. Conducteur électrique isolé selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'amide d'acide gras est choisi parmi les formules I et II suivantes :



(I)



(II)

dans lesquelles

- R1 et R4 peuvent être identiques ou différents et représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{24} ; ou un group alcène linéaire ou ramifié en C_2-C_{24} ; ou un group cylcoalkyle en C_5-C_{24},
- R2 représente un hydrogène ; ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{24} ; ou un groupe alcène linéaire ou ramifié en C_2-C_{24} ; ou un groupe cylcoalkyle en C_5-C_{24}, et
- R3 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{10}.

3. Conducteur électrique isolé selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'amide d'acide gras est l'oleyl palmitamide.

4. Conducteur électrique isolé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce la quantité d'amide d'acide gras est au plus de 5 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère dans la composition, de préférence au plus de 2 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère dans la composition.

5. Conducteur électrique isolé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce la quantité d'amide d'acide gras est au moins de 0,5 partie en poids pour 100 parties en poids de polymère dans la composition, de préférence au moins de 1 partie en poids pour 100 parties en poids de polymère dans la composition.

6. Conducteur électrique isolé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est choisi parmi au moins un homopolymère d'oléfine et au moins un copolymère d'oléfine, ou leur mélange.

7. Conducteur électrique isolé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est un mélange de copolymère d'éthylène-octène (PEO) et de copolymère de propylène (PP).

8. Conducteur électrique isolé selon la revendication 7, caractérisée en ce que le mélange de PEO et de PP est constitué de 60 à 80% en poids de PEO et de 40 à 20% en poids de PP.

9. Conducteur électrique isolé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère est greffé silane.

10. Conducteur électrique isolé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend en outre une charge ignifugeante.

11. Conducteur électrique isolé selon la revendication 10, caractérisée en ce que la charge ignifugeante est un hydroxyde métallique, de préférence

l'hydroxyde métallique est le dihydroxyde de magnésium (MDH) ou le trihydroxyde d'aluminium (ATH).

12. Conducteur électrique isolé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend en outre au moins un agent protecteur choisi parmi les antioxydants et les désactivateurs de métal.

13. Conducteur électrique isolé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le conducteur électrique a une section transversale comprise entre 0,35 et 7 mm^2, de préférence entre 0,35 et 1 mm^2.