



(11) **EP 2 816 567 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**24.12.2014 Bulletin 2014/52**

(51) Int Cl.:  
**H01B 1/04 (2006.01)** **B22F 1/02 (2006.01)**  
**C01B 31/02 (2006.01)** **H01B 13/016 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **14168409.2**

(22) Date de dépôt: **15.05.2014**

(84) Etats contractants désignés:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Etats d'extension désignés:  
**BA ME**

(30) Priorité: **17.06.2013 FR 1355615**

(71) Demandeur: **Nexans**  
**75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Comoret, Emilien**  
**59171 Hornaig (FR)**  
• **Bruzek, Christian-Eric**  
**59141 Thun St Martin (FR)**

(74) Mandataire: **Feray, Valérie et al**  
**Ipsilon Feray Lenne Conseil**  
**Le Centralis**  
**63 avenue du Général Leclerc**  
**92340 Bourg-la-Reine (FR)**

(54) **Procédé de fabrication d'un élément électriquement conducteur allongé**

(57) La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un élément électriquement conducteur allongé comprenant des nanotubes de carbone fonctionnalisés et au moins un métal, comprenant l'étape suivante :  
i) mélanger des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec au moins un métal, pour obtenir un mélange composite,

ledit procédé étant caractérisé en ce que le procédé comprend en outre, les étapes suivantes :  
ii) former une masse solide à partir du mélange composite de l'étape i),  
iii) introduire dans un tube métallique, un élément solide obtenu à partir de la masse solide de l'étape ii), et  
iv) déformer ledit tube métallique de l'étape iii), pour obtenir un élément électriquement conducteur allongé.

**EP 2 816 567 A1**

## Description

**[0001]** La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un conducteur comprenant des nanotubes de carbone fonctionnalisés et au moins un métal, à un élément électriquement conducteur allongé obtenu par la mise en oeuvre dudit procédé et à un câble électrique comprenant un tel élément conducteur.

**[0002]** Elle s'applique typiquement mais non exclusivement, aux câbles d'énergie à basse tension (notamment inférieure à 6kV) ou à moyenne tension (notamment de 6 à 45-60 kV) ou à haute tension (notamment supérieure à 60 kV, et pouvant aller jusqu'à 800 kV), qu'ils soient en courant continu ou alternatif, dans les domaines du transport d'électricité aérien, sous-marin, terrestre et de l'aéronautique.

**[0003]** Plus particulièrement, l'invention concerne un câble électrique présentant de bonnes propriétés mécaniques et de conductivité électrique.

**[0004]** Du document FR 2 950 333 A1 est connu un procédé comprenant une étape de fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour obtenir des nanotubes de carbone fonctionnalisés, et une étape de mise en contact desdits nanotubes de carbone fonctionnalisés avec des particules métalliques pour former un matériau composite, ledit matériau composite pouvant être utilisé pour la fabrication de câbles électriques. L'étape de fonctionnalisation des nanotubes de carbone selon ce procédé permet d'obtenir des nanotubes de carbone qui présentent en surface des groupements chimiques particuliers, tels que des fonctions énols. Toutefois, ce procédé ne décrit pas les étapes permettant la fabrication d'un câble électrique à partir dudit matériau composite, et de ce fait, ne permet pas de garantir un câble électrique ayant de bonnes propriétés mécaniques et électriques.

**[0005]** Le but de la présente invention est de pallier les inconvénients des techniques de l'art antérieur en proposant un procédé de fabrication d'un conducteur électrique comprenant des nanotubes de carbone fonctionnalisés et au moins un métal, ledit procédé étant facile à mettre en oeuvre et permettant de garantir et de maintenir un bon transfert de charge mécanique et électrique entre le métal et les nanotubes de carbone et ainsi, d'obtenir un conducteur avec de bonnes propriétés mécaniques et électriques.

**[0006]** La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un élément électriquement conducteur allongé comprenant des nanotubes de carbone fonctionnalisés et au moins un métal, comprenant l'étape suivante :

- i) mélanger des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec au moins un métal, pour obtenir un mélange composite, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend en outre les étapes suivantes :
- ii) former une masse solide à partir du mélange composite de l'étape i),

- iii) introduire dans un tube métallique, un élément solide obtenu à partir de la masse solide de l'étape ii)
- iv) déformer ledit tube métallique de l'étape iii), pour obtenir un élément électriquement conducteur allongé.

**[0007]** Grâce au procédé de l'invention, un élément électriquement conducteur allongé comprenant des nanotubes de carbone fonctionnalisés et au moins un métal peut être ainsi facilement formé, tout en présentant de bonnes propriétés mécaniques et de conductivité électrique.

**[0008]** Les nanotubes de carbone sont notamment une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes.

**[0009]** Plus particulièrement, les nanotubes de carbone sont des feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes et fermés à leur extrémité par des demisphères semblables à des fullerènes. Dans la présente invention, les nanotubes de carbone comprennent aussi bien les nanotubes monoparois ou monofeuillets (en anglais : *Single Wall Carbon Nanotubes, SWNT*) comprenant un seul feuillet de graphène et les nanotubes multiparois ou multifeuillets (en anglais : *Multi Wall Carbon Nanotubes, MWNT*) comprenant plusieurs feuillets de graphène emboîtés les uns dans les autres à la manière des poupées russes, ou bien un seul feuillet de graphène enroulé plusieurs fois sur lui-même.

**[0010]** On entend par nanotubes de carbone « fonctionnalisés » des nanotubes de carbone qui présentent en surface des groupements chimiques. Lesdits groupements chimiques peuvent représenter des sites d'accroche entre les nanotubes de carbone, et/ou entre le métal et les nanotubes de carbone lors de la mise en oeuvre de l'étape i).

**[0011]** De tels groupements chimiques peuvent être choisis parmi  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{OOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COCl}$ ,  $\text{X}$ ,  $\text{COSH}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{R}'\text{CHOH}$ ,  $\text{NHR}'$ ,  $\text{COOR}'$ ,  $\text{SR}'$ ,  $\text{CONHR}'$ ,  $\text{OR}'$ ,  $\text{NHCO}_2\text{R}'$  et  $\text{R}''$ , où  $\text{X}$  est un halogène,  $\text{R}'$  est choisi parmi hydrogène, alkyle, aryle, aryleSH, cycloalkyle, aralkyle, cycloaryle et poly(alkyléther) et  $\text{R}''$  est choisi parmi fluoroalkyle, fluoroaryle, fluorocycloalkyle et fluoroaralkyle. Les nanotubes de carbone sont ainsi fonctionnalisés par l'incorporation directe en surface de tels groupements chimiques. Cette modification représente une modification de surface covalente.

**[0012]** Selon une première variante, des grades commerciaux de nanotubes de carbone fonctionnalisés peuvent être utilisés directement lors de la mise en oeuvre de l'étape i) du procédé conforme à l'invention.

**[0013]** Selon une deuxième variante, le procédé conforme à l'invention comprend en outre, préalablement à l'étape i), l'étape suivante :

- a) fonctionnaliser des nanotubes de carbone.

Etape a)

**[0014]** Cette étape préalable a) permet d'obtenir des nanotubes de carbone fonctionnalisés qui seront utilisés lors de l'étape i). Les méthodes de fonctionnalisation des nanotubes de carbone sont bien connues de l'homme du métier. On citera à titre d'exemple, l'oxydation de surface des nanotubes de carbone, qui est actuellement une des méthodes les plus utilisées pour fonctionnaliser lesdits nanotubes de carbone. En particulier, ladite oxydation de surface peut être effectuée en mettant en solution des nanotubes de carbone non fonctionnalisés, en les dispersant par ultrasons dans un solvant tel qu'un alcool inférieur (c'est-à-dire un alcool ayant de 1 à 5 atomes de carbone), et en ajoutant à la dispersion un agent oxydant tel que le mélange acide nitrique/acide sulfurique ou de l'eau oxygénée. On obtient ainsi des nanotubes de carbone fonctionnalisés présentant en surface des groupements chimiques oxygénés de type groupements dicétones, éthers, acides carboxyliques, esters, hydroxyles, énols, etc...

**[0015]** La fonctionnalisation des nanotubes de carbone améliore avantageusement la dispersion des nanotubes de carbone dans le mélange composite et de ce fait, favorise le transfert de charge mécanique et électrique entre les nanotubes de carbone, et entre le métal et les nanotubes de carbone.

**[0016]** En effet, les nanotubes de carbone en tant que tels (i.e. nanotubes de carbones non fonctionnalisés), même s'ils présentent d'excellentes propriétés électriques, thermiques et mécaniques, se dispersent difficilement dans le mélange composite. L'enchevêtrement des nanotubes de carbone en pelotes, associé à une faible réactivité de surface, empêche leur dispersion. Il est donc avantageux d'avoir des nanotubes de carbone dont la surface est modifiée de façon covalente.

Etape i)

**[0017]** Dans un mode de réalisation particulier, la quantité de nanotubes de carbone fonctionnalisés dans le mélange composite de l'étape i) du procédé conforme à l'invention peut aller de 0,3 à 15% en poids environ et de préférence de 5 à 10% environ.

**[0018]** Au-delà de 15% en poids de nanotubes de carbone dans le mélange composite, on observe une diminution du taux de densification de la masse solide obtenue lors de l'étape ii), liée à une agglomération trop importante des nanotubes de carbone fonctionnalisés dans le mélange composite, induisant la formation de pores dans ladite masse solide et ainsi, la dégradation de ses propriétés électriques et mécaniques.

**[0019]** Dans un mode de réalisation particulier, le métal utilisée dans l'étape i) peut être choisi parmi le cuivre, l'aluminium, l'argent, un alliage de cuivre, un alliage d'aluminium, un alliage d'argent et un de leurs mélanges.

**[0020]** Selon une première variante, le mélange selon l'étape i) est réalisé par voie solide.

**[0021]** Dans un mode de réalisation particulier, ledit mélange par voie solide est effectué par mélange mécanique des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec au moins un métal, lesdits nanotubes de carbone fonctionnalisés et ledit métal étant sous forme de poudres.

**[0022]** Dans un mode de réalisation particulier, ledit mélange mécanique peut être réalisé à température ambiante, et de préférence sous atmosphère non oxydante.

**[0023]** Ledit mélange mécanique des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec au moins un métal est une méthode de mélange des poudres facile à mettre en oeuvre, et peut être effectuée à l'aide notamment de moyens tels qu'un mélangeur planétaire, un appareil à ultrasons, un mélangeur à boules en acier ou en céramique, lesdits moyens pouvant être utilisés seuls ou en combinaison.

**[0024]** Selon une deuxième variante, le mélange selon l'étape i) est réalisé par voie liquide, c'est-à-dire en plaçant en solution les nanotubes de carbone fonctionnalisés et au moins un métal. Ledit mélange par voie liquide peut être notamment effectué en appliquant des ultrasons aux nanotubes de carbone fonctionnalisés et à au moins un métal placés en solution.

**[0025]** Lorsque ledit mélange de l'étape i) est effectué par application d'ultrasons, il s'effectue préférentiellement selon les sous-étapes suivantes :

1a) mettre en solution les nanotubes de carbone fonctionnalisés, et les disperser par ultrasons, notamment pendant au moins 1 heure, dans un solvant tel qu'un alcool inférieur, pour former une suspension homogène,

2a) ajouter au moins un sel de métal à la suspension homogène telle qu'obtenue à l'étape 1a), et appliquer des ultrasons, notamment pendant 1 à 3 heures,

3a) évaporer le solvant, notamment à une température pouvant aller de 100°C à 250°C environ, de préférence à l'air, pour obtenir une poudre,

4a) calciner la poudre obtenue à l'étape 3a), notamment à une température pouvant aller de 250°C à 500°C environ, pour obtenir une poudre calcinée,

5a) réduire la poudre calcinée obtenue à l'étape 4a), notamment sous hydrogène.

**[0026]** Cette méthode est particulièrement adaptée dans le cas où les nanotubes de carbone fonctionnalisés de l'étape 1a) ont été préalablement fonctionnalisés selon l'étape a) par oxydation de surface.

**[0027]** Cette méthode de mélange permet aux nanotubes de carbone fonctionnalisés d'être implantés directement entre les particules de métal et non simplement déposés en surface des particules de métal.

**[0028]** Lorsque cette étape de mélange i) est effectuée par voie solide ou par voie liquide (première et deuxième variantes), les agglomérats de nanotubes de carbone fonctionnalisés se cassent et peuvent ainsi se répartir de manière homogène dans le mélange composite.

**[0029]** Dans un mode de réalisation particulier de ces première et deuxième variantes, le métal utilisé lors de l'étape i) comprend des particules de métal présentant une taille moyenne de diamètre de particules allant de 10 nm à 50 µm et de préférence, de 10 nm à 50 nm.

**[0030]** Selon une troisième variante, le mélange selon l'étape i) est réalisé par voie fondue, c'est-à-dire en mélangeant des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec au moins un métal fondu. Ledit mélange par voie fondue peut être préférentiellement réalisé selon les sous-étapes suivantes :

1b) chauffer le métal à une température supérieure à sa température de fusion, de manière à former une solution liquide de métal fondu,

2b) couler la solution liquide de métal fondu telle qu'obtenue à l'étape 1b), dans les nanotubes de carbone fonctionnalisés ou introduire les nanotubes de carbone fonctionnalisés dans la solution liquide de métal fondu tel qu'obtenue à l'étape 1b), et

3b) mélanger les nanotubes de carbone fonctionnalisés avec la solution liquide de métal fondu telle qu'obtenue à l'étape 2b).

**[0031]** Selon cette troisième variante, le mélange de l'étape 3b) peut être effectué par des techniques bien connues de l'homme du métier telles que le brassage mécanique, le brassage magnétique ou l'utilisation d'un courant électromagnétique.

**[0032]** Dans un mode de réalisation particulier de cette troisième variante, le métal utilisé lors de l'étape i) est sous forme de brique.

**[0033]** Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, les nanotubes de carbone fonctionnalisés utilisés lors de l'étape i) présentant une taille moyenne de diamètre allant de 1 nm à 50 nm.

#### Etape ii)

**[0034]** L'étape ii) permet de densifier le mélange composite de l'étape i), et ainsi d'obtenir une masse solide, notamment de type monobloc tel que par exemple un barreau massif.

**[0035]** Dans un mode de réalisation particulier, l'étape ii) peut être réalisée par frittage, c'est-à-dire par consolidation par action de la chaleur.

**[0036]** Il existe globalement deux techniques de frittage : le frittage conventionnel et le frittage flash. L'étape ii) est de préférence effectuée par frittage flash.

**[0037]** La différence majeure entre le frittage conventionnel et le frittage flash réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif), appliqué *via* des électrodes, passe à travers l'enceinte de pressage conductrice et également dans les cas appropriés, à travers l'échantillon. C'est ce courant électrique qui va chauffer l'échantillon, directement en son sein. De façon générale, le frittage flash permet de consolider des ma-

ériaux en des temps beaucoup plus brefs et avec une densité souvent bien meilleure que le frittage conventionnel.

**[0038]** Dans un mode de réalisation particulier, l'étape ii) est réalisée par frittage flash à une pression pouvant aller de 10 à 100 bars environ et/ou à une température pouvant aller de 400 à 900°C environ. Dans le cas où le métal utilisé est l'aluminium, on préférera appliquer une température pouvant aller de 400 à 550°C environ et dans le cas où le métal utilisé est le cuivre, on préférera appliquer une température pouvant aller de 700 à 900°C environ. Le temps de frittage flash peut aller de préférence de quelques secondes à quelques heures environ.

**[0039]** Lorsque l'étape ii) est réalisée par frittage flash, le contrôle de la diffusion des nanotubes de carbone fonctionnalisés dans le mélange composite est plus facile et le risque de dégradation des interfaces nanotubes de carbone /métal est évité.

**[0040]** La formation d'une masse solide par frittage flash permet d'obtenir un matériau composite avec un taux de densification d'au moins 70% environ et de préférence d'au moins 80% environ.

**[0041]** Par ailleurs, les groupements chimiques servant de sites d'accroche à la surface des nanotubes de carbone réagissent avec le métal lors de cette étape ii), permettant ainsi l'obtention d'une bonne interface entre le métal et les nanotubes de carbone.

#### Etape iii)

**[0042]** A la suite de l'étape ii), un élément solide est introduit dans un tube métallique selon l'étape iii), cet élément solide étant obtenu directement ou indirectement à partir de la masse solide de l'étape ii).

**[0043]** Selon une première variante, dite « directe », l'élément solide de l'étape iii) est la masse solide telle qu'obtenue à l'étape ii).

**[0044]** Selon une deuxième variante, dite « indirecte », l'élément solide de l'étape iii) est obtenu selon au moins une étape intermédiaire entre l'étape ii) et l'étape iii).

**[0045]** Dans un premier mode de réalisation de la deuxième variante, l'élément solide de l'étape iii) comprend des granulés.

**[0046]** Selon ce premier mode de réalisation, le procédé conforme à l'invention comprend de préférence, entre l'étape ii) et l'étape iii), l'étape suivante :

ii-1) transformer la masse solide de l'étape ii) en granulés.

**[0047]** L'étape ii-1) du procédé conforme à l'invention peut être effectuée par broyage, à l'aide d'appareils tels que broyeur à boulets, à marteaux, à meules, à couteaux, à jet de gaz ou à l'aide de tout autre système de broyage susceptible de transformer la masse solide de l'étape ii) en granulés.

**[0048]** Cette étape de transformation ii-1) permet d'obtenir une distribution homogène des nanotubes de carbone fonctionnalisés dans le mélange composite suite

aux étapes de mélange i) et de formation d'une masse solide ii).

**[0049]** Dans un mode de réalisation particulier, les granulés présentent une taille moyenne pouvant aller de 1 à 200  $\mu\text{m}$  environ, et de préférence de 1 à 50  $\mu\text{m}$  environ. Cela permet de faciliter l'écoulement des granulés dans le tube métallique et la déformation dudit tube métallique contenant lesdits granulés lors des étapes suivantes iii) et iv).

**[0050]** En effet, si les granulés sont de trop petite taille, c'est-à-dire de taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , ces derniers colmatent les outillages avec lesquels ils sont en contact. Lorsque, par contre, les granulés sont de trop grande taille, c'est-à-dire de taille supérieure à 200  $\mu\text{m}$ , les contraintes subies par lesdits granulés lors de l'étape iv) de déformation du tube métallique, sont difficiles à contrôler et risquent d'être trop importantes et de ce fait, d'entraîner la dégradation des interfaces nanotubes de carbone/métal.

**[0051]** Dans un deuxième mode de réalisation de la deuxième variante, l'élément solide de l'étape iii) est une masse solide différente de la masse solide de l'étape ii).

**[0052]** Selon ce deuxième mode de réalisation, le procédé conforme à l'invention comprend de préférence, entre l'étape ii-1) et l'étape iii), l'étape suivante :

ii-2) former une masse solide à partir des granulés de l'étape ii-1).

**[0053]** Cette étape ii-2) permet d'obtenir une masse solide, notamment de type monobloc tel que par exemple un barreau massif.

**[0054]** Elle peut être réalisée en compactant les granulés de l'étape ii-1).

**[0055]** Le compactage est de préférence réalisé à l'aide d'une presse hydraulique ou d'une presse isostatique, à froid ou à chaud. Ledit compactage est réalisée de préférence, à l'aide d'une presse hydraulique et/ou à froid, pour permettre une manipulation plus aisée du mélange composite.

**[0056]** La masse solide ainsi formée selon cette étape ii-2) peut être plus facilement et plus rapidement introduite que les granulés dans le tube métallique lors de l'étape suivante iii).

**[0057]** La masse solide de l'étape ii) ou de l'étape ii-2), ou les granulés de l'étape ii-1) sont ensuite introduits dans un tube métallique selon l'étape iii) du procédé conforme à l'invention.

**[0058]** Dans un mode de réalisation particulier, le tube métallique de l'étape iii) est un tube de métal dont le métal est choisi parmi le cuivre, l'aluminium, l'argent, un alliage de cuivre, un alliage d'aluminium, un alliage d'argent et un de leurs mélanges.

#### Etape iv)

**[0059]** L'étape iv) de déformation du tube métallique de l'étape iii), permet de déformer ledit tube métallique,

et ainsi d'obtenir un tube métallique aux dimensions et à la forme voulues.

**[0060]** Dans un mode de réalisation particulier, l'étape iv) est réalisée par filage et/ou par tréfilage et/ou par laminage et/ou par martelage.

**[0061]** Ces diverses étapes de déformation et/ou de mise en forme peuvent être réalisées à l'aide de moyens bien connus de l'homme du métier.

**[0062]** Lors de cette étape iv), l'élément solide de l'étape iii) bouge et s'oriente dans le tube métallique de manière à minimiser sa déformation et ainsi les contraintes qu'il subit.

**[0063]** Lorsque ledit élément solide de l'étape iii) ne peut plus bouger dans le tube métallique suite à l'étape de déformation iv), et que le tube n'a pas encore la forme et les dimensions voulues, le procédé conforme à l'invention peut comprendre en outre postérieurement à l'étape iv) les étapes suivantes :

v) chauffer ledit tube métallique tel que déformé à l'issue de l'étape iv), et

vi) déformer ledit tube métallique de l'étape v).

#### Etape v)

**[0064]** L'étape v) de chauffage du tube métallique permet de dilater l'enveloppe extérieure dudit tube métallique de manière à créer de l'espace pour que les granulés ou la masse solide puissent se déplacer à nouveau sans contrainte lors d'une étape de déformation ultérieure.

**[0065]** Dans un mode de réalisation particulier, le chauffage selon l'étape v) peut être réalisé à une température allant de 200 à 500°C environ, et de préférence de 200 à 300°C environ, éventuellement sous atmosphère neutre ou réductrice, notamment à l'aide d'un four électrique, d'un four à induction ou d'un four à gaz. Dans cette gamme de température, les nanotubes de carbone ainsi que les interfaces nanotubes de carbone/métal sont peu ou pas sollicités. De ce fait, lesdites interfaces nanotubes de carbone/métal et la fonctionnalisation des nanotubes de carbone sont conservées pendant ladite étape v).

#### Etape vi)

**[0066]** Suite à l'étape v) permettant de créer à nouveau de l'espace dans le tube métallique, le procédé comprend en outre, l'étape vi) de déformation dudit tube métallique. L'étape vi) de déformation du tube métallique permet de déformer ledit tube métallique, et ainsi d'obtenir un tube métallique aux dimensions et à la forme voulues.

**[0067]** Dans un mode de réalisation particulier, l'étape vi) est réalisée par filage et/ou par tréfilage et/ou par laminage et/ou par martelage.

**[0068]** Ces diverses étapes de déformation et/ou de mise en forme peuvent être réalisées à l'aide de moyens bien connus de l'homme du métier.

**[0069]** Lors de cette étape vi), l'élément solide de l'étape iii) bouge et s'oriente dans le tube métallique de manière à minimiser sa déformation et ainsi les contraintes qu'il subit.

**[0070]** Dans un mode de réalisation particulier, les étapes v) et vi) sont réalisées autant de fois que nécessaire jusqu'à obtenir le tube métallique avec les dimensions et la forme finales voulues.

**[0071]** Dans un mode de réalisation particulier, le procédé conforme à l'invention peut comprendre en outre, après la mise en oeuvre de l'étape de déformation iv), ou vi) si elle existe, l'étape suivante :

vii) chauffer ledit tube métallique déformé de l'étape iv), ou vi) si elle existe.

#### Etape vii)

**[0072]** Le chauffage du tube métallique peut être réalisé par frittage conventionnel, frittage flash ou par fusion. Il permet de redensifier l'élément solide de l'étape iii), et ainsi d'obtenir et/ou de maintenir une bonne interface entre le métal et les nanotubes de carbone.

**[0073]** Dans un mode de réalisation préféré, l'étape vii) est réalisée par frittage flash.

**[0074]** L'étape finale de chauffage vii) du tube métallique déformé de l'étape iv) ou vi), permet de « réactiver » les interfaces nanotubes de carbone/métal si elles ont été faiblement détériorées au cours des étapes iv), et v) et vi) si elles existent.

**[0075]** Ainsi, grâce au procédé de l'invention, les interfaces nanotubes de carbone/métal ne sont pas ou très peu sollicitées mécaniquement et elles sont conservées tout au long du procédé. Ce procédé permet alors d'obtenir un élément électriquement conducteur allongé, possédant de bonnes propriétés électriques, notamment en terme de conductivité, et mécaniques.

**[0076]** La présente invention a également pour objet un élément électriquement conducteur allongé obtenu par le procédé tel que défini dans la présente invention.

**[0077]** La demanderesse a découvert que le procédé conforme à l'invention permet d'obtenir un élément électriquement conducteur allongé possédant une résistance mécanique 2 à 3 fois supérieure à celle obtenue avec un élément électriquement conducteur allongé formé uniquement d'un métal de type cuivre, aluminium, argent ou un de leur alliage, et une conductivité électrique augmentée d'environ 20% par rapport à ce dernier.

**[0078]** La présente invention a également pour objet un câble électrique comprenant un élément électriquement conducteur allongé obtenu par le procédé tel que défini dans la présente invention.

**[0079]** Ledit câble présente des propriétés mécaniques et électriques améliorées.

**[0080]** Plus particulièrement, le câble électrique conforme à l'invention peut être un câble électrique de type câble d'énergie. Dans ce cas, l'élément conducteur électrique allongé de l'invention est entouré par une première

couche semi-conductrice, la première couche semi-conductrice étant entourée par une couche électriquement isolante, et la couche électriquement isolante étant entourée par une deuxième couche semi-conductrice.

**[0081]** Dans un mode de réalisation particulier, généralement conforme au câble électrique de type câble d'énergie de l'invention, la première couche semi-conductrice, la couche électriquement isolante et la deuxième couche semi-conductrice constituent une isolation tri-couche. En d'autres termes, la couche électriquement isolante est directement en contact physique avec la première couche semi-conductrice, et la deuxième couche semi-conductrice est directement en contact physique avec la couche électriquement isolante.

**[0082]** Le câble électrique de l'invention peut comprendre en outre un écran métallique entourant la deuxième couche semi-conductrice.

**[0083]** Cet écran métallique peut être un écran dit « filaire » composé d'un ensemble de conducteurs en cuivre ou en aluminium arrangé autour et le long de la deuxième couche semi-conductrice, un écran dit « rubané » composé d'un ou de plusieurs rubans métalliques conducteurs posé(s) en hélice autour de la deuxième couche semi-conductrice, ou d'un écran dit « étanche » de type tube métallique entourant la deuxième couche semi-conductrice. Ce dernier type d'écran permet notamment de faire barrière à l'humidité ayant tendance à pénétrer le câble électrique en direction radiale.

**[0084]** Tous les types d'écrans métalliques peuvent jouer le rôle de mise à la terre du câble électrique et peuvent ainsi transporter des courants de défaut, par exemple en cas de court-circuit dans le réseau concerné.

**[0085]** En outre, le câble de l'invention peut comprendre une gaine extérieure de protection entourant la deuxième couche semi-conductrice, ou bien entourant plus particulièrement ledit écran métallique lorsqu'il existe. Cette gaine extérieure de protection peut être réalisée classiquement à partir de matériaux thermoplastiques appropriés tels que des HDPE, des MDPE ou des LLDPE ; ou encore des matériaux retardant la propagation de la flamme ou résistant à la propagation de la flamme. Notamment, si ces derniers ne contiennent pas d'halogène, on parle de gainage de type HFFR (pour l'anglicisme « *Halogen Free Flame Retardant* »).

**[0086]** D'autres couches, telles que des couches gonflantes en présence d'humidité peuvent être ajoutées entre la deuxième couche semi-conductrice et l'écran métallique lorsqu'il existe et/ou entre l'écran métallique et la gaine extérieure lorsqu'ils existent, ces couches permettant d'assurer l'étanchéité longitudinale du câble électrique à l'eau.

#### 55 **Revendications**

1. Procédé de fabrication d'un élément électriquement conducteur allongé comprenant des nanotubes de

- carbone fonctionnalisés et au moins un métal, comprenant l'étape suivante :
- i) mélanger des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec au moins un métal, pour obtenir un mélange composite, ledit procédé étant **caractérisé en ce que** le procédé comprend en outre, les étapes suivantes :
  - ii) former une masse solide à partir du mélange composite de l'étape i),
  - iii) introduire dans un tube métallique, un élément solide obtenu à partir de la masse solide de l'étape ii), et
  - iv) déformer ledit tube métallique de l'étape iii), pour obtenir un élément électriquement conducteur allongé.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre, préalablement à l'étape i), l'étape suivante :
- a) fonctionnaliser des nanotubes de carbones.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la quantité de nanotubes de carbone fonctionnalisés dans le mélange composite, lors de l'étape i) va de 0,3 à 15% en poids.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le métal utilisée dans l'étape i) est choisi parmi le cuivre, l'aluminium, l'argent, un alliage de cuivre, un alliage d'aluminium, un alliage d'argent et un de leurs mélanges.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'étape ii) est effectuée par frittage flash.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le frittage flash est effectué à une pression allant de 10 à 100 bars.
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, **caractérisé en ce que** le frittage flash est effectué à une température allant de 400 à 900°C.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend entre l'étape ii) et l'étape iii), l'étape suivante :
- ii-1) transformer la masse solide de l'étape ii) en granulés.
9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** l'étape ii-1) permet d'obtenir des granulés présentant une taille allant de 1 à 50 µm.
10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, **caractérisé en ce qu'il** comprend entre l'étape ii-1) et l'étape iii), l'étape suivante :
- ii-2) former une masse solide à partir des granulés de l'étape ii-1).
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le tube métallique est un tube de métal dont le métal est choisi parmi le cuivre, l'aluminium, l'argent, un alliage de cuivre, un alliage d'aluminium, un alliage d'argent et un de leurs mélanges.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre, postérieurement à l'étape iv), les étapes suivantes :
- v) chauffer ledit tube métallique tel que déformé à l'issue de l'étape iv), et
  - vi) déformer ledit tube métallique de l'étape v).
13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le chauffage selon l'étape v) est réalisé à une température allant de 200 à 500°C.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend en outre l'étape suivante :
- vii) chauffer le tube métallique déformé.
15. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** l'étape vii) est réalisée par frittage flash.
16. Élément électriquement conducteur allongé obtenu par le procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.
17. Câble électrique, **caractérisé en ce qu'il** comprend un élément conducteur électrique allongé selon la revendication 16, une première couche semi-conductrice entourant ledit élément conducteur électrique allongé, une couche électriquement isolante entourant ladite première couche semi-conductrice, et une deuxième couche semi-conductrice entourant ladite couche électriquement isolante.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 14 16 8409

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	US 2012/263951 A1 (MUELLER FRED MICHAEL [US] ET AL) 18 octobre 2012 (2012-10-18) * revendications 1-15 *	1-17	INV. H01B1/04 B22F1/02 C01B31/02 H01B13/016  DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) H01B B22F C01B B82B
A	FR 2 950 333 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; INST POLYTECHNIQUE BO) 25 mars 2011 (2011-03-25) * page 14, ligne 4 - ligne 33; revendications 1-17 *	1-17	
A	US 2011/003174 A1 (HIKATA TAKESHI [JP] ET AL) 6 janvier 2011 (2011-01-06) * alinéa [0028] - alinéa [0129]; revendications 1-39 *	1-17	
A	EP 2 208 706 A1 (SHIMANE PREFECTURAL GOVERNMENT [JP]) 21 juillet 2010 (2010-07-21) * revendications 1-9 *	1-17	
A	DE 203 15 006 U1 (LEONI KABEL GMBH & CO KG [DE]) 19 février 2004 (2004-02-19) * le document en entier *	1-17	
A	WO 2008/051302 A2 (UNIV PITTSBURGH [US]) 2 mai 2008 (2008-05-02) * revendications 1-49; figures 1a,1b *	1-17	
A	JP 2007 280731 A (NAT INST OF ADV IND & TECHNOL) 25 octobre 2007 (2007-10-25) * abrégé *	1-17	
A	WO 2012/145267 A1 (COMMSCOPE INC [US]; ADRIAENSSENS LUC WALTER [US]) 26 octobre 2012 (2012-10-26) * revendications 1-23 *	1-17	
	----- -/--		
1 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 31 juillet 2014	Examineur Kövecs, Monika
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03 82 (F04C02)



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 14 16 8409

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	US 2011/247866 A1 (KIM YOON-JIN [KR] ET AL) 13 octobre 2011 (2011-10-13) * revendications 1-13 *	1-17	
A	CA 2 423 215 A1 (SMITH JACK B [US]) 20 septembre 2004 (2004-09-20) * alinéas [0006] - [0036] *	1-17	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		31 juillet 2014	Kövecs, Monika
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03 82 (F04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 14 16 8409

5

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

31-07-2014

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2012263951	A1	18-10-2012	US 2012263951 A1 WO 2013089805 A2	18-10-2012 20-06-2013
FR 2950333	A1	25-03-2011	FR 2950333 A1 WO 2011036387 A2	25-03-2011 31-03-2011
US 2011003174	A1	06-01-2011	CN 102026918 A EP 2298697 A1 KR 20110021721 A US 2011003174 A1 US 2013224518 A1 WO 2009139331 A1	20-04-2011 23-03-2011 04-03-2011 06-01-2011 29-08-2013 19-11-2009
EP 2208706	A1	21-07-2010	CN 101801845 A EP 2208706 A1 JP 4431681 B2 KR 20100040974 A US 2010221526 A1 US 2012114874 A1 US 2013323494 A1 WO 2009038048 A1	11-08-2010 21-07-2010 17-03-2010 21-04-2010 02-09-2010 10-05-2012 05-12-2013 26-03-2009
DE 20315006	U1	19-02-2004	AUCUN	
WO 2008051302	A2	02-05-2008	AUCUN	
JP 2007280731	A	25-10-2007	AUCUN	
WO 2012145267	A1	26-10-2012	US 2013105195 A1 WO 2012145267 A1	02-05-2013 26-10-2012
US 2011247866	A1	13-10-2011	KR 20100066781 A US 2011247866 A1 WO 2010067949 A1	18-06-2010 13-10-2011 17-06-2010
CA 2423215	A1	20-09-2004	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- FR 2950333 A1 [0004]