

(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
22 juin 2017 (22.06.2017)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/103511 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 23/10 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/053480

(22) Date de dépôt international :
15 décembre 2016 (15.12.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
15 62790 18 décembre 2015 (18.12.2015) FR

(71) Déposant : NEXANS [FR/FR]; 8, rue du Général Foy,
75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs : PEREGO, Gabriele; Via Voghera 20, 20144 Milan (IT). MAZEL, Christelle; 5, rue des Genêts, 38300 Ruy (FR). MEYER, Matthias; Wakenitzmauer 14, 23552 Lübeck (DE). CHARRIER, Dimitri; 2, avenue Raymond de Veyssière, Allée 8, 69130 Ecully (FR). FESTA, Xavier; 27, rue des Coquines, Hameau de Monthoz, 01800 Villieu-Loyes-Mollon (FR).

(74) Mandataire : FERAY, Valérie; 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : POLYMER COMPOSITION HAVING GREATER RESISTANCE TO STRESS WHITENING

(54) Titre : COMPOSITION POLYMÈRE PRÉSENTANT UNE RÉSISTANCE AU BLANCHIMENT SOUS CONTRAINTE AMÉLIORÉE

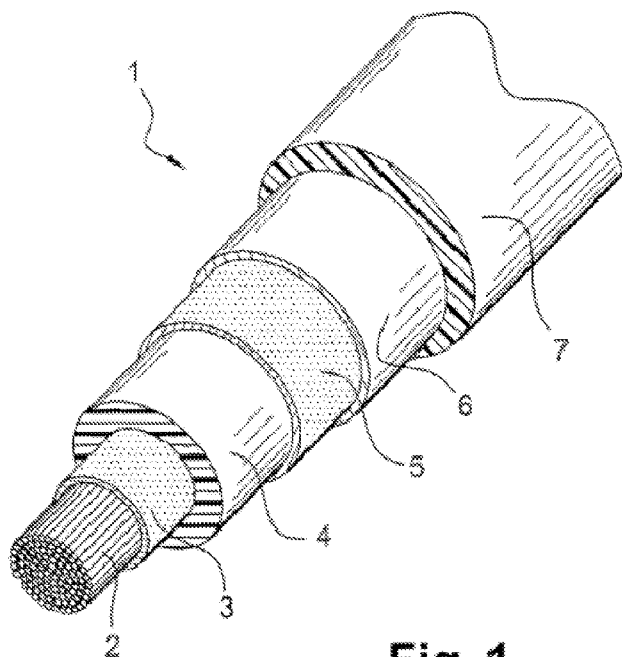


Fig. 1

(57) Abstract : The invention relates to a polymer composition that has greater resistance to stress whitening and comprises at least one thermoplastic polymer material and a dielectric liquid, a method for producing said polymer composition, a cable comprising at least one electrically insulating layer obtained using said polymer composition, and a method for manufacturing said cable.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition polymère présentant une résistance au blanchiment sous contrainte améliorée comprenant au moins un matériau polymère thermoplastique et un liquide diélectrique, un procédé de préparation de ladite composition polymère, un câble comprenant au moins une couche électriquement isolante obtenue à partir de ladite composition polymère, et un procédé de préparation dudit câble.

WO 2017/103511 A1



TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,

DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

COMPOSITION POLYMÈRE PRÉSENTANT UNE RÉSISTANCE AU BLANCHIMENT SOUS CONTRAINTE AMÉLIORÉE

L'invention concerne une composition polymère présentant une résistance au blanchiment sous contrainte améliorée comprenant au moins un
5 matériau polymère thermoplastique et un liquide diélectrique, un procédé de préparation de ladite composition polymère, un câble comprenant au moins une couche électriquement isolante obtenue à partir de ladite composition polymère, et un procédé de préparation dudit câble.

L'invention s'applique typiquement mais non exclusivement aux câbles
10 électriques destinés au transport d'énergie, notamment aux câbles d'énergie à moyenne tension (notamment de 6 à 45-60 kV) ou à haute tension (notamment supérieure à 60 kV, et pouvant aller jusqu'à 400 kV), qu'ils soient en courant continu ou alternatif, dans les domaines du transport d'électricité sous-marin ou terrestre.

15 Un câble de transport d'énergie à moyenne ou à haute tension comprend généralement de l'intérieur vers l'extérieur :

- un élément électriquement conducteur allongé, notamment en cuivre ou en aluminium ;
- une couche semi-conductrice interne entourant ledit élément
20 électriquement conducteur allongé ;
- une couche électriquement isolante entourant ladite couche semi-conductrice interne ;
- une couche semi-conductrice externe entourant ladite couche isolante ; et
- 25 - éventuellement une gaine de protection électriquement isolante entourant ladite couche semi-conductrice externe.

Dans ce type de câble, la couche électriquement isolante peut être une couche polymère à base d'un polyéthylène réticulé (XLPE). La réticulation est généralement effectuée lors de l'étape d'extrusion de la composition polymère
30 autour de l'élément électriquement conducteur allongé. L'utilisation d'une polyoléfine réticulée permet de conduire à un câble pouvant fonctionner à une

température supérieure à 70°C, voire égale à 90°C. Toutefois, plusieurs problèmes sont rencontrés. D'une part, les matériaux réticulés ne peuvent pas être recyclés. D'autre part, la réticulation (vulcanisation) pour produire une couche homogène requiert des conditions de réaction spécifiques (e.g. en
5 termes de durée et de température) qui réduisent la vitesse de fabrication du câble et augmentent son coût de production. Enfin, la réticulation peut parfois débiter de façon prématurée dans l'extrudeuse et/ou la tête d'extrudeuse, induisant une dégradation de la qualité de la couche obtenue, notamment de ses propriétés diélectriques.

10 Des alternatives ont donc été proposées telles qu'une couche thermoplastique de polyéthylène de faible densité (LDPE) ou de haute densité (HDPE). Toutefois, un câble comportant une telle couche électriquement isolante ne peut fonctionner à une température supérieure à 70°C environ pour une couche thermoplastique de LDPE et supérieure à 80°C pour une
15 couche thermoplastique HDPE, induisant une limitation de la puissance pouvant être transportée dans ledit câble et des méthodes de fabrication.

Des couches électriquement isolantes à base de polypropylène (e.g. copolymère de propylène hétérophasé) ont été proposées. Cependant, ces couches résistent difficilement au blanchiment sous contrainte (bien connu
20 sous l'anglicisme « stress whitening »). Ainsi, quand ces polymères sont courbés et/ou subissent des chocs, la zone courbée et/ou qui a subi un choc, devient opaque et blanchâtre même lorsque le polymère est coloré. Ce phénomène peut par exemple intervenir lors de l'enroulement au moment de l'installation d'un câble. Or, le blanchiment sous contrainte n'est pas souhaité
25 parce qu'il augmente le risque de fissures et/ou entraîne la formation de défauts dans la couche, induisant une dégradation des propriétés électriques de ladite couche.

Il est connu d'améliorer la résistance au blanchiment sous contrainte en ajoutant du polyéthylène. En particulier, EP 1510 547 A1 décrit une
30 composition polymère comprenant de 70 à 98% en masse d'un copolymère de propylène hétérophasé comprenant une phase à base d'un homopolymère de propylène et une phase à base d'un copolymère de propylène et d'éthylène

et/ou d'une ou plusieurs oléfines α en C₄-C₁₂ et de 2 à 30% en masse d'un polymère d'éthylène. Toutefois, cette composition polymère n'est pas optimisée en termes de résistance au blanchiment sous contrainte et de rigidité diélectrique pour être utilisée dans une couche électriquement isolante

5 d'un câble à moyenne ou à haute tension.

Ainsi, le but de la présente invention est de pallier les inconvénients de l'art antérieur et de fournir une composition polymère économique utilisant des matériaux recyclables et pouvant conduire à une couche électriquement isolante présentant des propriétés mécaniques améliorées, notamment en

10 termes de résistance au blanchiment sous contrainte, tout en garantissant de bonnes propriétés diélectriques, notamment en termes de rigidité diélectrique.

Le but de la présente invention est également de fournir un câble économique, en particulier à moyenne ou à haute tension, pouvant fonctionner à des températures supérieures à 70°C et présentant des propriétés

15 mécaniques améliorées, notamment en termes de résistance au blanchiment sous contrainte, tout en garantissant de bonnes propriétés diélectriques, notamment en termes de rigidité diélectrique.

Les buts sont atteints par l'invention qui va être décrite ci-après.

L'invention a pour premier objet une composition polymère

20 comprenant au moins un matériau polymère thermoplastique à base de polypropylène et un liquide diélectrique, caractérisée en ce que le liquide diélectrique comprend au moins un composé répondant à la formule (I) suivante :



25 dans laquelle R¹ et R², identiques ou différents, sont des groupes aryles non substitués et l'élément A représente une liaison simple ou un groupe alkylène.

Le groupe aryle peut comprendre un ou plusieurs cycles aromatiques, condensés ou non condensés, et de préférence non condensés.

30 Le groupe aryle peut comprendre de 5 à 20 atomes de carbone, et de

préférence de 6 à 12 atomes de carbone.

Chaque cycle aromatique peut comprendre un ou plusieurs hétéroatomes tels qu'un atome d'azote, un atome de soufre ou un atome d'oxygène.

- 5 L'expression « groupes aryles non substitués » signifie que chacun des groupes aryles du composé de formule (I) ne comporte pas de substituant(s) monovalent(s), et notamment n'est pas substitué par un ou plusieurs groupes alkyles de formule C_tH_{2t+1} (e.g. $1 \leq t \leq 5$) tels que des groupes méthyles.

Les groupes aryles du composé de formule (I) ne sont donc pas des
10 groupes alkyl-aryles.

L'élément A peut être un groupe alkylène linéaire, cyclique ou ramifié, de préférence linéaire ou cyclique, et de préférence encore linéaire.

En particulier, l'élément A peut être un groupe alkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone, et de préférence ayant de 1 à 5 atomes de carbone.

- 15 De préférence, le groupe alkylène est un groupe $-(CH_2)_n-$ avec $1 \leq n \leq 10$; un groupe $-(CHR)_{n'}-$ avec $1 \leq n' \leq 5$ et R étant un groupe alkyle, de préférence ayant de 1 à 5 atomes de carbone; un groupe statistique $-(CHR)_p-(CH_2)_m-$ (i.e. comprenant m $-CH_2-$ et p $-CHR-$), avec $1 \leq p + m \leq 9$, et R étant un groupe alkyle, de préférence ayant de 1 à 5
20 atomes de carbone; ou un groupe statistique $-(CHR)_{p1}-(CH_2)_{m'}-(CHR')_{p2}-$ (i.e. comprenant m $-CH_2-$, p_1 $-CHR-$ et p_2 $-CHR'-$), avec $1 \leq p_1 + m' + p_2 \leq 8$, et R et R' étant des groupes alkyles différents, chacun ayant de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, avec de préférence $1 \leq p \leq 4$, $1 \leq m \leq 8$, $1 \leq p_1 \leq 3$, $1 \leq m' \leq 6$ et $1 \leq p_2 \leq 3$.

- 25 Dans la présente invention, un groupe statistique signifie que les radicaux qui le constituent (e.g. $-CH_2-$, $-CHR-$ et/ou $-CHR'-$) peuvent être aléatoirement positionnés au sein de l'élément A.

R (respectivement R') peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle.

- 30 Lorsque l'élément A (reliant les groupes aryles) est un groupe alkylène

ramifié (e.g. présence d'au moins l'un quelconque des groupes R ou R'), il peut également être relié via la ramification (e.g. via R ou R') à R¹ et/ou R².

Le groupe aryle est de préférence un groupe phényle, un groupe naphthyle ou un groupe pyridyle, et de préférence encore un groupe phényle.

5 Selon une première variante de l'invention, au moins l'un desdits groupes R¹ ou R² du composé de formule (I) est un groupe phényle.

Selon une deuxième variante de l'invention, les deux groupes aryles comprennent chacun un groupe phényle.

10 Selon une troisième variante, les groupes R¹ et R² du composé de formule (I) sont chacun des groupes phényles.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, le composé de formule (I) peut être le 1,2-diphényléthane (i.e. R¹ = R² = phényle et A = -CH₂-CH₂-), le 1,1-diphényléthane (i.e. R¹ = R² = phényle et A = -CH(CH₃)-), le diphénylméthane (i.e. R¹ = R² = phényle et A = -CH₂-) ou le
15 1,2,3,4-tétrahydro-(1-phényléthyl)-naphtalène (i.e. R¹ = R² = phényle et A = -CHCH₃-CH-(CH₂)₃-).

Le liquide diélectrique est généralement liquide à 20-25°C environ.

Le liquide diélectrique peut comprendre au moins 50% en masse environ d'au moins un composé de formule (I), et de préférence au moins
20 80% en masse environ d'au moins un composé de formule (I), par rapport à la masse totale du liquide diélectrique. Grâce à cette quantité minimum de composé(s) (I), la résistance au blanchiment sous contrainte est améliorée.

De préférence, le liquide diélectrique est uniquement constitué d'un composé de formule (I) ou de plusieurs composés de formule (I).

25 Le rapport du nombre d'atomes de carbone aromatique sur le nombre total d'atomes de carbone dans le liquide diélectrique peut être supérieur ou égal à 0,6 environ ; et de préférence supérieur à 0,6 environ.

Le rapport du nombre d'atomes de carbone aromatique sur le nombre total d'atomes de carbone dans le liquide diélectrique peut être déterminé
30 selon la norme ASTM D3238 ou sur la base de la formule chimique.

La présence d'un composé de formule (I) dans la composition polymère permet d'améliorer la résistance au blanchiment sous contrainte de la couche électriquement isolante d'un câble électrique, tout en garantissant une bonne rigidité diélectrique. Par ailleurs, la présence d'un matériau polymère thermoplastique à base de polypropylène permet d'augmenter la température de fonctionnement du câble à 90°C-110°C.

De préférence, le liquide diélectrique a un point d'ébullition supérieur à 250°C environ.

Ainsi, le liquide diélectrique de la composition polymère de l'invention peut être manipulé sans risque à température ambiante (peu volatil) et aux températures requises par le procédé de mise en forme de la couche électriquement isolante (e.g. extrusion), tout en garantissant la formation d'un mélange intime homogène avec le matériau polymère de la composition polymère de l'invention.

Le matériau polymère thermoplastique à base de polypropylène peut comprendre au moins un homopolymère ou un copolymère de propylène (P_1), et éventuellement au moins un homopolymère ou un copolymère d'oléfine α (P_2).

La combinaison de polymères P_1 et P_2 permet d'obtenir un matériau polymère thermoplastique présentant de bonnes propriétés mécaniques, notamment en termes de module élastique, et électriques.

En particulier, le copolymère de propylène P_1 peut être un copolymère statistique de propylène.

À titre d'exemples de copolymères de propylène P_1 , on peut citer les copolymères de propylène et d'oléfine, l'oléfine étant notamment choisie parmi l'éthylène et une oléfine α différente du propylène.

L'oléfine α différente du propylène peut répondre à la formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^3$, dans laquelle R^3 est un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 10 atomes de carbone, et notamment être choisie parmi les oléfines suivantes : 1-butène, 1-pentène ; 4-méthyl-1-pentène, 1-hexène, 1-octène, 1-décène, 1-dodécène, et un de leurs mélanges.

L'oléfine du copolymère de propylène et d'oléfine représente de préférence au plus 15% en mole et de préférence encore au plus 10% en mole du copolymère.

Les copolymères de propylène et d'éthylène sont préférés à titre de
5 copolymère de propylène P_1 .

Le copolymère de propylène P_1 a de préférence un module élastique allant de 600 à 1200 MPa environ.

L'homopolymère de propylène P_1 a de préférence un module élastique allant de 1250 à 1600 MPa environ.

10 L'homopolymère ou le copolymère de propylène P_1 peut avoir une température de fusion supérieure à 130°C environ, de préférence supérieure à 140°C environ, et de préférence encore allant de 140 à 165°C environ.

En particulier, l'homopolymère de propylène P_1 peut avoir une température de fusion de 165°C environ et le copolymère de propylène P_1
15 peut avoir une température de fusion allant de 140 à 150°C environ.

L'homopolymère ou le copolymère de propylène P_1 peut avoir une enthalpie de fusion allant de 30 à 100 J/g environ.

En particulier, l'homopolymère de propylène P_1 peut avoir une enthalpie de fusion allant de 80 à 90 J/g environ et le copolymère de
20 propylène P_1 peut avoir une enthalpie de fusion allant de 30 à 70 J/g environ.

L'homopolymère ou le copolymère de propylène P_1 peut avoir un indice de fluidité allant de 0,5 à 3 g/10 min, mesuré à 230°C environ avec une charge de 2,16 kg environ selon la norme ASTM D1238-00.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, l'homopolymère
25 ou copolymère de propylène P_1 représente de 40 à 70% en masse environ du matériau polymère thermoplastique à base de polypropylène.

L'oléfine α de l'homopolymère ou du copolymère d'oléfine α P_2 peut répondre à la formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^4$, dans laquelle R^4 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et
30 notamment être choisie parmi les oléfines suivantes : éthylène, propylène, 1-

butène, isobutylène, 1-pentène, 4-méthyl-1-pentène, 1-hexène, 1-octène, 1-décène, 1-dodécène, et un de leurs mélanges.

L'oléfine α propylène, 1-hexène ou 1-octène est préférée.

L'homopolymère ou le copolymère d'oléfine α P_2 peut être un
5 copolymère hétérophasé comprenant une phase thermoplastique de type propylène et une phase élastomère thermoplastique de type copolymère d'éthylène et d'une oléfine α , un polyéthylène ou un de leurs mélanges.

La phase élastomère thermoplastique du copolymère hétérophasé peut représenter au moins 20% en masse environ, et de préférence au moins 45%
10 en masse environ, par rapport à la masse totale du copolymère hétérophasé.

L'oléfine α de la phase élastomère thermoplastique du copolymère hétérophasé peut être le propylène.

Le polyéthylène peut être un polyéthylène linéaire basse densité. Dans la présente invention, l'expression « polyéthylène basse densité » signifie un
15 polyéthylène linéaire ayant une densité allant de 0,91 à 0,925 environ.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, l'homopolymère ou copolymère d'oléfine α P_2 représente de 30 à 60% en masse environ du matériau polymère thermoplastique à base de polypropylène.

Le matériau polymère thermoplastique de la composition polymère de
20 l'invention est de préférence hétérophasé (i.e. il comprend plusieurs phases). La présence de plusieurs phases provient généralement du mélange de deux polyoléfines différentes, tel qu'un mélange de polypropylène et d'un copolymère de propylène ou de polyéthylène.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention,
25 le matériau polymère thermoplastique comprend un copolymère de propylène et d'éthylène [à titre d'homopolymère ou copolymère de propylène P_1] et un copolymère hétérophasé comprenant une phase thermoplastique de type propylène et une phase élastomère thermoplastique de type copolymère d'éthylène et de propylène [à titre d'homopolymère ou copolymère d'oléfine α
30 P_2].

La composition polymère de l'invention comprend un mélange intime du liquide diélectrique et du matériau polymère thermoplastique (e.g. elle forme une phase homogène).

La concentration massique du liquide diélectrique dans la composition polymère est de préférence inférieure ou égale à la concentration massique de saturation dudit liquide diélectrique dans le matériau polymère thermoplastique.

La concentration massique de saturation à 20-25°C est généralement de l'ordre de 15 à 20% environ. Elle peut être déterminée par la méthode d'absorption liquide. En particulier, des plaques (e.g. de dimensions 200 mm x 200 mm x 0,5 mm) constituées du matériau polymère thermoplastique à base de polypropylène de la composition polymère sont préparées à partir des matières premières correspondantes, notamment par moulage. Des échantillons de ces plaques sont pesés (poids initial = P_0) puis immergés à 20°C environ dans le liquide diélectrique de la composition polymère. La concentration massique de saturation est mesurée en déterminant le changement de poids (en pourcentage) des échantillons après différentes durées d'immersion (e.g. 3, 6, 9, 12 et 15 jours) et après avoir nettoyé et séché leur surface (poids final = P_f). L'absorption du liquide diélectrique est déterminée selon la formule suivante :

$$\% \text{ d'absorption de liquide diélectrique} = [(P_f - P_0)/P_0] \times 100$$

La concentration de saturation est atteinte lorsque P_f montre une variation inférieure à 1% par rapport à l'augmentation du poids total qui correspond à $P_f - P_0$.

Selon un mode de réalisation particulier, le liquide diélectrique représente de 1% à 20% en masse environ, de préférence de 2 à 15% en masse environ, et de préférence encore de 3 à 12% en masse environ, par rapport à la masse totale de la composition polymère.

Selon un mode de réalisation particulier, le matériau polymère thermoplastique à base de polypropylène représente de 70% à 98% en masse environ, de préférence de 80 à 95% en masse environ, et de préférence

encore de 88 à 97% en masse environ, par rapport à la masse totale de la composition polymère

La composition polymère peut comprendre en outre un ou plusieurs additifs.

- 5 Les additifs sont bien connus de l'homme du métier et peuvent être choisis parmi des antioxydants, des agents anti-UV, des agents anti-cuivre, des agents anti-arborescences d'eau, et un de leurs mélanges.

La composition polymère de l'invention peut typiquement comprendre de 0,01 à 5 % en masse environ, et de préférence de 0,1 à 2% en masse
10 environ d'additifs, par rapport à la masse totale de la composition polymère.

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

Les antioxydants sont choisis de préférence parmi les phénols
15 encombrés, les thioesters, les antioxydants à base de soufre, les antioxydants à base de phosphore, les antioxydants de type amine et un de leurs mélanges.

À titre d'exemples de phénols encombrés, on peut citer le Pentaérythritol tétrakis(3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionate) (Irganox[®] 1010), l'octadécyl 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionate
20 (Irganox[®] 1076), le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène (Irganox[®] 1330), le 4,6-bis (octylthiométhyl)-o-crésol (Irgastab[®] KV10), le 2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol) (Irganox[®] 1081), le 2,2'-thiodiéthylène bis[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionate] (Irganox[®] 1035), le 2,2'-méthylènebis(6-*tert*-butyl-4-
25 méthylphénol), le 1,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazine (Irganox[®] MD 1024), ou le 2,2'-oxamido-bis(éthyl-3(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle)propionate).

À titre d'exemples de thioesters, on peut citer le didodécyl-3,3'-thiodipropionate (Irganox[®] PS800), le distéaryl thiodipropionate (Irganox[®]
30 PS802) ou le 4,6-bis(octylthiométhyle)-o-crésol (Irganox[®] 1520).

À titre d'exemples d'antioxydants à base de soufre, on peut citer le dioctadecyl-3,3'-thiodipropionate ou le didodecyl-3,3'-thiodipropionate.

À titre d'exemples d'antioxydants à base de phosphore, on peut citer le tris(2,4-di-*tert*-butyl-phényle)phosphite (Irgafos® 168) ou le bis(2,4-di-*tert*-butylphényl)pentaérythritol diphosphite (Ultranox® 626).

À titre d'exemples d'antioxydants de type amine, on peut citer les phénylène diamines (e.g. 1PPD ou 6PPD), les diphénylamine styrène, les diphénylamines, les mercapto benzimidazoles et le 2,2,4-triméthyl-1,2 dihydroquinoline polymérisé (TMQ).

10 À titre d'exemples de mélanges d'antioxydants, on peut citer l'Irganox B 225 qui comprend un mélange équimolaire d'Irgafos 168 et d'Irganox 1010 tels que décrits ci-dessus.

La composition polymère est une composition polymère thermoplastique.

15 Elle n'est donc pas réticulable.

En particulier, la composition polymère ne comprend pas d'agents de réticulation, d'agents de couplage de type silane, de peroxydes et/ou d'additifs qui permettent une réticulation. En effet de tels agents dégradent le matériau polymère thermoplastique à base de polypropylène.

20 La composition polymère est de préférence recyclable.

L'invention a pour deuxième objet un procédé de préparation de la composition polymère conforme au premier objet, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape i) de mélange d'un matériau polymère thermoplastique à base de polypropylène avec un liquide diélectrique tels que
25 définis dans le premier objet de l'invention.

En particulier, le mélange est effectué selon les sous-étapes suivantes :

i-a) éventuellement le mélange d'un composé de formule (I) tel que défini dans le premier objet de l'invention avec le ou les additifs tels que
30 définis dans le premier objet de l'invention, et

i-b) le mélange d'un matériau polymère thermoplastique à base de polypropylène tel que défini dans le premier objet de l'invention avec au moins un composé de formule (I) ou avec le mélange tel qu'obtenu dans la sous-étape précédente i-a) si la sous-étape i-a) existe.

5 Le matériau polymère thermoplastique à base de polypropylène de la sous-étape i-b) est généralement sous la forme de granules de polymère(s), notamment de granules d'au moins un homopolymère ou un copolymère de propylène P_1 et éventuellement d'au moins un homopolymère ou un copolymère d'oléfine αP_2 tels que définis dans le premier objet de l'invention.

10 Le mélange de la sous-étape i-a) peut être effectué à l'aide de n'importe quel appareil permettant de dissoudre le ou les additifs tels que définis dans le premier objet de l'invention (notamment lorsqu'ils sont sous la forme de poudres solides), au moins dans le composé de formule (I) du liquide diélectrique.

15 La sous-étape i-a) est de préférence effectuée à une température allant de 20 à 100°C environ, de préférence de 50 à 90°C environ, et de préférence encore à une température de 70°C environ.

La sous-étape i-a) dure généralement de 15 minutes à 1 heure, et de préférence de 20 à 30 minutes.

20 A l'issue de la sous-étape i-a), on obtient une solution stable et transparente.

Le mélange de la sous-étape i-b) peut être effectué en mélangeant le mélange obtenu à la sous-étape i-a) avec le matériau polymère thermoplastique à base de polypropylène ou les composés polymères qui le
25 constituent, notamment à l'aide d'un mélangeur interne, notamment à rotors tangentiels ou à rotors engrenants, ou d'un mélangeur continu, notamment à vis ou contre rotatif double vis ou d'un mélangeur de type « Buss extruder ».

Au cours de la sous-étape i-b), la composition polymère de l'invention peut être mise en forme, notamment sous la forme de granules.

Pour ce faire, la température au sein du mélangeur est choisie suffisante pour obtenir le matériau polymère thermoplastique à l'état fondu. Puis, le mélange homogène peut être granulé, par des techniques bien connues de l'homme du métier. Ces granulés peuvent ensuite alimenter une
5 extrudeuse pour fabriquer le câble de l'invention selon un procédé tel que défini ci-après.

L'invention a pour troisième objet un câble comprenant au moins un élément électriquement conducteur allongé, et au moins une couche électriquement isolante obtenue à partir d'une composition polymère telle que
10 définie dans le premier objet de l'invention.

La couche électriquement isolante de l'invention est une couche non réticulée.

La couche électriquement isolante de l'invention est de préférence une couche recyclable.

15 La couche électriquement isolante de l'invention peut être une couche extrudée, notamment par des procédés bien connus de l'homme du métier.

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, et de préférence d'au plus 1.10^{-10} S/m (siemens par mètre)
20 (à 25°C).

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

La couche électriquement isolante de l'invention peut entourer
25 l'élément électriquement conducteur allongé.

L'élément électriquement conducteur allongé peut être un conducteur monocorps tel que par exemple un fil métallique ou un conducteur multicorps tel qu'une pluralité de fils métalliques torsadés ou non.

L'élément électriquement conducteur allongé peut être en aluminium, en alliage d'aluminium, en cuivre, en alliage de cuivre, et en un de leurs combinaisons.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le câble
5 électrique peut comprendre :

- une première couche semi-conductrice entourant l'élément électriquement conducteur allongé,

- une couche électriquement isolante entourant la première couche semi-conductrice, ladite couche électriquement isolante étant telle que définie
10 dans l'invention, et

- une deuxième couche semi-conductrice entourant la couche électriquement isolante.

Dans la présente invention, on entend par « couche semi-conductrice » une couche dont la conductivité électrique peut être d'au moins 1.10^{-9} S/m
15 (siemens par mètre), de préférence d'au moins 1.10^{-3} S/m, et de préférence peut être inférieure à 1.10^3 S/m (à 25°C).

Dans un mode de réalisation particulier, la première couche semi-conductrice, la couche électriquement isolante et la deuxième couche semi-conductrice constituent une isolation tricouche. En d'autres termes, la
20 couche électriquement isolante est en contact physique direct avec la première couche semi-conductrice, et la deuxième couche semi-conductrice est en contact physique direct avec la couche électriquement isolante.

Le câble peut comprendre en outre une gaine électriquement isolante entourant la deuxième couche semi-conductrice, et peut être en contact
25 physique direct avec celle-ci.

Le câble électrique peut comprendre en outre un écran métallique entourant la deuxième couche semi-conductrice. Dans ce cas, la gaine électriquement isolante entoure ledit écran métallique.

Cet écran métallique peut être un écran dit « filaire » composé d'un
30 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 en cuivre ou en aluminium posé(s) éventuellement en hélice autour de la deuxième couche semi-conductrice ou un ruban métallique conducteur en aluminium posé
5 longitudinalement autour de la deuxième couche semi-conductrice et rendu étanche grâce à de la colle dans les zones de chevauchement de parties dudit ruban, ou d'un écran dit « étanche » de type tube métallique composé éventuellement de plomb ou d'alliage de plomb et entourant la deuxième couche semi-conductrice. Ce dernier type d'écran permet notamment de faire
10 barrière à l'humidité ayant tendance à pénétrer le câble électrique en direction radiale.

L'écran métallique du câble électrique de l'invention peut comprendre un écran dit « filaire » et un écran dit « étanche » ou un écran dit « filaire » et un écran dit « rubané ».

15 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.

D'autres couches, telles que des couches gonflantes en présence d'humidité peuvent être ajoutées entre la deuxième couche semi-conductrice
20 et l'écran métallique, ces couches permettant d'assurer l'étanchéité longitudinale du câble électrique à l'eau.

L'invention a pour quatrième objet un procédé de fabrication d'un câble électrique conforme au troisième objet de l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape 1) d'extrusion de la composition polymère
25 conforme au premier objet de l'invention autour d'un élément électriquement conducteur allongé, pour obtenir une couche électriquement isolante (extrudée) entourant ledit élément électriquement conducteur allongé.

L'étape 1) peut être réalisée par des techniques bien connues de l'homme du métier, par exemple à l'aide d'une extrudeuse.

Lors de l'étape 1), la composition en sortie d'extrudeuse est dite « non réticulée », la température ainsi que le temps de mise en œuvre au sein de l'extrudeuse étant optimisés en conséquent.

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

Le procédé ne comprend pas de préférence d'étape de réticulation de la couche obtenue à l'étape 1).

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

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
15 figure 1, comprend un élément électriquement conducteur 2 allongé central, notamment en cuivre ou en aluminium. Le câble d'énergie 1 comprend en outre plusieurs couches disposées successivement et coaxialement autour de cet élément électriquement conducteur allongé central 2, à savoir : une première couche 3 semi-conductrice dite « couche semi-conductrice interne »,
20 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.

La couche 4 électriquement isolante est une couche extrudée non réticulée, obtenue à partir de la composition polymère selon l'invention.

25 Les couches semi-conductrices 3 et 5 sont des couches extrudées thermoplastiques (i.e. non réticulées).

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.

EXEMPLES**1. Compositions polymères**

Le tableau 1 ci-dessous rassemble des compositions polymères dont les quantités des composés sont exprimées en pourcentages en poids par rapport au poids total de la composition polymère.

La composition C1 est une composition comparative, et la composition I1 est conforme à l'invention.

Compositions polymères	C1	I1	I2
Copolymère de propylène	50,00	50,00	50,00
Polyéthylène linéaire de faible densité	25,00	25,00	50,00
Copolymère de propylène hétérophasé	25,00	25,00	0
1,2,3,4-tétrahydro-(1-phényléthyl)-naphtalène	0	7,70	7,70
antioxydant	0,3	0,3	0,3

TABLEAU 1

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

- 10 - copolymère de propylène statistique commercialisé par la société Borealis sous la référence Bormed RB 845 MO ;
- polyéthylène linéaire de faible densité commercialisé par la société Exxon Mobil Chemicals sous la référence LLDPE LL 1002 YB ;
- copolymère hétérophasé commercialisé par la société Basell
- 15 Polyolefins sous la référence Adflex Q 200F ;
- liquide diélectrique constitué de 1,2,3,4-tétrahydro-(1-phényléthyl)-naphtalène commercialisée par la société Dow sous la référence Dowtherm RP ; et

- antioxydant commercialisé par la société Ciba sous la référence Irganox B 225 qui comprend un mélange équimolaire d'Irgafos 168 et d'Irganox 1010.

2. Préparation des couches non réticulées

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

130 g de liquide diélectrique et 5 g d'antioxydant ont été mélangés dans un récipient en verre sous agitation.

10 Le mélange résultant a ensuite été mélangé avec 850 g de copolymère de propylène, 425 g de polyéthylène linéaire de faible densité et 425 g de copolymère hétérophasé dans un récipient, puis la composition polymère résultante a été extrudée à l'aide d'une extrudeuse à double vis (« Berstorff twin screw extruder ») à une température de 200°C environ.

15 Un couche comparative non conforme à l'invention a été préparée comme décrit ci-dessus mais uniquement à partir du mélange de polymères et d'oxydant.

3. Caractérisation des couches non réticulées

20 La résistance au blanchiment sous contrainte a été évaluée manuellement en courbant deux couches telles que préparées ci-avant respectivement à partir des compositions C1 et I1.

25 La rigidité diélectrique des couches a été mesurée à l'aide d'un dispositif comprenant deux électrodes demi-sphériques en inox de diamètre 20 mm environ (une électrode sous tension et l'autre à la masse) et une huile diélectrique commercialisée par la société Bluestar Silicones sous la référence Rhodorsil 604 V 50. Par définition, la rigidité diélectrique est le rapport entre la tension de claquage et l'épaisseur de l'isolant. La tension de claquage a été mesurée à 24°C environ, avec une humidité de 50% environ, en utilisant la méthode de montée en tension par palier. La tension appliquée était une tension alternative de fréquence 50 Hz environ et la vitesse de montée de

tension était de 1 kV/s environ jusqu'au claquage. 12 mesures ont été effectuées pour chaque couche non réticulée.

La tangente delta ($\tan\delta$) (ou facteur de perte) des couches telles que préparées ci-avant été mesurée par spectroscopie diélectrique à l'aide d'un
5 appareil vendu sous la dénomination commerciale Alpha-A par la société Novocontrol Technologies.

La tangente de l'angle de perte donne une indication sur l'énergie dissipée dans un diélectrique sous forme de chaleur.

Les essais ont été effectués sur des couches d'épaisseur proche de 0,5
10 mm à 90°C, à une fréquence de 40 à 60 Hz avec une tension de 500 V adaptée selon l'épaisseur l'échantillon testé afin d'appliquer un champ électrique de 1 kV/mm.

4. Résultats

La couche obtenue à partir de la composition I1 n'a montré aucun
15 blanchiment alors que la couche obtenue à partir de la composition comparative C1 s'est montré peu résistante puisque une marque blanche au niveau de la courbure est apparue immédiatement sous la contrainte manuelle appliquée.

Les résultats de rigidité diélectrique et de facteur de perte sont
20 présentés dans le tableau 2 ci-dessous :

	Rigidité diélectrique (kV/mm)	Tangente delta à 90°C
C1	129,25	$7,5 \times 10^{-5}$
I1	127,11	$8,2 \times 10^{-5}$

TABLEAU 2

Par conséquent, les compositions polymères selon l'invention présentent de meilleures propriétés de résistance au blanchiment sous contrainte tout en garantissant de bonnes propriétés diélectriques.

REVENDICATIONS

1. Composition polymère comprenant au moins un matériau polymère thermoplastique à base de polypropylène et un liquide diélectrique, caractérisée en ce que le liquide diélectrique comprend au moins un composé
- 5 répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle R^1 et R^2 , identiques ou différents, sont des groupes aryles non substitués et l'élément A représente une liaison simple ou un groupe alkylène.

- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le groupe aryle comprend de 5 à 20 atomes de carbone.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que chacun des groupes aryles n'est pas substitué par un ou plusieurs groupes alkyles de formule C_tH_{2t+1} .

- 15 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'élément A est un groupe alkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que le groupe alkylène est un groupe $-(CH_2)_n-$ avec $1 \leq n \leq 10$; un groupe $-(CHR)_n-$ avec $1 \leq n \leq 5$ et R étant un groupe alkyle ; un groupe statistique $-(CHR)_p-(CH_2)_m-$, avec $1 \leq p + m \leq 9$, et R étant un groupe alkyle ; ou un groupe statistique $-(CHR)_{p1}-(CH_2)_{m'}-(CHR')_{p2}-$, avec $1 \leq p_1 + m' + p_2 \leq 8$, et R et R' étant des groupes alkyles différents.
- 20

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'au moins l'un desdits groupes R^1 ou R^2 du composé de
- 25 formule (I) est un groupe phényle.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé de formule (I) est le diphenyléthane, le diphenylméthane ou le 1,2,3,4-tétrahydro-(1-phényléthyl)-naphtalène.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le liquide diélectrique comprend au moins 50% en masse d'au moins un composé de formule (I), par rapport à la masse totale du liquide diélectrique.

5 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport du nombre d'atomes de carbone aromatique sur le nombre total d'atomes de carbone dans le liquide diélectrique est supérieur ou égal à 0,6.

10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le liquide diélectrique représente de 1% à 20% en masse, par rapport à la masse totale de la composition polymère.

15 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le matériau polymère thermoplastique à base de polypropylène comprend au moins un homopolymère ou un copolymère de propylène P_1 et au moins un homopolymère ou un copolymère d'oléfine α P_2 .

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que le copolymère de propylène P_1 est un copolymère de propylène et d'éthylène.

20 13. Composition selon la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que l'homopolymère ou copolymère de propylène P_1 représente de 40 à 70% en masse du matériau polymère thermoplastique à base de polypropylène.

25 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisée en ce que l'homopolymère ou le copolymère d'oléfine α P_2 est un copolymère hétérophasé comprenant une phase thermoplastique de type propylène et une phase élastomère thermoplastique de type copolymère d'éthylène et d'une oléfine α , un polyéthylène ou un de leurs mélanges.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisée en ce que l'homopolymère ou copolymère d'oléfine α P_2 représente de 30 à 60% en masse du matériau polymère thermoplastique.

16. Procédé de préparation de la composition polymère telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape i) de mélange d'un matériau polymère thermoplastique à base de polypropylène avec un liquide diélectrique tels que

5 définis à l'une quelconque des revendications 1 à 15.

17. Câble comprenant au moins un élément électriquement conducteur allongé, et au moins une couche électriquement isolante obtenue à partir d'une composition polymère telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15.

10 18. Câble selon la revendication 17, caractérisé en ce que la couche électriquement isolante est une couche non réticulée.

19. Procédé de fabrication d'un câble électrique tel que défini à la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape 1) d'extrusion de la composition polymère telle que définie à l'une

15 quelconque des revendications 1 à 15 autour d'un élément électriquement conducteur allongé, pour obtenir une couche électriquement isolante entourant ledit élément électriquement conducteur allongé.

1 / 1

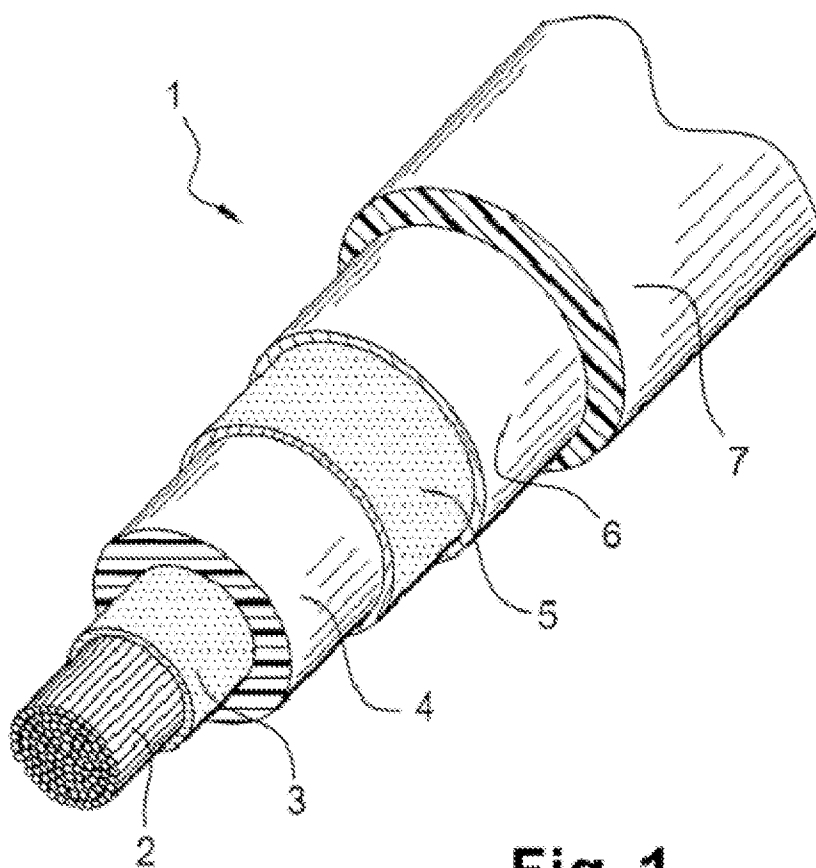


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/053480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08L23/10
 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)
 C08L

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	WO 2010/023236 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]; HOGT ANDREAS HERMAN [NL]; SPIJKERMAN GEESJE KLASIN) 4 March 2010 (2010-03-04) page 6, line 17; tables 1,2 -----	1-19
X	JP 2003 160705 A (SUZUHIRO KAGAKU KK; SANKYO ORGANIC CHEM CO LTD) 6 June 2003 (2003-06-06) claims 1,2 -----	1-4,6, 8-10,16
X	FR 2 111 059 A5 (KIMBERLY CLARK CO) 2 June 1972 (1972-06-02) example 2c; table 2 -----	1-4,6, 8-10,16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 February 2017

Date of mailing of the international search report

28/02/2017

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

Rouault, Yannick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/053480

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010023236 A1	04-03-2010	AT 552302 T BR PI0912959 A2 CN 102131861 A EP 2318457 A1 ES 2385189 T3 JP 2012500881 A US 2011152412 A1 WO 2010023236 A1	15-04-2012 13-10-2015 20-07-2011 11-05-2011 19-07-2012 12-01-2012 23-06-2011 04-03-2010
JP 2003160705 A	06-06-2003	JP 3681061 B2 JP 2003160705 A	10-08-2005 06-06-2003
FR 2111059 A5	02-06-1972	DE 2150282 A1 FR 2111059 A5 IT 938949 B NL 7113697 A	13-04-1972 02-06-1972 10-02-1973 10-04-1972

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053480

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08L23/10
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)
C08L

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	WO 2010/023236 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]; HOGT ANDREAS HERMAN [NL]; SPIJKERMAN GEESJE KLASIN) 4 mars 2010 (2010-03-04) page 6, ligne 17; tableaux 1,2 -----	1-19
X	JP 2003 160705 A (SUZUHIRO KAGAKU KK; SANKYO ORGANIC CHEM CO LTD) 6 juin 2003 (2003-06-06) revendications 1,2 -----	1-4,6, 8-10,16
X	FR 2 111 059 A5 (KIMBERLY CLARK CO) 2 juin 1972 (1972-06-02) exemple 2c; tableau 2 -----	1-4,6, 8-10,16



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 février 2017

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/02/2017

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

Rouault, Yannick

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/053480

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2010023236 A1	04-03-2010	AT 552302 T BR PI0912959 A2 CN 102131861 A EP 2318457 A1 ES 2385189 T3 JP 2012500881 A US 2011152412 A1 WO 2010023236 A1	15-04-2012 13-10-2015 20-07-2011 11-05-2011 19-07-2012 12-01-2012 23-06-2011 04-03-2010
JP 2003160705 A	06-06-2003	JP 3681061 B2 JP 2003160705 A	10-08-2005 06-06-2003
FR 2111059 A5	02-06-1972	DE 2150282 A1 FR 2111059 A5 IT 938949 B NL 7113697 A	13-04-1972 02-06-1972 10-02-1973 10-04-1972