

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27.03.01.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 04.10.02 Bulletin 02/40.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : NEXANS Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BARIOZ CHANTAL.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET FERAY-LENNE.

⑤4 PROCÉDE DE FABRICATION D'UNE COMPOSITION A BASE DE POLYMERE RETICULE AU MOYEN DE
SILANE, ET COMPOSITION OBTENUE PAR CE PROCÉDE.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de fabri-
cation d'une composition à base de polymère réticulé au
moyen de silane, comprenant les opérations suivantes :

a) on mélange :

i. un polymère de base thermoplastique ou un mélange
de polymères de base thermoplastiques, contenant une
charge ignifugeante

ii. un polymère porteur d'un agent de réticulation à base
de silane, le polymère porteur étant solide et choisi parmi
les polymères poreux de type éponge, les polymères gon-
flables et les encapsulats, soluble ou dispersable dans le
polymère de base et qui ne réagit pas avec le silane

iii. un générateur de radicaux libres

b) on chauffe le mélange

c) on expose le mélange à une quantité suffisante d'eau
pour permettre à la réticulation du polymère de base de se
produire.

Selon ce procédé, lors de l'opération de chauffage, le
mélange est porté à une température telle qu'elle entraîne
la décomposition du générateur de radicaux libres sans pro-
voquer la décomposition de la charge, le générateur de ra-
дикаux libre étant choisi tel que sa température de
décomposition absolue est inférieure à 165°C, et l'opératton

de réticulation est effectuée à l'atmosphère ambiante.



**PROCEDE DE FABRICATION D'UNE COMPOSITION A BASE DE
POLYMERE RETICULE AU MOYEN DE SILANE, ET COMPOSITION
OBTENUE PAR CE PROCEDE**

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une
5 composition à base d'un polymère réticulé au moyen de silane, ainsi qu'une
composition obtenue par ce procédé.

Les polymères réticulés au moyen de silane sont bien connus, et
utilisés notamment pour réaliser l'isolation des câbles d'énergie. Ils ont
l'avantage de posséder des propriétés d'isolation électrique et de tenue
10 mécanique particulièrement intéressantes, la réticulation augmentant la
tenue mécanique de la composition.

Il est connu en effet que les propriétés physiques des polymères
peuvent être modifiées en réticulant les chaînes de polymère. La réticulation
au moyen de silane, et plus généralement la réticulation utilisant comme
15 agent de réticulation un ou des alkoxy-silanes oléfiniques non saturés, est un
procédé largement utilisé pour réticuler les polymères. Il existe plusieurs
procédés de réticulation au moyen de silanes connus.

L'un de ces procédés connus de réticulation de polymères au moyen
de silanes est décrit dans le brevet EP-0 426 073. Il consiste à mélanger :

- 20 • un polymère de base, notamment un polymère thermoplastique comme
par exemple une polyoléfine, telle que le polyéthylène,
- un polymère porteur de l'agent de réticulation au silane, compatible avec
le polymère de base, c'est-à-dire qu'il est soluble ou dispersable dans ce
dernier ; ce polymère porteur est un polymère poreux qui absorbe ou
25 encapsule le silane (en général liquide) sans réagir avec lui
- un générateur de radicaux libres tel qu'un peroxyde, servant à initialiser
la réaction de réticulation.

Le mélange est effectué par exemple dans une extrudeuse,
notamment une extrudeuse à vis.

30 La réticulation est ensuite déclenchée en présence d'eau.

On peut notamment extruder ce mélange sur un câble.

Il est important que l'isolation des câbles d'énergie confère à ces derniers une très bonne tenue au feu. Pour cela, de manière connue, on peut ajouter aux polymères des additifs, dits ignifugeants, améliorant leur
5 résistance au feu. Il est ainsi mentionné dans le document décrit ci-dessus que de tels additifs peuvent être incorporés dans le polymère porteur.

Cependant, une telle solution n'est pas satisfaisante car le silane est absorbé par les additifs ignifugeants, notamment lorsqu'ils sont minéraux. Dès lors, les fonctions du silane destinées à servir à la réticulation sont
10 consommées et donc neutralisées par la réaction silane-additif ignifugeant.

Une autre solution connue pour réaliser des polymères réticulés au moyen de silane ayant une bonne tenue au feu consiste à incorporer l'additif ignifugeant dans le polymère de base ; ce dernier est alors dit chargé. La société PolyOne commercialise un polymère de base contenant du trihydrate
15 d'alumine comme charge ignifugeante, et destiné à être utilisé pour la préparation d'un polymère réticulé silane selon le procédé décrit ci-dessus.

Un inconvénient majeur de ce polymère de base réside dans le fait que la réticulation doit être effectuée en milieu humide, et plus précisément dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau ou par ajout d'eau dans le
20 mélange. Ceci rend le procédé de fabrication très complexe et peu économique.

Un autre inconvénient majeur de ce polymère réside dans le fait que la charge ignifugeante se décompose durant l'extrusion. En effet, les charges ignifugeantes ont la propriété de se décomposer à partir d'une certaine
25 température afin de jouer leur rôle ignifugeant.

Une décomposition prématurée de la charge durant la fabrication la rend donc inefficace durant l'utilisation du matériau.

En outre, cette décomposition provoque la présence d'eau dans le matériau finalement obtenu, ce qui est très préjudiciable aux caractéristiques
30 mécaniques et d'isolation électriques recherchées.

Le but de la présente invention est donc de mettre au point un procédé de fabrication d'une composition à base de polymère réticulé au moyen de silane ayant une bonne tenue au feu et dans lequel la réticulation peut être effectuée à l'air ambiant.

5 La présente invention propose à cet effet un procédé de fabrication d'une composition à base de polymère réticulé au moyen de silane, comprenant les opérations suivantes :

d) on mélange :

- 10 **i.** un polymère de base thermoplastique ou un mélange de polymères de base thermoplastiques, contenant une charge ignifugeante
- ii.** un polymère porteur d'un agent de réticulation à base de silane, ledit polymère porteur étant solide et choisi parmi les polymères poreux de type éponge, les polymères gonflables et
15 les encapsulats, soluble ou dispersable dans ledit polymère de base et qui ne réagit pas avec le silane
- iii.** un générateur de radicaux libres

e) on chauffe ledit mélange

f) on expose ledit mélange à une quantité suffisante d'eau pour
20 permettre à la réticulation dudit polymère de base de se produire **caractérisé en ce que** lors de l'opération de chauffage, ledit mélange est porté à une température telle qu'elle entraîne la décomposition dudit générateur de radicaux libres sans provoquer la décomposition de ladite charge, ledit générateur de radicaux libre étant choisi tel que sa température
25 de décomposition absolue est inférieure à 165°C, et en ce que ladite opération de réticulation est effectuée à l'atmosphère ambiante.

L'extrusion a lieu, selon l'invention, par chauffage à une température suffisante pour entraîner la décomposition du générateur de radicaux libres, mais insuffisante pour entraîner la décomposition de la charge , qui
30 détériorerait les propriétés électriques et mécaniques de la composition

obtenue. Ainsi, la décomposition du générateur de radicaux libres, nécessaire à l'exécution de la phase de réticulation, a lieu sans entraîner de décomposition de la charge.

Les températures mesurées durant l'extrusion de décomposition de la charge ignifugeante et du générateur de radicaux libres sont inférieures aux températures absolues de décomposition de ces derniers qui seraient mesurées en dehors de la composition à réticuler. En effet, le matériau dans lequel se trouvent la charge et le générateur de radicaux libres atteint durant l'extrusion une température réelle au niveau moléculaire supérieure à celle affichée par la mesure de température, et due notamment à l'auto-échauffement du matériau, au cisaillement interne, etc...

Grâce au procédé selon l'invention, et notamment grâce au choix d'un générateur de radicaux libres dont la température de décomposition absolue est inférieure à 165°C, c'est-à-dire assez faible, il est en outre possible d'éviter l'étape de réticulation par apport d'une grande quantité d'eau (atmosphère saturée en vapeur d'eau ou apport direct d'eau), de sorte que l'humidité de l'atmosphère ambiante est suffisante pour effectuer la réticulation du polymère de base.

Selon l'invention, la charge contenue dans le polymère de base est du trihydrate d'alumine. Une telle charge a une température absolue de début de décomposition relativement basse, de l'ordre de 180°C. Son utilisation est rendue possible par le fait que le générateur de radicaux libres utilisé a une température de décomposition plus faible que ceux utilisés dans l'art antérieur. Le trihydrate d'alumine a l'avantage d'offrir au polymère dans lequel il est incorporé des propriétés de tenue au feu comparables à celles de l'oxyde de magnésium $Mg(OH)_2$, tout en étant nettement moins onéreux que ce dernier.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, on ajoute au polymère porteur, préalablement au mélange, un polymère greffé avec de l'anhydride maléique. L'utilisation de ce polymère évite, grâce au fait que les

groupements acide carboxylique réagissent avec la charge, que l'agent de réticulation à base de silane se greffe sur la charge au lieu de se greffer principalement sur le polymère de base. L'anhydride maléique sert en outre de compatibilisant.

5 D'autre part, les opérations a), b) et c) peuvent être effectuées simultanément ou les unes à la suite des autres.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lumière de la description qui va suivre d'un mode de réalisation de l'invention, donné à titre illustratif et nullement limitatif.

10 **Polymère de base**

Le polymère de base est celui à réticuler. C'est un polymère thermoplastique ou un mélange de tels polymères. Le polymère de base peut être choisi notamment parmi les polyoléfines telles que le polyéthylène (LLDPE, LDPE, HDPE) ou un copolymère d'éthylène et d'un autre monomère, 15 un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle EVA, etc.... En général, le polymère de base est solide, et se trouve par exemple sous forme de granulés.

Charge ignifugeante

La charge ignifugeante ajoutée au polymère de base est de 20 préférence une charge minérale. Parmi les charges minérales ignifugeantes bien connues de l'homme du métier, on trouve notamment l'oxyde de magnésium $Mg(OH)_2$, le talc, le borate de zinc, le mica, la silice et le trihydrate d'alumine. Ce dernier a l'avantage d'être particulièrement peu onéreux. Il possède une température absolue de début de décomposition de 25 l'ordre de 180°C.

Polymère porteur

Le polymère porteur est sous forme solide, constitué de particules par exemple, et doit être compatible avec le polymère de base et l'agent de réticulation à base de silane. Il doit être capable d'incorporer l'agent de 30 réticulation (le plus souvent liquide) tout en conservant sa forme solide et

granulaire. Parmi les polymères poreux connus pour ce type d'utilisations, notamment décrits dans le document EP-0 426 073, on trouve des polymères poreux susceptibles d'incorporer l'agent de réticulation à base de silane dans leurs pores, ou encore des polymères gonflables qui gonflent en présence de
5 silane, ou encore des encapsulats dans lesquels le silane est contenu dans des capsules constituées du polymère poreux.

De manière plus générale, tous les polymères poreux décrits dans le document ci-dessus mentionné peuvent être utilisés pour mettre en œuvre la présente invention. Cela peut être notamment du polyéthylène poreux,
10 expansé ou craquelé, ou encore de l'EVA poreux, expansé ou craquelé.

Agent de réticulation à base de silane

Ce sont les silanes susceptibles d'être greffés sur et réticulés avec le ou les polymères de base décrits ci-dessus. Cela peut être par exemple du vinyltriéthoxysilane.

Générateur de radicaux libres

15 Il permet de libérer des sites de radicaux libres au sein du polymère de base. Ce sont généralement des peroxydes organiques.

Selon l'invention, on utilise un générateur de radicaux libres ayant une température absolue de décomposition inférieure à 165°C. Un
20 générateur de radicaux libres ayant une telle propriété peut être par exemple le triméthyl cyclohexane butyl peroxyde.

Catalyseur d'hydrolyse

Pour accélérer la réaction de réticulation à l'atmosphère ambiante, on peut incorporer dans le mélange selon l'invention un catalyseur
25 d'hydrolyse, tel que par exemple un sel d'étain tel que le dibutyldilaurate d'étain.

Autres additifs

Les additifs utilisés communément et bien connus de l'homme du métier pour la réticulation peuvent être utilisés dans le cadre de la présente

invention. Ils comprennent notamment des anti-oxydants, des stabilisateurs, etc...

Polymère greffé anhydride maléique

Selon l'invention, on incorpore au polymère de base un autre
5 polymère greffé au moyen d'anhydride maléique. L'anhydride maléique permet d'éviter, selon l'invention, que lors de la réaction de réticulation, le silane n'aille se greffer sur la charge ignifugeante plutôt que sur le polymère de base. De plus, l'anhydride maléique sert d'agent compatibilisant entre la charge ignifugeante et le polymère de base.

10 Ce polymère greffé anhydride maléique peut être par exemple du polyéthylène, des terpolymères (éthylène butyl acétate EBA, éthylène méthyl acétate EMA), de l'éthylène propyl, de l'EVA.

On donne ci-après un exemple de composition entrant dans la mise en œuvre du procédé selon l'invention, ainsi que le procédé correspondant
15 de mise en œuvre.

Préparation du polymère de base

On prépare un composé A en mélangeant en continu et à chaud (température d'environ 130°C) :

- 90 parts de polyéthylène
- 20 • 10 parts de polyéthylène greffé avec de l'anhydride maléique
- 110 parts de trihydrate d'alumine
- 2 à 3 parts d'agents protecteurs (antioxydants, anti-UV, etc...).

Le composé A ainsi obtenu est homogène.

Préparation du polymère porteur

25 On prépare un mélange B en imprégnant 50 parts de polyéthylène poreux avec un mélange liquide contenant :

- 89,8 parts d'un agent de réticulation à base de silane ayant pour formule tel que du vinyltriéthoxysilane

- 7,7 parts de peroxyde tel que le 1-1-Bis(Tert-butyl peroxy)3-3-5-triméthylcyclohexane ayant une température absolue de décomposition de 128°C
- 2,5 parts de sel d'étain comme catalyseur

5 **Préparation de la composition**

On chauffe et on mélange simultanément, par exemple au sein d'une extrudeuse, 100 parts du composé A avec 5 à 6 parts du mélange B, à une température inférieure à 165°C, et de préférence comprise entre 135°C et 155°C. Cette opération est effectuée dans l'atmosphère ambiante,

10 c'est-à-dire sans apport d'eau supplémentaire sous forme vapeur ou liquide.

Il se produit alors une réaction de réticulation dite d' « auto-réticulation », et l'on obtient un polymère réticulé.

L'invention est particulièrement avantageuse en ce qu'elle permet d'effectuer, grâce à un choix adéquat du générateur de radicaux libres et de
15 la charge ignifugeante, la réticulation en milieu ambiant d'un polymère chargé contenant cette charge ignifugeante.

Contrairement au procédé de l'art antérieur, selon lequel la température du mélange du polymère de base chargé avec le polymère porteur du silane est élevée, de sorte que la réaction de réticulation qui a
20 lieu ensuite doit nécessairement être effectuée en présence d'une grande quantité d'eau, le fait selon la présente invention de sélectionner un générateur de radicaux libres ayant une température de décomposition assez faible rend possible l'auto-réticulation ultérieure du polymère chargé.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une composition à base de polymère réticulé au moyen de silane, comprenant les opérations suivantes :

a) on mélange :

- 5 i. un polymère de base thermoplastique ou un mélange de polymères de base thermoplastiques, contenant une charge ignifugeante
- ii. un polymère porteur d'un agent de réticulation à base de silane, ledit polymère porteur étant solide et choisi parmi les polymères poreux de type éponge, les polymères gonflables et les encapsulats, soluble ou dispersable dans ledit polymère de base et qui ne réagit pas avec le silane
- 10 iii. un générateur de radicaux libres

b) on chauffe ledit mélange

- 15 c) on expose ledit mélange à une quantité suffisante d'eau pour permettre à la réticulation dudit polymère de base de se produire **caractérisé en ce que** lors de l'opération de chauffage, ledit mélange est porté à une température telle qu'elle entraîne la décomposition dudit générateur de radicaux libres sans provoquer la décomposition de ladite charge, ledit générateur de radicaux libre étant choisi tel que sa température de décomposition absolue est inférieure à 165°C, et en ce que ladite opération de réticulation est effectuée à l'atmosphère ambiante.
- 20

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que ladite charge ignifugeante est du trihydrate d'alumine.

- 25 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que l'on ajoute audit polymère porteur, préalablement au mélange, un polymère greffé avec de l'anhydride maléique.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que les opérations a), b) et c) sont effectuées soit simultanément, soit les unes à la suite des autres.
5. Composition à base de polymère réticulable au moyen de silane caractérisée en ce qu'elle est obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 4.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 601535
FR 0104541

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 6 107 413 A (MORI TSUNEHARU) 22 août 2000 (2000-08-22) * le document en entier * ---	1-5	C08F255/02 C08J3/24 C08L23/04 C08K3/22
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197931 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1979-56756B XP002182445 & JP 54 076647 A (HITACHI CABLE LTD), 19 juin 1979 (1979-06-19) * abrégé *	1-5	
D,A	EP 0 426 073 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 8 mai 1991 (1991-05-08) * le document en entier * ---	1-5	
A	EP 0 281 268 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 7 septembre 1988 (1988-09-07) * revendication 1 * ---	1	
A	EP 0 365 289 A (BP CHEM INT LTD) 25 avril 1990 (1990-04-25) * revendications * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C08J C08F C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 novembre 2001		Meulemans, R	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0104541 FA 601535**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date d'09-11-2001
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6107413	A	22-08-2000	DE 69607389 D1	27-04-2000
			DE 69607389 T2	27-07-2000
			EP 0869992 A1	14-10-1998
			WO 9724401 A1	10-07-1997
			JP 3173769 B2	04-06-2001
			JP 9235431 A	09-09-1997
			TW 419500 B	21-01-2001

JP 54076647	A	19-06-1979	AUCUN	

EP 0426073	A	08-05-1991	US 5112919 A	12-05-1992
			AT 148899 T	15-02-1997
			AU 618691 B2	02-01-1992
			AU 6554290 A	02-05-1991
			BR 9005504 A	17-09-1991
			CA 2028724 A1	01-05-1991
			DE 69029918 D1	27-03-1997
			DE 69029918 T2	10-07-1997
			EP 0426073 A2	08-05-1991
			ES 2103716 T3	01-10-1997
			JP 2802274 B2	24-09-1998
			JP 3167229 A	19-07-1991
			KR 9604140 B1	27-03-1996
			PT 95723 A , B	13-09-1991

EP 0281268	A	07-09-1988	JP 5086722 B	14-12-1993
			JP 63207617 A	29-08-1988
			CA 1313012 A1	26-01-1993
			CN 88101059 A , B	07-09-1988
			DE 3889361 D1	09-06-1994
			DE 3889361 T2	01-12-1994
			EP 0281268 A2	07-09-1988
			KR 9103475 B1	01-06-1991
			US 4891392 A	02-01-1990

EP 0365289	A	25-04-1990	AU 635225 B2	18-03-1993
			AU 4353389 A	26-04-1990
			CA 2001169 A1	21-04-1990
			CN 1044109 A	25-07-1990
			DK 521089 A	22-04-1990
			EP 0365289 A2	25-04-1990
			JP 2169644 A	29-06-1990
			MX 170534 B	30-08-1993
			NO 894167 A	23-04-1990
			NZ 231098 A	26-10-1990
			PT 92058 A	30-04-1990