

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11) N° de publication : **2 888 389**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : **05 07129**

51) Int Cl<sup>8</sup> : H 01 B 3/30 (2006.01), B 32 B 27/28, 27/32, G 02 B 6/  
22

12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 05.07.05.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 12.01.07 Bulletin 07/02.

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) : *ARKEMA Société anonyme* — FR.

72) Inventeur(s) : BONNET ANTHONY et WERTH  
MICHAEL.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

54) STRUCTURE MULTICOUCHE ISOLANTE.

57) L'invention est relative à l'utilisation comme isolant  
d'un câble électrique et/ou optique d'une structure multicou-  
che comprenant (dans l'ordre, de l'intérieur vers l'extérieur  
du câble):

- éventuellement une couche L<sub>1</sub> comprenant
  - au moins une polyoléfine;
  - ou au moins un copolymère de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé;
  - ou un mélange des deux;
- une couche L<sub>2</sub> comprenant au moins une polyoléfine fonctionnalisée, éventuellement en mélange avec au moins une polyoléfine;
- une couche L<sub>3</sub> comprenant au moins un polymère fluo- ré modifié par greffage par irradiation, éventuellement en mélange avec au moins un polymère fluoré, la couche L<sub>3</sub> étant directement en contact avec la couche L<sub>2</sub>;
- éventuellement une couche L<sub>4</sub> comprenant au moins un polymère fluoré.

L'invention est aussi relative au câble électrique et/ou optique en lui-même.

FR 2 888 389 - A1



La présente invention est relative à l'isolation des câbles électriques et/ou optiques à l'aide d'une structure multicouche à base d'un polymère fluoré modifié par greffage par irradiation, utilisé seul ou en mélange, et d'une polyoléfine fonctionnalisée, utilisée seule ou en  
5 mélange.

Des câbles électriques isolés à l'aide de structures multicouches comprenant une couche intérieure en polyéthylène et une couche extérieure en un fluoropolymère (par exemple en polyfluorure de  
10 vinylidène ou PVDF) sont commercialisés depuis une trentaine d'années. Outre leur fonction d'isolation électrique, les structures multicouches de ce type permettent de protéger le câble électrique mécaniquement et chimiquement. Cependant, la couche intérieure et la  
15 couche extérieure peuvent se délaminer facilement à cause du manque d'adhésion entre les deux types de polymères, qui n'ont pas d'affinité chimique l'un pour l'autre, ce qui entraîne une fragilisation du câble électrique tout entier. Il est donc souhaitable de pouvoir améliorer l'adhésion entre les couches pour améliorer les propriétés des câbles  
20 électriques.

La Demanderesse a constaté qu'un câble électrique et/ou optique isolé par une structure multicouche constituée d'une couche comprenant une polyoléfine fonctionnalisée et une couche comprenant un polymère fluoré modifié par un greffage par irradiation présente une excellente  
25 adhésion entre les deux couches.

#### **[Art antérieur]**

La demande américaine **US 2004/0045735 A1** décrit un câble électrique isolé par une structure multicouche illustrée par plusieurs  
30 variantes. Selon l'une des variantes, l'une des couches est composée d'un copolymère éthylène-tétrafluoroéthylène et l'autre couche d'un copolymère éthylène-tétrafluoroéthylène sur lequel est greffé une

fonction acide carboxylique, sel d'acide carboxylique ou anhydride insaturé.

La demande internationale **WO 2005/005564** décrit un tube rétractable (en Anglais, heat shrink tube) comportant une couche interne en polymère fluoré réticulable par irradiation et une couche externe en un polymère modifié par greffage par irradiation.

La demande internationale **WO 00/17889** est relative à l'isolation de câbles électriques par une structure multicouche. La structure multicouche comprend une couche interne à base d'une polyoléfine fonctionnelle et une couche externe à base d'un polymère fluoré, les deux couches étant réticulées à l'aide d'une irradiation. L'irradiation du polymère fluoré a donc lieu une fois le câble isolé par la structure multicouche.

Le brevet américain **US 6156847** décrit un copolymère de  $\text{VF}_2$  et de chlorotrifluoroéthylène réticulé à l'aide d'un agent de réticulation (par exemple le cyanurate de triallyle) et de radiation ionisantes, pouvant servir à isoler un câble électrique.

Le brevet américain **US 3580829** décrit la réticulation du PVDF consistant à utiliser un agent de réticulation (par exemple le cyanurate de triallyle ou le N,N'-éthylène-bis-maléïmide). Il n'est pas fait mention de l'utilisation du PVDF ainsi réticulé pour isoler un câble électrique.

Le brevet européen **EP 0119725 B1** décrit une structure multicouche ayant une couche à base d'une composition comprenant un polymère fluoré et une couche à base d'un polymère incompatible avec la composition, le tout étant irradié pour faire adhérer les deux couches entre elles après chauffage de l'interface entre les deux couches. Il n'est pas fait mention de l'utilisation du matériau stratifié pour isoler un

câble électrique. L'irradiation du polymère fluoré a donc lieu une fois la structure multicouche formée.

Aucun de ces documents ne fait référence à un câble électrique avec un  
5 structure multicouche isolante de même nature que celle de l'invention.

**[Brève description de l'invention]**

L'invention est relative à l'utilisation comme isolant d'un câble  
électrique et/ou optique d'une structure multicouche comprenant (dans  
10 l'ordre, de l'intérieur vers l'extérieur du câble) :

- éventuellement une couche L<sub>1</sub> comprenant
  - au moins une polyoléfine ;
  - ou au moins un copolymère de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou d'un ester vinylique  
15 d'acide carboxylique saturé ;
  - ou un mélange des deux ;
- une couche L<sub>2</sub> comprenant au moins une polyoléfine fonctionnalisée, éventuellement en mélange avec au moins une polyoléfine ;
- 20 • une couche L<sub>3</sub> comprenant au moins un polymère fluoré modifié par greffage par irradiation, éventuellement en mélange avec au moins un polymère fluoré, la couche L<sub>3</sub> étant directement en contact avec la couche L<sub>2</sub> ;
- éventuellement une couche L<sub>4</sub> comprenant au moins un  
25 polymère fluoré.

L'invention est aussi relative au câble électrique et/ou optique en lui-même.

L'invention pourra être mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre, des exemples de mise en œuvre non limitatifs de celle-ci, et à l'examen des figures annexées.

5 **[Description détaillée]**

**S'agissant du polymère fluoré greffé par irradiation**, celui-ci est obtenu par un procédé de greffage par irradiation d'un monomère insaturé sur un polymère fluoré (lequel est décrit plus loin). On parlera pour simplifier de polymère fluoré greffé par irradiation.

10

Le polymère fluoré est au préalable mélangé au monomère insaturé par toutes les techniques de mélange en milieu fondu connues de l'art antérieur. L'étape de mélange s'effectue dans tout dispositif de mélange tel que des extrudeuses ou des malaxeurs utilisés dans l'industrie des  
15 thermoplastiques. De préférence, on utilisera une extrudeuse pour mettre le mélange sous forme de granulés. Le greffage a donc lieu sur un mélange (dans la masse) et non à la surface d'une poudre comme cela est par exemple décrit dans le document **US 5576106**.

20 Puis, le mélange du polymère fluoré et du monomère insaturé est irradié à l'état solide à l'aide d'une source électronique ou photonique sous une dose d'irradiation comprise entre 10 et 200 kGray, de préférence entre 10 et 150 kGray. L'irradiation grâce à une bombe au cobalt 60 est particulièrement préféré.

25

La teneur en monomère insaturé qui est greffé est comprise, en poids, entre 0,1 à 5% (c'est-à-dire que le monomère insaturé greffé correspond à 0,1 à 5 parts pour 99,9 à 95 parts de polymère fluoré),  
avantageusement de 0,5 à 5%, de préférence de 1 à 5%. La teneur en  
30 monomère insaturé greffé dépend de la teneur initiale du monomère insaturé dans le mélange polymère fluoré / monomère insaturé à

irradier. Elle dépend aussi de l'efficacité du greffage, donc de la durée et de l'énergie de l'irradiation.

Le monomère insaturé qui n'a pas été greffé ainsi que les résidus libérés  
5 par le greffage notamment le HF sont ensuite éliminés. Cette opération  
peut être réalisée selon les techniques connues de l'homme de l'art. Un  
dégazage sous vide peut être appliqué, éventuellement en appliquant en  
même temps un chauffage. Il est également possible de dissoudre le  
10 polymère fluoré modifié dans un solvant adéquat tel que par exemple la  
N-méthyl pyrrolidone, puis de précipiter le polymère dans un non-  
solvant, par exemple dans l'eau ou bien dans un alcool.

C'est là l'un des avantages de ce procédé de greffage par irradiation que  
de pouvoir obtenir des teneurs en monomère insaturé greffé plus  
15 élevées qu'avec les procédés de greffage classiques utilisant un  
amorceur radicalaire. Ainsi, typiquement, avec le procédé de greffage  
par irradiation, il est possible d'obtenir des teneurs supérieures à 1% (1  
part de monomère insaturé pour 99 parts du polymère fluoré), voire  
même supérieure à 1,5%, ce qui n'est pas possible avec un procédé de  
20 greffage classique en extrudeuse

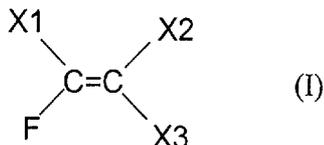
D'autre part, le greffage par irradiation a lieu à « froid », typiquement à  
des températures inférieures à 100°C, voire 50°C, de sorte que le  
mélange du polymère fluoré et du monomère insaturé n'est pas à l'état  
25 fondu comme pour un procédé de greffage classique en extrudeuse.  
Une différence essentielle est donc que, dans le cas d'un polymère fluoré  
semi-cristallin (comme c'est le cas avec le PVDF par exemple), le  
greffage a lieu dans la phase amorphe et non dans la phase cristalline  
alors qu'il se produit un greffage homogène dans le cas d'un greffage en  
30 extrudeuse à l'état fondu. Le monomère insaturé ne se répartit donc  
pas identiquement sur les chaînes du polymère fluoré dans le cas du  
greffage par irradiation et dans le cas du greffage en extrudeuse. Le

produit fluoré modifié présente donc une répartition différente du monomère insaturé sur les chaînes de polymère fluoré par rapport à un produit qui serait obtenu par un greffage en extrudeuse.

- 5 Durant cette étape de greffage, il est préférable d'éviter la présence d'oxygène. Un balayage à l'azote ou à l'argon du mélange polymère fluoré / monomère insaturé est donc possible pour éliminer l'oxygène.

Le polymère fluoré modifié par greffage par irradiation présente toutes  
10 les caractéristiques du polymère fluoré avant sa modification, notamment sa très bonne résistance chimique et sa très bonne résistance à l'oxydation, ainsi que sa tenue thermomécanique.

**S'agissant du polymère fluoré**, celui-ci est préparé par polymérisation  
15 d'un ou plusieurs monomère(s) de formule (I) :



dans laquelle :

- X<sub>1</sub> désigne H ou F ;
- X<sub>2</sub> et X<sub>3</sub> désignent H, F, Cl, un groupement alkylé fluoré de  
20 formule C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>H<sub>p</sub>- ou un groupement alcoxy fluoré C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>H<sub>p</sub>O-, n étant un entier compris entre 1 et 10, m un entier compris entre 1 et (2n+1), p valant 2n+1-m.

La définition du polymère fluoré s'applique pour le polymère fluoré qui  
25 est modifié par greffage par irradiation, au polymère fluoré non modifié de la couche L<sub>4</sub> ainsi qu'au polymère fluoré de la couche L<sub>3</sub> qui est éventuellement mélangé au polymère fluoré modifié.

Comme exemples de monomères utilisables, on peut citer l'hexafluoropropylène (HFP), le tétrafluoroéthylène (TFE), le fluorure de vinylidène ( $\text{VF}_2$ ), le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), les éthers vinyliques perfluoroalkyle tels que  $\text{CF}_3\text{-O-CF=CF}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$  ou  $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ , le 1-hydropentafluoropropène, le 2-hydropentafluoropropène, le dichlorodifluoroéthylène, le trifluoroéthylène ( $\text{VF}_3$ ), le 1,1-dichlorofluoroéthylène.

La polymérisation peut aussi éventuellement inclure d'autres monomères insaturés oléfiniques ne comportant pas de fluor tels que l'éthylène, le propylène, le butylène et les homologues supérieurs. Des dioléfiniques contenant du fluor peuvent aussi être utilisées, par exemple les dioléfiniques telles que l'éther perfluorodiallyle et le perfluoro-1,3-butadiène.

15

A titre d'exemples de polymères fluorés, on peut citer :

- les homo- ou copolymères du TFE, notamment le PTFE (polytétrafluoroéthylène), l'ETFE (copolymère éthylène-tétrafluoroéthylène) ainsi que les copolymères TFE/PMVE, TFE/PEVE, TFE/PPVE, E/TFE/HFP (terpolymères éthylène-tétrafluoroéthylène - hexafluoropropylène) ;
- les homo- ou copolymères du VDF, notamment le PVDF et les copolymères VDF-HFP ;
- les homo- ou copolymères du CTFE, notamment le PCTFE (polychlorotrifluoroéthylène) et l'E-CTFE (copolymère éthylène-chlorotrifluoroéthylène).

De préférence, le polymère fluoré est un PVDF homopolymère ou un copolymère  $\text{VF}_2\text{-HFP}$  contenant au moins 50% en poids de  $\text{VF}_2$ , avantageusement au moins 75% en poids de  $\text{VF}_2$  et de préférence au moins 85% en poids de  $\text{VF}_2$ . Ce polymère fluoré présente en effet une bonne résistance chimique, notamment aux UV, et il se transforme

facilement (plus facilement que le PTFE ou les copolymères ETFE). Citons par exemple plus particulièrement les PVDF suivants : KYNAR® 710, KYNAR® 720, KYNAR® 740, KYNAR® 2850, KYNAR® 3120, commercialisés par la société ARKEMA.

5

Avantageusement, le PVDF a une viscosité allant de 100 Pa.s à 2000 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s<sup>-1</sup> à l'aide d'un rhéomètre capillaire. En effet, ces PVDF sont bien adaptés à l'extrusion et à l'injection. De préférence, le PVDF a une  
10 viscosité allant de 300 Pa.s à 1200 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s<sup>-1</sup> à l'aide d'un rhéomètre capillaire.

La polymérisation est conduite selon les procédés connus dans l'état de  
15 la technique des polymères fluorés. En particulier, en ce qui concerne les procédés de synthèse du PVDF, les brevets **US 3553185** et **EP 0120524** décrivent des procédés de synthèse par mise en suspension aqueuse du fluorure de vinylidène (VF<sub>2</sub>) et sa polymérisation. Les brevets **US 4025709**, **US 4569978**, **US 4360652**,  
20 **US 626396** et **EP 0655468** décrivent les procédés de synthèse du PVDF par mise en émulsion aqueuse du VF<sub>2</sub> et sa polymérisation.

En général, les monomères fluorés insaturés oléfiniques peuvent être polymérisés et éventuellement copolymérisés avec des monomères  
25 oléfiniques non fluorés dans des émulsions aqueuses. Les émulsions contiennent par exemple un amorceur soluble dans l'eau tels qu'un persulfate de métal alcalin ou d'ammonium ou encore un permanganate de métal alcalin, lesquels produisent des radicaux libres, et contiennent également un ou plusieurs émulsifiants tels que les sels de métaux  
30 alcalins ou d'ammonium d'un acide perfluorooctanoïque.

D'autres procédés en suspension colloïdales aqueuse utilisent des amorceurs essentiellement solubles dans la phase organique, tels que des peroxydes de dialkyle, des hydroperoxydes d'alkyle, des peroxydicarbonates de dialkyle ou des azoperoxydes, l'amorceur étant  
5 associé à des colloïdes du type méthylcelluloses, méthyl-hydroxypropyl celluloses, méthyl-propyl celluloses et méthyl-hydroxyéthyl celluloses.

Les polymères fluorés présentent les avantages suivants :

- 10 - ils sont utilisables sur une large plage de températures (basse température de transition vitreuse / haute température de fusion) ;
- ils présentent une excellente résistance aux solvants ;
- de par leur structure chimique, ils présentent de bonnes propriétés ignifuges.

15

**S'agissant du monomère insaturé**, celui-ci possède une double liaison C=C ainsi qu'au moins une fonction polaire qui peut être une fonction :

- acide carboxylique,
- sel d'acide carboxylique,
- 20 - anhydride d'acide carboxylique,
- époxyde,
- ester d'acide carboxylique,
- silyle,
- amide carboxylique,
- 25 - hydroxy,
- isocyanate.

Des mélanges de plusieurs monomères insaturés sont également envisageables.

30 Des acides carboxyliques insaturés ayant 4 à 10 atomes de carbone et leurs dérivés fonctionnels, particulièrement leurs anhydrides, sont des monomères insaturés particulièrement préférés. Citons à titre

d'exemples de monomères insaturés l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acide maléïque, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide undécylénique, l'acide allylsuccinique, l'acide cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, l'acide 4—méthyl-cyclohex-4-ène-  
5 1,2-dicarboxylique, l'acide bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, l'acide x—méthylbicyclo(2,2,1-hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, l'undécylénate de zinc, de calcium ou de sodium, l'anhydride maléïque, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique, l'anhydride dichloromaléïque, l'anhydride difluoromaléïque, l'anhydride itaconique, l'anhydride crotonique, l'acrylate ou le méthacrylate de glycidile, l'allyl glycidyl  
10 éther, les vinyles silanes tel que le vinyl triméthoxysilane, le vinyl triéthoxysilane, le vinyl triacétoxysilane, le gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane.

15 D'autres exemples de monomères insaturés comprennent des esters alkyliques en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou des dérivés esters glycidyliques des acides carboxyliques insaturés tels que l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de butyle, l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate  
20 de glycidyle, le maléate de mono-éthyle, le maléate de diéthyle, le fumarate de monométhyle, le fumarate de diméthyle, l'itaconate de monométhyle, et l'itaconate de diéthyle ; des dérivés amides des acides carboxyliques insaturés tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, le monoamide maléïque, le diamide maléïque, le N—monoéthylamide  
25 maléïque, le N,N-diéthylamide maléïque, le N—monobutylamide maléïque, le N,N-dibutylamide maléïque, le monoamide fumarique, le diamide fumarique, le N-monoéthylamide fumarique, le N,N-diéthylamide fumarique, le N-monobutylamide fumarique et le N,N-dibutylamide fumarique ; des dérivés imides des acides carboxyliques  
30 insaturés tels que le maléimide, le N-butylmaléimide et le N-phénylmaléimide ; et des sels métalliques d'acides carboxyliques

insaturés tels que l'acrylate de sodium, le méthacrylate de sodium, l'acrylate de potassium, le méthacrylate de potassium et les undécylénate de zinc, calcium ou sodium.

- 5 On exclut des monomères insaturés ceux qui présentent deux doubles liaisons C=C qui pourraient conduire à une réticulation du polymère fluoré, comme par exemple les di- ou triacrylates. De ce point de vue, l'anhydride maléïque tout comme les undécylénates de zinc, calcium et sodium constituent de bons composés greffables car ils ont peu  
10 tendance à homopolymériser ni même à donner lieu à une réticulation.

Avantageusement, on utilise l'anhydride maléïque. Ce monomère insaturé offre en effet les avantages suivants :

- 15 - il est solide et peut être facilement introduit avec les granulés de polymère fluoré avant le mélange à l'état fondu,
- il permet d'obtenir de bonnes propriétés d'adhésion,
- il est particulièrement réactif vis-à-vis des fonctions d'une polyoléfine fonctionnalisée, notamment lorsque ces fonctions sont des fonctions époxydes,
- 20 - à la différence d'autres monomères insaturés comme l'acide (méth)acrylique ou les esters acryliques, il n'homopolymérise pas et n'a pas à être stabilisé.

Dans le mélange devant être irradié, la proportion de polymère fluoré  
25 est comprise, en poids, entre 80 à 99,9% pour respectivement 0,1 à 20% de monomère insaturé. De préférence la proportion de polymère fluoré est de 90 à 99% pour respectivement 1 à 10% de monomère insaturé.

- 30 A l'issue de l'étape de mélange, on constate que le mélange du polymère fluoré et du monomère insaturé peut avoir perdu une partie du monomère insaturé qu'on avait introduit au début de l'étape de

mélange. La proportion de monomère insaturé « perdu » dépend de la volatilité et de la nature du monomère insaturé. En fait le monomère peut avoir été dégazé dans l'extrudeuse ou le mélangeur et il est dans ce cas récupéré dans les circuits d'évents.

5

S'agissant de l'étape de greffage proprement dite, les produits récupérés à l'issue de l'étape de mélange sont avantageusement conditionnés en sacs de polyéthylène et l'air est chassé puis ils sont fermés. Quant à la méthode d'irradiation, on pourra utiliser sans distinction l'irradiation électronique plus connue sous la dénomination irradiation bêta et l'irradiation photonique plus connue sous la dénomination irradiation gamma. Avantageusement la dose est comprise entre 2 et 6 Mrad et de préférence entre 3 et 5 Mrad.

15 S'agissant de l'étape d'élimination du monomère insaturé non greffé et des résidus libérés par le greffage, il est possible d'utiliser toute technique connue de l'homme de l'art. On peut laver avec des solvants inertes vis-à-vis du polymère fluoré et des fonctions greffées par irradiation. Par exemple, quand on greffe de l'anhydride maléïque, on peut laver au chlorobenzène. On peut aussi plus simplement dégazer en mettant sous vide le produit récupéré à l'issue de l'étape de greffage, éventuellement en chauffant.

**S'agissant de la polyoléfine**, on désigne par ce terme un polymère comprenant majoritairement des motifs éthylène et/ou propylène. Il peut s'agir d'un polyéthylène, homo- ou copolymère, le comonomère étant choisi parmi le propylène, le butène, l'héxène ou l'octène. Il peut s'agir aussi d'un polypropylène, homo- ou copolymère, le comonomère étant choisi parmi l'éthylène, le butène, l'héxène ou l'octène.

30

Le polyéthylène peut être notamment le polyéthylène haute densité (PEHD), basse densité (PEBD), moyenne densité (PEMD), le polyéthylène

basse densité linéaire (LLDPE), le polyéthylène très basse densité (VLDPE). Le polyéthylène peut être obtenu à l'aide d'un catalyseur Ziegler-Natta, Phillips ou de type métallocène ou encore par le procédé haute-pression. Le polypropylène est un polypropylène iso- ou syndiotactique.

Il peut s'agir aussi d'un copolymère de l'éthylène et du propylène (connu sous le nom d'EPM) ou d'un copolymère de l'éthylène, du propylène et d'un diène (connu sous le nom d'EPDM).

10

Il peut s'agir aussi d'un polyéthylène réticulé (noté PEX). Le PEX présente par rapport à un PE non réticulé de meilleures propriétés mécaniques (notamment résistance à la fissure) et une meilleure résistance chimique. Le polyéthylène réticulé peut être par exemple un polyéthylène comprenant des groupements silanes hydrolysables (comme décrit dans les demandes **WO 01/53367** ou **US20040127641 A1**) qui a ensuite été réticulé après réaction entre eux des groupements silanes. La réaction des groupements silanes Si-OR entre eux conduit à des liaisons Si-O-Si qui relie les chaînes de polyéthylène entre elles.

La teneur en groupements silanes hydrolysables peut être au moins de 0,1 groupements silanes hydrolysables pour 100 unités  $-CH_2-$  (déterminée par analyse infrarouge). Le polyéthylène peut aussi être réticulé à l'aide de radiations, par exemple de radiations gamma. Il peut s'agir aussi d'un polyéthylène réticulé à l'aide d'un amorceur radicalaire de type peroxyde. On pourra donc utiliser un PEX de type A (réticulation à l'aide d'un amorceur radicalaire), de type B (réticulation à l'aide de groupements silanes) ou de type C (réticulation par irradiation).

Il peut s'agir aussi d'un polyéthylène dit bimodal, c'est-à-dire composé d'un mélange de polyéthylènes présentant des masses moléculaires

moyennes différentes comme enseigné dans le document  
**WO 00/60001.**

**S'agissant de la polyoléfine fonctionnalisée**, on désigne par ce terme  
5 un copolymère de l'éthylène et d'au moins un monomère polaire  
insaturé choisi parmi :

- les (méth)acrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, notamment le  
(méth)acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, de  
2-éthylhexyle, d'isobutyle, de cyclohexyle ;
- 10 - les acides carboxyliques insaturés, leurs sels et leurs  
anhydrides, notamment l'acide acrylique, l'acide  
méthacrylique, l'anhydride maléïque, l'anhydride itaconique,  
l'anhydride citraconique ;
- 15 - les époxydes insaturés, notamment les esters et éthers de  
glycidyle aliphatiques tels que l'allylglycidyléther, le  
vinylglycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle,  
l'acrylate et le méthacrylate de glycidyle, ainsi que les esters  
et éthers de glycidyle alicycliques ;
- 20 - les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés,  
notamment l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle ou le  
butyrate de vinyle.

Le terme copolymère s'entend au sens large tel que décrit par exemple  
dans le guide de nomenclature de l'IUPAC de E.S. Wilks ou dans IUPAC.  
25 Basic definitions of terms relating to polymers, Pure Appl. Chem.  
40,477-491 (1974). Il englobe aussi les copolymères greffés.

La polyoléfine fonctionnalisée peut être obtenue par copolymérisation de  
l'éthylène et d'au moins un monomère polaire insaturé choisi dans la  
30 liste précédente. La polyoléfine fonctionnalisée peut être un copolymère  
de l'éthylène et d'un monomère polaire de la liste précédente ou bien un  
terpolymère de l'éthylène et de deux monomères polaires insaturés

choisis dans la liste précédente. La copolymérisation s'opère à des pressions élevées supérieures à 1000 bar selon le procédé dit haute-pression (décrit par exemple dans les documents **FR-A-2498609**, **EP-A-O 174 244** ou **EP-A-O 177 378**).

5

La polyoléfine fonctionnelle obtenue par copolymérisation comprend en poids de 50 à 99,9% d'éthylène, de préférence de 60 à 99,9%, encore plus préférentiellement de 65 à 99% et de 0,1 à 50%, de préférence de 0,1 à 40%, encore plus préférentiellement de 1 à 35% d'au moins un  
10 monomère polaire de la liste précédente.

Par exemple, la polyoléfine fonctionnalisée peut comprendre de l'éthylène et un époxyde insaturé, de préférence le (méth)acrylate de glycidyle, et éventuellement un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou un  
15 ester vinylique d'acide carboxylique saturé. La teneur en époxyde insaturé, notamment en (méth)acrylate de glycidyle, est comprise entre 0,1 et 50%, avantageusement entre 0,1 et 40%, de préférence entre 1 à 35%, encore plus préférentiellement entre 1 et 20%. Il pourra s'agir par exemple des polyoléfines fonctionnalisées commercialisées par la société  
20 ARKEMA sous les références LOTADER AX8840 (8% de méthacrylate de glycidyle, 92% d'éthylène, melt-index 5 selon ASTM D1238), LOTADER AX8900 (8% de méthacrylate de glycidyle, 25% d'acrylate de méthyle, 67% d'éthylène, melt-index 6 selon ASTM D1238), LOTADER AX8950 (9% de méthacrylate de glycidyle, 15% d'acrylate de méthyle, 76%  
25 d'éthylène, melt-index 85 selon ASTM D1238).

La polyoléfine fonctionnalisée peut aussi comprendre de l'éthylène et un anhydride d'acide insaturé, de préférence l'anhydride maléïque, et éventuellement un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou un ester  
30 vinylique d'acide carboxylique saturé. La teneur en anhydride d'acide insaturé, notamment en anhydride maléïque, est comprise entre 0,1 et 50%, avantageusement entre 0,1 et 40%, de préférence entre 1 à 35%,

encore plus préférentiellement entre 1 et 10%. Il pourra s'agir par exemple des polyoléfines fonctionnalisées commercialisées par la société ARKEMA sous les références LOTADER 2210 (2,6% d'anhydride maléïque, 6% d'acrylate de butyle et 91,4% d'éthylène, melt-index 3  
5 selon ASTM D1238), LOTADER 3340 (3% d'anhydride maléïque, 16% d'acrylate de butyle et 81% d'éthylène, melt-index 5 selon ASTM D1238), LOTADER 4720 (0,3% d'anhydride maléïque, 30% d'acrylate d'éthyle et 69,7% d'éthylène, melt-index 7 selon ASTM D1238), LOTADER 7500 (2,8% d'anhydride maléïque, 20% d'acrylate de butyle et 77,2%  
10 d'éthylène, melt-index 70 selon ASTM D1238), OREVAC 9309, OREVAC 9314, OREVAC 9307Y, OREVAC 9318, OREVAC 9304 ou OREVAC 9305.

On désigne aussi par polyoléfine fonctionnalisée une polyoléfine sur  
15 laquelle est greffé par voie radicalaire un monomère polaire insaturé de la liste précédente. La polyoléfine est choisie dans la liste précédente. Le greffage a lieu en extrudeuse ou en solution en présence d'un amorceur radicalaire. A titre d'exemple d'amorceurs radicalaires, on pourra utiliser le t-butyl-hydroperoxyde, le cumène-hydroperoxyde, le di-iso-  
20 propyl-benzène-hydroperoxyde, le di-t-butyl-peroxyde, le t-butyl-cumyl-peroxyde, le dicumyl-peroxyde, le 1,3-bis-(t-butylperoxy-isopropyl)benzène, le benzoyl-peroxyde, l'iso-butyryl-peroxyde, le bis-3,5,5-triméthyl-hexanoyl-peroxyde ou le méthyl-éthyl-cétone-peroxyde. Le greffage d'un monomère polaire insaturé sur une polyoléfine est  
25 connu de l'homme du métier, pour plus de détails, on pourra se référer par exemple aux documents **EP 689505**, **US 5235149**, **EP 658139**, **US 6750288 B2**, **US6528587 B2**. La polyoléfine sur laquelle est greffé le monomère polaire insaturé peut être un polyéthylène, notamment le polyéthylène haute densité (PEHD) ou basse densité (PEBD), le  
30 polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE), le polyéthylène très basse densité (VLDPE). Le polyéthylène peut être obtenu à l'aide d'un catalyseur Ziegler-Natta, Phillips ou de type métallocène ou encore par

le procédé haute-pression. La polyoléfine peut être aussi un polypropylène, notamment un polypropylène iso- ou syndiotactique. Il pourra s'agir par exemple des polyoléfines fonctionnalisées commercialisées par la société ARKEMA sous les références OREVAC  
5 18302, 18334, 18350, 18360, 18365, 18370, 18380, 18707, 18729, 18732, 18750, 18760, PP-C, CA100.

Le polymère sur lequel est greffé le monomère polaire insaturé peut aussi être un copolymère de l'éthylène et d'au moins un monomère  
10 polaire insaturé choisi parmi :

- les (méth)acrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, notamment le (méth)acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, de 2-éthylhexyle, d'isobutyle, de cyclohexyle ;
- les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés,  
15 notamment l'acétate de vinyle ou le propionate de vinyle.

Il pourra s'agir par exemple des polyoléfines fonctionnalisées commercialisées par la société ARKEMA sous les références OREVAC 18211, 18216 ou 18630.

20 Le polymère sur lequel est greffé le monomère polaire insaturé peut aussi être choisi parmi les copolymères à base de styrène tels que les copolymères séquencés styrène-butadiène-styrène, styrène-isoprène-styrène, styrène-éthylène/propylène-styrène, styrène-éthylène-butène-styrène.

25

De préférence, on choisit la polyoléfine fonctionnalisée de telle sorte que les fonctions du monomère insaturé qui est greffé sur le polymère fluoré réagissent avec celles du monomère polaire de la polyoléfine fonctionnalisée. Par exemple, si on a greffé sur le polymère fluoré, un  
30 anhydride d'acide carboxylique, par exemple de l'anhydride maléique, la couche de polyoléfine fonctionnalisée peut être constituée d'un copolymère de l'éthylène, d'un époxyde insaturé, par exemple le

méthacrylate de glycidyle, et éventuellement d'un acrylate d'alkyle, le copolymère de l'éthylène étant éventuellement mélangé avec une polyoléfine.

- 5 Selon un autre exemple, si on a greffé sur le polymère fluoré, un époxyde insaturé, par exemple le méthacrylate de glycidyle, la couche de polyoléfine fonctionnalisée peut être constituée d'un copolymère de l'éthylène, d'un anhydride d'acide carboxylique, par exemple l'anhydride maléïque, et éventuellement d'un acrylate d'alkyle, le copolymère de  
10 l'éthylène étant éventuellement mélangé avec une polyoléfine.

La couche L<sub>2</sub> peut comprendre une seule polyoléfine fonctionnelle ou un mélange de plusieurs polyoléfines fonctionnelles, éventuellement en mélange avec une polyoléfine. Il peut s'agir par exemple d'un mélange

- 15 - d'un copolymère de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé avec  
- un copolymère de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, de préférence le (méth)acrylate de glycidyle, et éventuellement  
20 d'un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé.

Un autre exemple de mélange est celui :

- 25 - d'un copolymère de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé avec  
- un copolymère de l'éthylène et d'un anhydride d'acide insaturé, de préférence l'anhydride maléïque, et éventuellement d'un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou d'un  
30 ester vinylique d'acide carboxylique saturé.

**Additifs**

Chacune des couches peut contenir aussi des additifs tels que antioxydants, colorants ou pigments, plastifiants, lubrifiants, charges solides (talc, silice, kaolin, mica, ...), anti-oxygène, ...

5

**Additifs ignifugeants**

Chaque couche peut aussi contenir au moins un additif ignifugeant. Pour 100 parts de polymère thermoplastique composant chaque couche, la proportion d'additif ignifugeant est comprise entre 0 et 200 parts.

10

De préférence, seules les couches  $L_1$  et  $L_2$  sont rendues ignifuges.

L'additif ignifugeant peut être par exemple un dérivé halogéné, un hydroxyde métallique, en particulier l'hydroxyde de magnésium ou d'aluminium, un dérivé de l'antimoine, le carbonate de calcium ou le tungstate de calcium.

15

**La structure multicouche**

L'invention est relative à l'utilisation comme isolant d'un câble électrique et/ou optique d'une structure multicouche comprenant (dans l'ordre, de l'intérieur vers l'extérieur du câble) :

20

- éventuellement une couche  $L_1$  comprenant

- au moins une polyoléfine ;

25

- ou au moins un copolymère de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle en  $C_1$ - $C_8$  ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé ;

- ou un mélange des deux ;

- une couche  $L_2$  comprenant au moins une polyoléfine fonctionnalisée, éventuellement en mélange avec au moins une polyoléfine ;

30

- une couche L<sub>3</sub> comprenant au moins un polymère fluoré modifié par greffage par irradiation, éventuellement en mélange avec au moins un polymère fluoré, la couche L<sub>3</sub> étant directement en contact avec la couche L<sub>2</sub> ;
- 5
- éventuellement une couche L<sub>4</sub> comprenant au moins un polymère fluoré.

Cette structure multicouche a une fonction de protection mécanique, chimique et/ou électrique du câble. Le terme « isolé » est donc à prendre  
10 au sens le plus large, et s'entend d'une isolation mécanique, chimique et/ou électrique.

#### la couche L<sub>1</sub>

La couche L<sub>1</sub> comprend :

- 15
- au moins une polyoléfine ;
  - ou au moins un copolymère de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé ;
  - ou un mélange d'au moins une polyoléfine et d'au moins un  
20 copolymère de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé.

La polyoléfine est avantageusement du PEBD, du PEMD ou du PEX, de préférence du PEBD ou du PEMD.

25

Le copolymère de l'éthylène est obtenu par le procédé haute pression (décrit par exemple dans les documents **FR-A-2498609**, **EP-A-0 174 244** ou **EP-A-0 177 378**). De préférence, le comonomère de l'éthylène est le (méth)acrylate de méthyle, d'éthyle ou de butyle, ou  
30 bien l'acétate de vinyle. La teneur en comonomère est comprise entre 1 et 50% en poids, de préférence entre 10 et 45%.

La couche L<sub>1</sub> peut aussi comprendre un mélange d'au moins une polyoléfine et d'au moins un copolymère de l'éthylène. De préférence, le mélange comprend de 0,1 à 99,9%, avantageusement de 1 à 99%, en poids de polyoléfine pour 99,9 à 0,1%, avantageusement de 99 à 1%,  
5 d'un copolymère de l'éthylène.

L'indice de fluidité de la polyoléfine ou du copolymère de l'éthylène, mesuré dans les conditions standards (190°C, charge de 2,16 kg) de la norme ASTM D-1238, est avantageusement compris entre 1 et 10, de  
10 préférence compris entre 1 et 5.

#### la couche L<sub>2</sub>

La polyoléfine fonctionnalisée de la couche L<sub>2</sub> peut être utilisée seule ou éventuellement mélangée avec une polyoléfine. Le mélange comprend de  
15 préférence en poids de 0,1 à 99,9%, avantageusement de 1 à 99%, de préférence de 10 à 90%, encore plus préférentiellement de 50 à 90% d'au moins une polyoléfine fonctionnalisée pour respectivement de 99,9 à 0,1%, avantageusement de 99 à 1%, de préférence de 90 à 10%, encore plus préférentiellement de 10 à 50% d'une polyoléfine.

20 De préférence, la polyoléfine qui est mélangée avec la polyoléfine fonctionnalisée est un polyéthylène, de préférence un PEBD ou un PEMD, car ces deux polymères présentent une bonne compatibilité. Par exemple, il peut s'agir d'un mélange d'un copolymère de l'éthylène et  
25 d'un époxyde insaturé, de préférence le (méth)acrylate de glycidyle, et éventuellement un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, avec un polyéthylène, de préférence du PEBD.

#### la couche L<sub>3</sub>

30 Le polymère fluoré modifié par greffage par irradiation de la couche L<sub>3</sub> peut être utilisé seul ou éventuellement mélangé avec un polymère fluoré. Le mélange comprend de préférence en poids de 0,1 à 99,9%,

avantageusement de 1 à 99%, de préférence de 10 à 90%, encore plus préférentiellement de 50 à 90% de polymère fluoré greffé par irradiation pour respectivement de 99,9 à 0,1%, avantageusement de 99 à 1%, de préférence de 90 à 10%, encore plus préférentiellement de 10 à 50% de polymère fluoré (non modifié par greffage). Avantageusement, le polymère fluoré modifié par greffage et le polymère non modifié par greffage par irradiation sont de même nature. Par exemple, il peut s'agir d'un PVDF, homo- ou copolymère, modifié par greffage par irradiation et d'un PVDF non modifié, homo- ou copolymère.

10

#### la couche L<sub>4</sub>

Le polymère fluoré de la couche L<sub>4</sub> est un polymère fluoré, de préférence un PVDF, homo- ou copolymère.

### 15 **A propos du câble électrique**

L'invention est aussi relative à un câble électrique comprenant au moins un conducteur électrique isolé par une structure multicouche comprenant (dans l'ordre, de l'intérieur vers l'extérieur du câble électrique)

- 20
- éventuellement une couche L<sub>1</sub> comprenant :
    - au moins une polyoléfine ;
    - ou au moins un copolymère de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé ;
- 25
- ou un mélange des deux ;
  - une couche L<sub>2</sub> comprenant au moins une polyoléfine fonctionnalisée, éventuellement en mélange avec au moins une polyoléfine ;
  - une couche L<sub>3</sub> comprenant au moins un polymère fluoré
- 30
- modifié par greffage par irradiation, éventuellement en mélange avec au moins un polymère fluoré, la couche L<sub>3</sub> étant directement en contact avec la couche L<sub>2</sub> ;

- éventuellement une couche L<sub>4</sub> comprenant au moins un polymère fluoré.

Les câbles électriques de la présente invention peuvent être utilisés  
5 dans le transport d'énergie et/ou dans la transmission d'informations.  
Le courant électrique qui circule peut être un courant haute, moyenne  
ou basse tension. Les câbles électriques de l'invention peuvent être  
utilisés par exemple comme câbles électriques dans les véhicules  
10 automobiles, les bateaux, les avions, dans les immeubles ou comme  
câbles de transport d'énergie (haute tension). Ils peuvent aussi servir  
pour transporter des signaux à haute fréquence, téléphoniques et/ou  
téléinformatiques et vidéo (voix, données, images).

#### **A propos du câble à fibres optiques**

- 15 L'invention est aussi relative à un câble à fibres optiques  
comprenant au moins une unité optique de transmission isolée par une  
structure multicouche comprenant (dans l'ordre, de l'intérieur vers  
l'extérieur du câble à fibres optiques) :
- éventuellement une couche L<sub>1</sub> comprenant
    - 20 - au moins une polyoléfine ;
    - ou au moins un copolymère de l'éthylène et d'un  
(méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou d'un ester vinylique  
d'acide carboxylique saturé ;
    - ou un mélange des deux ;
  - 25 • une couche L<sub>2</sub> comprenant au moins une polyoléfine  
fonctionnalisée, éventuellement en mélange avec au moins une  
polyoléfine ;
  - une couche L<sub>3</sub> comprenant au moins un polymère fluoré  
30 modifié par greffage par irradiation, éventuellement en  
mélange avec au moins un polymère fluoré, la couche L<sub>3</sub> étant  
directement en contact avec la couche L<sub>2</sub> ;

- éventuellement une couche L<sub>4</sub> comprenant au moins un polymère fluoré.

Les câbles optiques comprennent généralement une gaine extérieure de  
5 câble entourant des unités optiques de transmission. Ces unités  
optiques, appelés aussi tubes compacts, sont constitués principalement  
de tubes contenant une pluralité de fibres optiques. On pourra se  
reporter aux documents suivants : **EP1382641 A1**, **EP1160607 A1**,  
**EP0937270 B1**.

10

Les câbles à fibres optiques de la présente invention peuvent être  
utilisés dans la transmission d'informations.

### **[Figures]**

15 Sur les figures jointes, les épaisseurs de couches ont été volontairement  
disproportionnées par rapport à la réalité pour une meilleure  
compréhension. Toutes les figures correspondent à des vues en coupe.

La figure 1 représente un câble électrique 1. Celui-ci comporte un fil  
20 conducteur 2 isolé par une structure bicouche avec une couche 3  
(correspondant à L<sub>2</sub>) et une couche 4 (correspondant à L<sub>3</sub>).

La figure 2 représente un câble électrique 6. Celui-ci comporte un fil  
conducteur 2 isolé par une structure à quatre couches qui comprend  
25 une couche 5 (correspondant à une L<sub>1</sub>), une couche 3 (correspondant à  
L<sub>2</sub>), une couche 4 (correspondant à L<sub>3</sub>) et une couche 7 (correspondant  
à L<sub>4</sub>).

La figure 3 représente un câble électrique 8. Celui-ci comporte une série  
30 de fils conducteurs 9 accolés et isolés par une structure bicouche avec  
une couche 3 (correspondant à L<sub>2</sub>) et une couche 4 (correspondant à  
L<sub>3</sub>).

La figure 4 représente un câble électrique 10. Celui-ci comporte une série de fils conducteurs 9 accolés et isolés par un structure à quatre couches qui comprend une couche 5 (correspondant à une L<sub>1</sub>), une  
5 couche 3 (correspondant à L<sub>2</sub>), une couche 4 (correspondant à L<sub>3</sub>) et une couche 7 (correspondant à L<sub>4</sub>).

### [Exemples]

On a utilisé les polymères suivants :

10

**PVDF A** : mélange de 70% de KYNAR 720 et 30% de KYNAR 720 sur lequel a été greffé par irradiation 1% d'anhydride maléïque, de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 7 cm<sup>3</sup>/10 min (230°C, 5 kg).

15

**PVDF B** : mélange de 70% de KYNARFLEX 2850 et 30% de KYNAR 720 sur lequel a été greffé par irradiation 1% d'anhydride maléïque, de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 7 cm<sup>3</sup>/10 min (230°C, 5 kg).

20

**Lotader® AX8840** : copolymère de l'éthylène et du méthacrylate de glycidyle de la société ARKEMA et de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 5 cm<sup>3</sup>/10 min (190°C, 2,16 kg). Il contient 92% d'éthylène et 8% de méthacrylate de glycidyle en poids.

25

**Lotader® 3210** : terpolymère d'éthylène, d'acrylate de butyle et d'anhydride maléïque de la société ARKEMA de melt-index 5 g/10 min (190°C, 2,16 kg). Il contient 3% d'anhydride maléïque.

30 **EVA 2805** : copolymère de l'éthylène et d'acétate de vinyle (28%) de melt-index 6 g/10 min (190°C, 2,16 kg).

Exemple 1 : (suivant l'invention)

Un câble est réalisé par coextrusion sur un fil de cuivre (1 mm de diamètre) d'une couche d'une composition renfermant 60% de Martinal OL 107, 9,75% de Clearflex FFDO, 12% de Lotader 3210, 18% d'EVA 2805 et 0,25% de SANTONOX R (1 mm d'épaisseur), sur laquelle est coextrudée une couche de LOTADER® AX8840 (50 µm d'épaisseur), sur laquelle est coextrudée une couche de PVDF A (200 µm d'épaisseur). L'adhésion obtenue entre les différentes couches est bonne et supérieure à 25 N/cm. L'allongement à rupture de ce câble est de 125% et la contrainte à rupture est de 18 MPa. Un vieillissement dans l'huile IRM902 est réalisé à 90°C pendant 4 heures. L'allongement à rupture mesuré est de 124% et la contrainte à rupture est de 19 MPa.

Exemple 2 : (comparatif)

Un câble est réalisé par coextrusion sur un fil de cuivre (1 mm de diamètre) d'une couche d'une composition renfermant 60% de Martinal OL 107, 9,75% de Clearflex FFDO, 12% de Lotader 3210, 18% d'EVA 2805 et 0,25% de SANTONOX R (1 mm d'épaisseur). L'allongement à rupture de ce câble est de 140% et la contrainte à rupture est de 12 MPa. Un vieillissement dans l'huile IRM902 est réalisé à 90°C pendant 4 heures. L'allongement à rupture mesuré est de 131% et la contrainte à rupture est de 7,5 MPa.

Exemple 3 : (suivant l'invention)

Un câble est réalisé par coextrusion sur un fil de cuivre (1 mm de diamètre) d'une couche d'une composition renfermant 60% de Martinal OL 107, 9,75% de Clearflex FFDO, 12% de Lotader 3210, 18% d'EVA 2805 et 0,25% de SANTONOX R (1 mm d'épaisseur), sur laquelle est coextrudée une couche de LOTADER® AX8840 (50 µm d'épaisseur), sur laquelle est coextrudée une couche de PVDF B (200 µm d'épaisseur). L'adhésion obtenue entre les différentes couches est bonne et supérieure à 25 N/cm. L'allongement à rupture de ce câble est de 135%

et la contrainte à rupture est de 15 MPa. Un vieillissement dans l'huile IRM902 est réalisé à 90°C pendant 4 heures. L'allongement à la rupture mesuré est de 134% et la contrainte à la rupture est de 14,5 MPa.

Tableau I

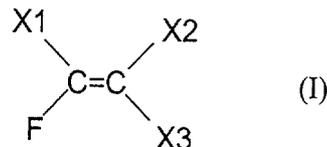
	structure multicouche	adhésion (N/cm)	allongement à la rupture (%)	contrainte à la rupture (MPa)	allongement à la rupture après vieillissement (%)	contrainte à la rupture après vieillissement (MPa)
<b>exemple 1 (invention)</b>	cuivre / composition / AX8840 / PVDF A	25	125%	18	124%	19
<b>exemple 2 (comparatif)</b>	cuivre / composition	-	140%	12	131%	7,5
<b>exemple 3 (invention)</b>	cuivre / composition / AX8840 / PVDF B	> 25	135%	15	134%	14,5

5 composition : 60% de Martinal OL 107, 9,75% de Clearflex FFDO, 12% de Lotader 3210, 18% d'EVA 2805 et 0,25% de SANTONOX R

## Revendications

1. Utilisation comme isolant d'un câble électrique et/ou optique  
 5 d'une structure multicouche comprenant (dans l'ordre, de l'intérieur  
 vers l'extérieur du câble) :
- éventuellement une couche L<sub>1</sub> comprenant
    - au moins une polyoléfine ;
    - ou au moins un copolymère de l'éthylène et d'un  
 10 (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou d'un ester vinylique  
 d'acide carboxylique saturé ;
    - ou un mélange des deux ;
  - une couche L<sub>2</sub> comprenant au moins une polyoléfine  
 fonctionnalisée, éventuellement en mélange avec au moins une  
 15 polyoléfine ;
  - une couche L<sub>3</sub> comprenant au moins un polymère fluoré  
 modifié par greffage par irradiation, éventuellement en  
 mélange avec au moins un polymère fluoré, la couche L<sub>3</sub> étant  
 directement en contact avec la couche L<sub>2</sub> ;
  - 20 • éventuellement une couche L<sub>4</sub> comprenant au moins un  
 polymère fluoré.

2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisé en ce que le  
 polymère fluoré est préparé par polymérisation d'un ou plusieurs  
 25 monomères de formule (I) :



dans laquelle :

- X<sub>1</sub> désigne H ou F ;

$X_2$  et  $X_3$  désignent H, F, Cl, un groupement alkylé fluoré de formule  $C_nF_mH_p-$  ou un groupement alcoxy fluoré  $C_nF_mH_pO-$ , n étant un entier compris entre 1 et 10, m un entier compris entre 1 et  $(2n+1)$ , p valant  $2n+1-m$ .

5

**3.** Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que le polymère fluoré est un PVDF homopolymère ou un copolymère  $VF_2$ -HFP contenant au moins 50% en poids de  $VF_2$ , avantageusement au moins 75% en poids de  $VF_2$  et de préférence au moins 85% en poids  
10 de  $VF_2$ .

**4.** Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le monomère insaturé qui est greffé par irradiation sur le polymère fluoré possède une double liaison C=C ainsi qu'au moins une fonction  
15 polaire qui peut être une fonction :

- acide carboxylique,
- sel d'acide carboxylique,
- anhydride d'acide carboxylique,
- époxyde,
- 20 - ester d'acide carboxylique,
- silyle,
- amide carboxylique,
- hydroxy,
- isocyanate.

25

**5.** Utilisation selon la revendication 4 caractérisé en ce que le monomère insaturé est un acide carboxylique insaturé ayant 4 à  
10 atomes de carbone et leurs dérivés fonctionnels.

30 **6.** Utilisation selon la revendication 4 caractérisé en ce que le monomère insaturé est choisi parmi l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acide maléïque, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide

citraconique, l'acide undécylénique, l'acide allylsuccinique, l'acide cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, l'acide 4—méthyl-cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, l'acide bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, l'acide x—méthylbicyclo(2,2,1-hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, 5 l'undécylénate de zinc, de calcium ou de sodium, l'anhydride maléïque, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique, l'anhydride dichloromaléïque, l'anhydride difluoromaléïque, l'anhydride itaconique, l'anhydride crotonique, l'acrylate ou le méthacrylate de glycidyle, l'allyl glycidyl éther, les vinyles silanes tel que le vinyl triméthoxysilane, le 10 vinyl triéthoxysilane, le vinyl triacétoxysilane, le gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane.

**7.** Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la polyoléfine est du PEBD, du PEMD ou du PEX.

15

**8.** Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la polyoléfine fonctionnalisée est un copolymère de l'éthylène et d'au moins un monomère polaire insaturé choisi parmi :

- les (méth)acrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, notamment le 20 (méth)acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, de 2-éthylhexyle, d'isobutyle, de cyclohexyle ;
- les acides carboxyliques insaturés, leurs sels et leurs anhydrides, notamment l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléïque, l'anhydride itaconique, 25 l'anhydride citraconique ;
- les époxydes insaturés, notamment les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allylglycidyléther, le vinylglycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, l'acrylate et le méthacrylate de glycidyle, ainsi que les esters 30 et éthers de glycidyle alicycliques ;

- les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés, notamment l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle ou le butyrate de vinyle.

5 **9.** Utilisation selon la revendication 8 caractérisé en ce que la polyoléfine fonctionnalisée comprend de l'éthylène et un époxyde insaturé, de préférence le (méth)acrylate de glycidyle, et éventuellement un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou un ester vinylique d'acide carboxylique saturé.

10

**10.** Utilisation selon la revendication 8 caractérisé en ce que la polyoléfine fonctionnalisée comprend de l'éthylène et un anhydride d'acide insaturé, de préférence l'anhydride maléïque, et éventuellement un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou un ester vinylique d'acide  
15 carboxylique saturé.

**11.** Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que la polyoléfine fonctionnalisée est choisie de telle sorte que les fonctions du monomère insaturé qui est greffé sur le polymère fluoré  
20 réagissent avec celles du monomère polaire de la polyoléfine fonctionnalisée.

**12.** Câble électrique comprenant au moins un conducteur électrique isolé par une structure multicouche comprenant (dans  
25 l'ordre, de l'intérieur vers l'extérieur du câble électrique)

- éventuellement une couche L<sub>1</sub> comprenant :
  - au moins une polyoléfine ;
  - ou au moins un copolymère de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou d'un ester vinylique  
30 d'acide carboxylique saturé ;
  - ou un mélange des deux ;

- une couche L<sub>2</sub> comprenant au moins une polyoléfine fonctionnalisée, éventuellement en mélange avec au moins une polyoléfine ;
- 5 • une couche L<sub>3</sub> comprenant au moins un polymère fluoré modifié par greffage par irradiation, éventuellement en mélange avec au moins un polymère fluoré, la couche L<sub>3</sub> étant directement en contact avec la couche L<sub>2</sub> ;
- éventuellement une couche L<sub>4</sub> comprenant au moins un polymère fluoré.

10

**13.** Câble à fibres optiques comprenant au moins une unité optique de transmission isolée par une structure multicouche comprenant (dans l'ordre, de l'intérieur vers l'extérieur du câble à fibres optiques) :

- éventuellement une couche L<sub>1</sub> comprenant
  - 15 - au moins une polyoléfine ;
  - ou au moins un copolymère de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé ;
  - ou un mélange des deux ;
- 20 • une couche L<sub>2</sub> comprenant au moins une polyoléfine fonctionnalisée, éventuellement en mélange avec au moins une polyoléfine ;
- une couche L<sub>3</sub> comprenant au moins un polymère fluoré modifié par greffage par irradiation, éventuellement en  
25 mélange avec au moins un polymère fluoré, la couche L<sub>3</sub> étant directement en contact avec la couche L<sub>2</sub> ;
- éventuellement une couche L<sub>4</sub> comprenant au moins un polymère fluoré.

1/2

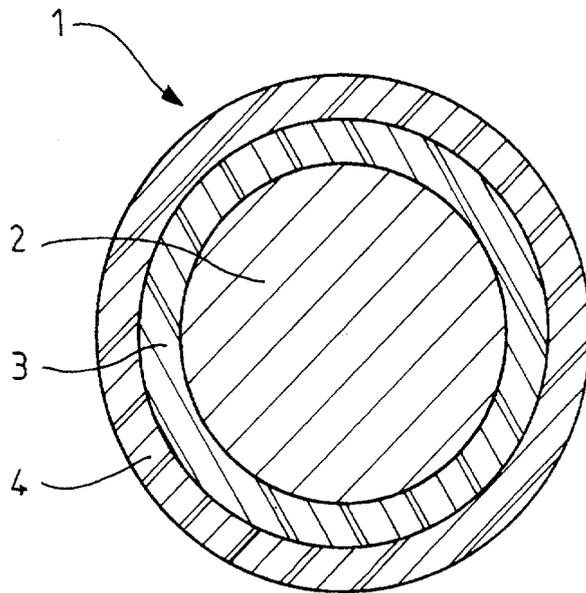


FIG. 1

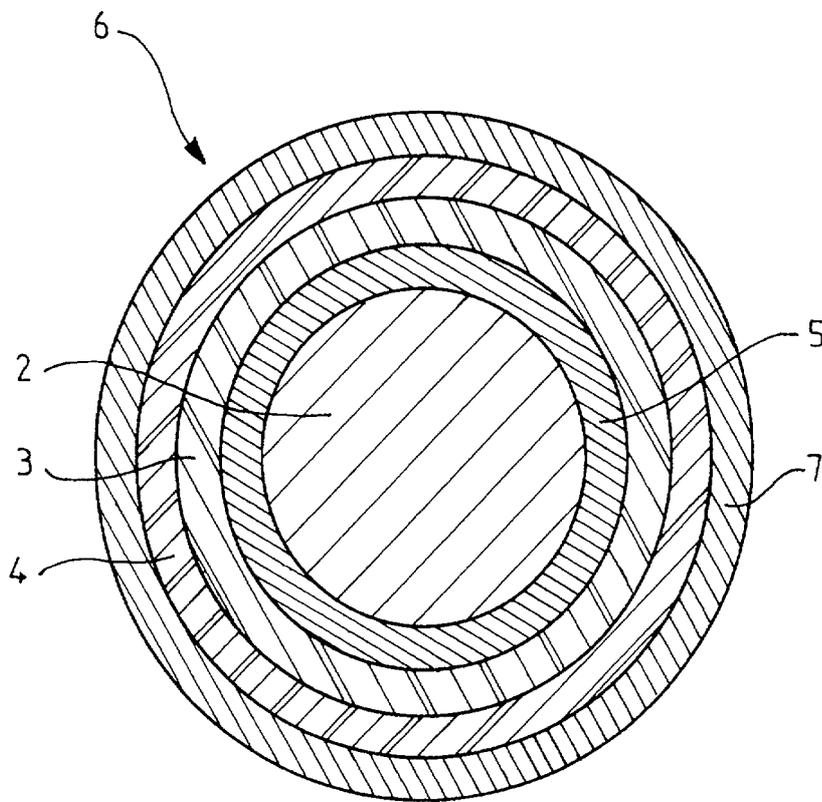


FIG. 2

2/2

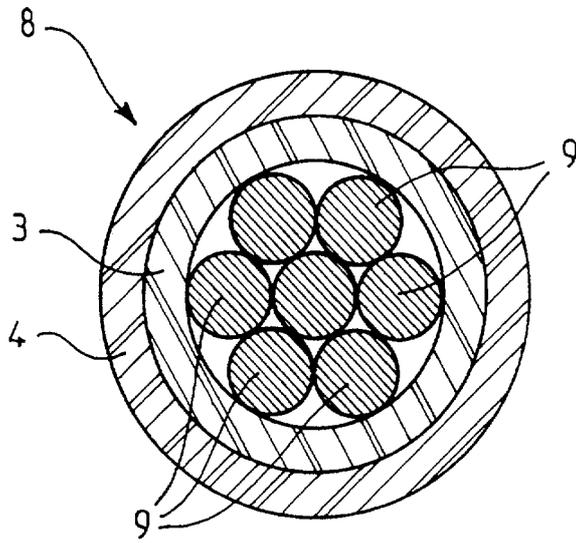


FIG. 3

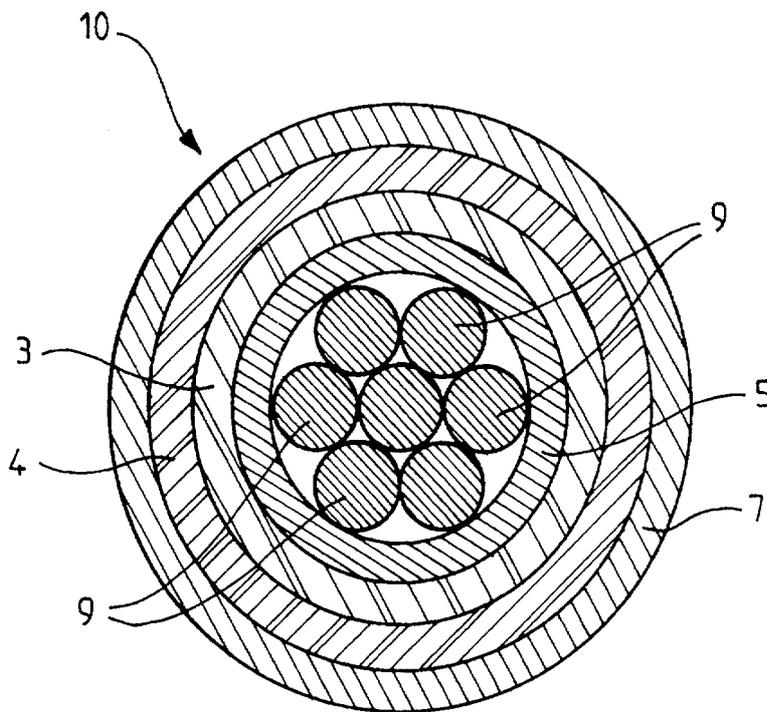


FIG. 4



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 668192  
FR 0507129

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		
A	EP 1 537 989 A (ARKEMA) 8 juin 2005 (2005-06-08) * alinéa [0010] - alinéa [0059] * * exemples *	1-11	H01B3/30 B32B27/28 B32B27/32 G02B6/22
A,D	EP 1 116 243 A (TYCO ELECTRONICS UK LIMITED) 18 juillet 2001 (2001-07-18) * alinéa [0006] - alinéa [0015] * * exemples *	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01B G02B B32B
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		6 avril 2006	Stinchcombe, J
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention 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. 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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0507129 FA 668192**

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 du 06-04-2006

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
EP 1537989      A	08-06-2005	CA      2487080 A1	01-06-2005
		CN      1623764 A	08-06-2005
		JP      2005207582 A	04-08-2005
-----			
EP 1116243      A	18-07-2001	AU      766430 B2	16-10-2003
		AU      6101999 A	10-04-2000
		BR      9913843 A	14-08-2001
		CA      2340386 A1	30-03-2000
		CN      1318200 A	17-10-2001
		WO      0017889 A1	30-03-2000
		HU      0103585 A2	28-01-2002
		ID      29877 A	18-10-2001
		JP      2002525819 T	13-08-2002
		NO      20011307 A	15-03-2001
		PL      346214 A1	28-01-2002
		RU      2231147 C2	20-06-2004
		TR      200100761 T2	21-09-2001
ZA      200101181 A	13-05-2002		
-----			