

(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
24 mai 2007 (24.05.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/057584 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B32B 1/08 (2006.01) **F16L 11/04** (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) **B32B 27/08** (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/051041

(22) Date de dépôt international :
17 octobre 2006 (17.10.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0510582 18 octobre 2005 (18.10.2005) FR
60/758,517 12 janvier 2006 (12.01.2006) US

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; DRD/Département Pro-
priété Industrielle, 4-8 cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **FLAT,**
Jean-Jacques [FR/FR]; 2, Place Saint-Jean, F-27170
Goupillieres (FR). **BELLET, Gaëlle** [FR/FR]; 40 bis
rue de Pannette, F-27000 Evreux (FR). **AMOUROUX,**
Nicolas [FR/FR]; 9, rue de l'Ancien Colombier, F-27300
Valaillies (FR). **BRULE, Benoît** [FR/FR]; 9, Résidence du
Mont Joli, F-27300 Bernay (FR).

(74) Mandataire : **DELPRAT, Corinne;** ARKEMA,
DRD/Département Propriété Industrielle, 4-8, cours
Michelet, F-92091 Paris La Defense (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: POLYAMIDE-BASED ANTISTATIC MULTILAYER TUBE FOR TRANSFERRING FLUIDS

(54) Titre : TUBE MULTICOUCHE ANTISTATIQUE A BASE DE POLYAMIDE POUR LE TRANSFERT DE FLUIDES

(57) Abstract: The present invention relates to a multilayer tube comprising, in succession in its radial direction from the outside inwards: a nylon-11 or nylon-12 polyamide outer layer; a tie layer; an optional EVOH layer; an optional layer made of PA-6 or of PA-6/polyolefin blend having a PA-6 matrix and a polyolefin disperse phase; an inner layer based on PA-6 in contact with the transported fluid. According to the invention, the inner layer comprises by weight, the total being 100%: 40% to 65% of PA-6, 0% to 20% of HDPE, 10% to 30% of at least one polymer P1 selected from impact modifiers and polyethylenes, either or both of the HDPE and P1 being completely or partly functionalized, and 5% to 30% of an electrically conductive material. The tube of the present invention has a very low permeability to petrol, particularly to hydrocarbons and to their additives, especially alcohols such as methanol and ethanol or else ethers such as MTBE or ETBE. These tubes also have a very good resistance to fuels and to lubricating oils for engines. This tube has very good mechanical properties at low temperature or at high temperature. The invention also relates to the use of these tubes for transporting petrol.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un tube multicouche comprenant successivement dans sa direction radiale de l'extérieur vers l'intérieur : une couche extérieure en polyamide 11 ou 12, une couche de liant, une couche éventuelle d'EVOH, une couche éventuelle en PA 6 ou en mélange de PA 6 et de polyoléfine à matrice PA 6 et phase dispersée polyoléfine, une couche intérieure à base de PA 6 en contact avec le fluide transporté. Selon l'invention, la couche intérieure comprend en poids, le total étant 100% : 40 à 65% de PA 6, 0 à 20% de PEHD, 10 à 30% d'au moins un polymère P1 choisi parmi les modifiants choc et les polyéthylènes, l'un au moins du PEHD et de P1 étant fonctionnalisé en tout ou partie, 5 à 30% d'un matériau électroconducteur. Le tube de la présente invention est très peu perméable à l'essence particulièrement aux hydrocarbures et à leurs additifs, en particulier les alcools comme le méthanol et l'éthanol ou encore les éthers comme le MTBE ou l'ETBE. Ces tubes ont aussi une bonne tenue aux carburants et aux huiles de lubrification du moteur. Ce tube présente de très bonnes propriétés mécaniques à basse ou à haute température. L'invention concerne aussi l'utilisation de ces tubes pour le transport d'essence.

WO 2007/057584 A1

TUBE MULTICOUCHE ANTISTATIQUE À BASE DE POLYAMIDE POUR LE TRANSFERT DE FLUIDES

La présente invention concerne un tube multicouche antistatique à base
5 de polyamide pour le transfert de fluides.

A titre d'exemple de tubes pour le transfert de fluide, on peut citer les tubes pour l'essence, et en particulier pour amener l'essence du réservoir jusqu'au moteur des automobiles. A titre d'autres exemples de transfert de fluide, on peut citer les fluides mis en œuvre dans la fuel cell (pile à
10 combustible), le système à CO₂ pour le refroidissement et l'air conditionné, les systèmes hydrauliques, le circuit de refroidissement, l'air conditionné et les transferts de puissance à moyenne pression. La circulation de ces fluides peut générer des charges électrostatiques, dont l'accumulation peut conduire à une décharge électrique. Ceci est important pour les fluides pouvant s'enflammer
15 facilement comme l'essence.

Pour des raisons de sécurité et de préservation de l'environnement, les constructeurs d'automobiles imposent à ces tubes d'essence à la fois des caractéristiques mécaniques comme la résistance à l'éclatement et la flexibilité avec une bonne tenue aux chocs à froid (-40°C) ainsi qu'à température élevée
20 (125°C), et également une très faible perméabilité aux hydrocarbures et à leurs additifs, en particulier les alcools comme le méthanol et l'éthanol. Ces tubes doivent aussi avoir une bonne tenue aux carburants et aux huiles de lubrification du moteur. Dans les véhicules automobiles, sous l'effet de la pompe à injection, l'essence circule à grande vitesse dans les canalisations
25 reliant le moteur au réservoir. Dans certains cas, le frottement essence / paroi interne du tube peut générer des charges électrostatiques, dont l'accumulation peut conduire à une décharge électrique (étincelle) capable d'enflammer l'essence avec des conséquences catastrophiques (explosion). Aussi, est-il nécessaire de rendre conductrice la surface intérieure du tube en contact avec
30 l'essence.

Ces tubes sont fabriqués par coextrusion des différentes couches selon les techniques habituelles des thermoplastiques. La présente invention

concerne plus particulièrement des tubes conducteurs à base de polyamides pour le transport d'essence et en particulier pour amener l'essence du réservoir d'une automobile jusqu'au moteur.

5 Parmi les caractéristiques du cahier des charges des tubes d'essence, cinq sont particulièrement difficiles à obtenir conjointement de façon simple :

- tenue aux chocs à froid (-40°C), le tube ne se brise pas,
- tenue aux carburants
- tenue à température élevée (125°C),
- 10 - très faible perméabilité à l'essence,
- une bonne stabilité dimensionnelle du tube en utilisation avec de l'essence.

15 Dans les tubes multicouches de structures diverses, la tenue aux chocs à froid reste imprévisible avant d'avoir réalisé les tests normés de résistance aux chocs à froid.

 Il est connu d'abaisser la résistivité superficielle de résines ou matériaux polymériques en leur incorporant des matériaux conducteurs et/ou semi-conducteurs tels que le noir de carbone, les fibres en acier, les fibres de carbone, les particules (fibres, plaquettes, sphères) métallisées avec de l'or, de l'argent ou du nickel. Parmi ces matériaux, le noir de carbone est plus
20 particulièrement employé, pour des raisons économiques et de facilité de mise en oeuvre. En dehors de ses propriétés électroconductrices particulières, le noir de carbone se comporte comme une charge telle que par exemple le talc, la craie, le kaolin, ce qui conduit à une augmentation du module de flexion du polymère dans lequel on a ajouté le noir de carbone. Ainsi, l'incorporation de
25 noir de carbone dans un polyamide peut le fragiliser et le tube comprenant cette couche peut ne plus résister au choc.

 La demande de brevet **EP 1036967** décrit un tube multicouche à base de polyamides, caractérisé par le fait qu'il comporte dans sa direction radiale de
30 l'intérieur vers l'extérieur :

- une couche intérieure formée d'un polyamide ou d'un mélange de polyamide et de polyoléfine à matrice polyamide, cette couche

comportant une charge dispersée de noir de carbone électroconducteur produisant une résistivité surfacique inférieure à $10^6 \Omega$,

- une couche intermédiaire formée d'un polyamide ou d'un mélange de polyamide et de polyoléfine à matrice polyamide, cette couche ne comportant pas de noir de carbone électroconducteur ou de quantité électriquement significative de ce noir de carbone,
- une couche de liant,
- une couche extérieure de polyamide,

les couches ci-dessus adhérant entre elles dans leur zone de contact respective.

Selon une forme particulière la couche intérieure conductrice contient 60 à 70 parties de polyamide, 5 à 15 parties d'un compatibilisant et le complément à 100 en PEHD (polyéthylène haute densité) ainsi que du noir de carbone.

La demande de brevet **EP 1036968** décrit un tube multicouche à base de polyamides, caractérisé par le fait qu'il comporte dans sa direction radiale de l'intérieur vers l'extérieur :

- une première couche (1) formée d'un mélange de polyamide P_1 et de polyoléfine P_{01} à matrice polyamide P_1 , ou bien une première couche (1) formée d'un polyamide P_1 ,
- une couche (2 bis) formée d'EVOH,
- une couche (2) formée d'un copolyamide,
- une couche (3) formée d'un polyamide P_3 ,

P_1 et P_3 pouvant être identiques ou différents, les couches (1), (2 bis) (2) et (3) étant successives et adhérant entre-elles dans leur zone de contact respective.

Selon une forme particulière la couche intérieure conductrice contient 60 à 70 parties de polyamide, 5 à 15 parties d'un compatibilisant et le complément à 100 en PEHD (polyéthylène haute densité) ainsi que du noir de carbone.

La demande de brevet **US 2002 0142118** décrit un tube d'essence comprenant en allant de l'extérieur vers l'intérieur :

une couche extérieure de PA 6.12, une couche de liant à base de polyamide polyamine, une couche d'EVOH et une couche intérieure en PA 6 en contact avec l'essence. La couche de PA 6 peut être conductrice ; aucune précision n'est donnée sur sa composition.

- 5 On a maintenant trouvé que, dans les tubes précédents comprenant, en partant de l'extérieur, une couche de polyamide, une couche de liant, éventuellement une couche d'EVOH, une couche intérieure conductrice en contact avec le fluide transporté et éventuellement une ou plusieurs autres couches, soumis à des chocs ou d'autres contraintes mécaniques équivalentes, des fissures pouvaient apparaître et se propager dans toute la structure. On a
10 découvert que la couche intérieure en contact avec le fluide transporté devait être formulée de telle sorte qu'elle ne puisse pas être à l'origine de la fissuration du tube.

- On a aussi découvert que la couche intérieure en contact avec l'essence
15 devait nécessairement contenir du PEHD pour améliorer la barrière à l'essence.

La présente invention concerne un tube multicouche du type précédent, comprenant successivement dans sa direction radiale de l'extérieur vers l'intérieur :

- 20 - une couche extérieure (1) en polyamide 11 ou 12,
- une couche de liant (2),
- une couche éventuelle (3) d'EVOH,
- une couche éventuelle (4) en PA 6 ou en mélange de PA 6 et de polyoléfine à matrice PA 6 et phase dispersée polyoléfine,
25 - une couche intérieure (5) à base de PA 6 en contact avec le fluide transporté.

Selon l'invention, la couche intérieure (5) en contact avec le fluide transporté comprend en poids, le total étant 100% :

- de 40 à 65% (avantageusement de 45 à 60%) de PA 6,
30 - de 0 à 20%, avantageusement de 1 à 20% (préférentiellement de 5 à 15%) de PEHD,

- de 10 à 30% (avantageusement 15 à 25%) d'au moins un polymère P1 choisi parmi les modifiants choc et les polyéthylènes, l'un au moins du PEHD et de P1 étant fonctionnalisé en tout ou partie,
- de 5 à 30% (avantageusement 15 à 30%, de préférence 17 à 24%) d'un matériau électroconducteur.

5

Une telle composition de couche intérieure (5) permet de réaliser un tube multicouche qui non seulement répond parfaitement aux exigences du cahier des charges des tubes d'essence telles qu'énoncées ci-dessus, mais qui est également doté de propriétés électroconductrices tout en conservant des propriétés de ductilité à froid.

10

Ainsi, le tube multicouche selon l'invention présente simultanément de très bonnes propriétés conductrices et mécaniques ; on observe en particulier qu'aucune casse des tubes multicouches ne se produit lors des tests d'impact à -40°C.

15

Selon une forme particulière, la couche intérieure à base de PA 6 en contact avec le fluide transporté comprend en poids, le total étant 100% :

- de 45 à 49% de PA 6,
- de 8 à 12% de PEHD,
- de 18 à 22% d'au moins un polymère P1 choisi parmi les modifiants choc et les polyéthylènes, l'un au moins du PEHD et de P1 étant fonctionnalisé en tout ou partie,
- de 20 à 24% d'un matériau électroconducteur.

20

Ces proportions de matériau électroconducteur dans la composition de la couche intérieure, comprises entre 5 et 30% en poids, avantageusement entre 15 et 30%, de préférence entre 17 et 24% et encore plus préférentiellement entre 20 et 24%, permettent d'obtenir une résistivité surfacique d'une valeur inférieure à $10^6 \Omega$, valeur requise pour un tube multicouche électroconducteur. La résistivité surfacique peut aussi être exprimée en Ohm / carré (en anglais Ohm/square), cette unité a la dimension des Ohms.

25

30

Ces tubes peuvent avoir un diamètre extérieur de 6 à 110 mm et une épaisseur de l'ordre de 0,5 à 5mm.

Avantageusement, le tube d'essence selon l'invention a un diamètre extérieur allant de 6 à 12 mm, une épaisseur totale de 0,8 mm à 2,5 mm. L'épaisseur de la couche extérieure (1) représente entre 25 et 60% de l'épaisseur du tube. L'épaisseur de l'ensemble des couches (4) et (5) 5 représente 30 à 50% de l'épaisseur du tube. Si la couche (4) est présente, l'épaisseur de la couche (5) représente avantageusement 5 à 20% de l'épaisseur de l'ensemble des couches (4) et (5).

Le tube de la présente invention est très peu perméable à l'essence, en particulier aux hydrocarbures et à leurs additifs, tels que les alcools comme le méthanol et l'éthanol, ou encore les éthers comme le MTBE ou l'ETBE. Ces 10 tubes ont aussi une bonne tenue aux carburants et aux huiles de lubrification du moteur.

Ce tube présente de très bonnes propriétés mécaniques à basse ou à haute température.

15 Ce tube présente d'excellentes propriétés électriques avant et après contact avec l'essence. Ce tube satisfait en particulier au standard SAE J1645.

L'invention concerne aussi l'utilisation de ces tubes pour le transport d'essence.

20 **S'agissant du polyamide de la couche extérieure (1)**, sa viscosité inhérente peut être comprise entre 1 et 2 et avantageusement entre 1,2 et 1,8. La viscosité inhérente est mesurée à 20°C pour une concentration de 0,5% dans le méta-cresol. Le polyamide de la couche extérieure (1) peut contenir de 0 à 30% en poids d'au moins un produit choisi parmi les plastifiants et les 25 modifiants choc pour respectivement 100 à 70% de polyamide. Ce polyamide peut contenir les additifs habituels, tels que anti-UV, stabilisants, antioxydants, ignifugeants etc.

Le polyamide de la couche extérieure (1) peut contenir au moins un produit choisi parmi les plastifiants, les modifiants choc et les polyamides 30 catalysés ou non catalysés.

S'agissant du plastifiant, il est choisi parmi les dérivés de benzène sulfonamide, tels que le nbutyl benzène sulfonamide (BBSA), l'éthyl toluène

sulfonamide ou le N-cyclohexyl toluène sulfonamide; les esters d'acides hydroxy-benzoïques, tels que le parahydroxybenzoate d'éthyl-2 hexyle et le parahydroxybenzoate de décyl-2 hexyle ; les esters ou éthers du tétrahydrofurfuryl alcool, comme l'oligoéthylèneoxytétrahydrofurfurylalcool ; les
5 esters de l'acide citrique ou de l'acide hydroxy-malonique, tels que l'oligoéthylèneoxy malonate. On peut citer aussi le decyl hényl parahydroxybenzoate et l'éthyl hényl parahydroxybenzoate. Un plastifiant particulièrement préféré est le n-butyl benzène sulfonamide (BBSA).

S'agissant du modifiant choc, on peut citer par exemple les
10 polyoléfines, les polyoléfines réticulées, les élastomères EPR, EPDM, SBS et SEBS, ces élastomères pouvant être greffés pour faciliter leur compatibilisation avec le polyamide, les copolymères à blocs polyamides et blocs polyethers. Ces copolymères à blocs polyamides et blocs polyethers sont connus en eux-mêmes ; ils sont aussi désignés par l'appellation PEBA (polyéther bloc amide)
15 et vendus par la demanderesse sous le nom PEBAX®. On peut encore citer les élastomères acryliques, par exemple ceux du type NBR, HNBR, X-NBR. Les polyoléfines utiles comme modifiant choc sont par exemple les copolymères éthylène-(meth)acrylate d'alkyle-anhydride maléique (ou méthacrylate de glycidyle). Ils sont vendus par la demanderesse sous le nom de Lotader®.

S'agissant du polyamide catalysé, c'est un polyamide contenant un catalyseur de polycondensation tel qu'un acide minéral ou organique, par exemple de l'acide phosphorique. Le catalyseur peut être ajouté dans le polyamide après sa préparation par un procédé quelconque ou, tout simplement et c'est ce que l'on préfère, être le reste du catalyseur utilisé pour
20 sa préparation. Des réactions de polymérisation et/ou dépolymérisation pourront avoir très substantiellement lieu au cours du mélange de ce polyamide catalysé et du polyamide de la couche extérieure. La quantité de catalyseur peut être comprise entre 5 ppm et 15000 ppm d'acide phosphorique par rapport au polyamide catalysé. La quantité de catalyseur peut être jusqu'à 3000 ppm et
25 avantageusement entre 50 et 1000 ppm. Pour d'autres catalyseurs, par exemple l'acide borique, les teneurs seront différentes et peuvent être choisies
30

de façon appropriée selon les techniques habituelles de la polycondensation des polyamides.

La proportion de plastifiant peut être comprise (en poids) entre 0 et 15% (avantageusement entre 4 et 8%), le modifiant choc entre 0 et 20%
5 (avantageusement entre 5 et 15%), le polyamide catalysé entre 0 et 20% (avantageusement entre 10 et 20% et de préférence entre 12 et 17%), et le complément à 100% en polyamide de la couche extérieure.

Avantageusement le polyamide de la couche extérieure est le PA 12. Si on ajoute du polyamide catalysé dans ce polyamide alors ce polyamide
10 catalysé c'est avantageusement du PA 11.

S'agissant des compositions de la couche extérieure, elles peuvent être préparées par mélange à l'état fondu des constituants selon les techniques habituelles des matières thermoplastiques. La couche extérieure peut aussi
15 comprendre des additifs habituels des polyamides tels que des stabilisants UV, des antioxydants, des pigments, des ignifugeants.

S'agissant de la couche (2) de liant, on désigne ainsi tout produit permettant l'adhésion des couches entre elles. On peut citer à titre d'exemple les polyoléfines greffées et les copolyamides. On peut encore citer à titre
20 d'exemple le copolyamide 6/12, qui est un copolyamide du caprolactame et du lauryllactame. Les proportions de caprolactame et de lauryllactame peuvent varier de 20 à 80% en caprolactame pour respectivement 80 à 20% de lauryllactame. Avantageusement, c'est un mélange d'un copolyamide 6/12 riche en 6 et d'un copolyamide 6/12 riche en 12. S'agissant du mélange de
25 copolyamides 6/12, l'un comprenant en poids plus de 6 que de 12 et l'autre plus de 12 que de 6, le copolyamide 6/12 résulte de la condensation du caprolactame avec le lauryllactame. Il est clair que "6" désigne les motifs dérivés du caprolactame et "12" désigne les motifs dérivés du lauryllactame. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si le caprolactame était remplacé en tout
30 ou partie par l'acide aminocaproïque ; de même, le lauryllactame pourrait être remplacé en tout ou partie par l'acide aminododecanoïque. Ces copolyamides

peuvent comprendre d'autres motifs, pourvu que les rapports des proportions de 6 et de 12 soient respectés.

Avantageusement, le copolyamide riche en 6 comprend 50 à 90% en poids de 6 pour respectivement 50 à 10% de 12.

- 5 Avantageusement, le copolyamide riche en 12 comprend 50 à 90% en poids de 12 pour respectivement 50 à 10% de 6.

Quant aux proportions du copolyamide riche en 6 et du copolyamide riche en 12, elles peuvent être, en poids, de 30/70 à 70/30 et, de préférence, de 40/60 à 60/40.

- 10 Ces mélanges de copolyamides peuvent aussi comprendre jusqu'à 30 parties en poids d'autres (co)polyamides ou de polyoléfines greffées pour 100 parties des copolyamides riches en 6 et riches en 12.

- Ces copolyamides ont une température de fusion (Norme DIN 53736B) comprise entre 60 et 200°C et leur viscosité relative en solution peut être
15 comprise entre 1,3 et 2,2 (Norme DIN 53727, solvant m-crésol, concentration 0,5 g/100 ml, température 25°C, viscosimètre Ubbelohde). Leur rhéologie à l'état fondu est de préférence proche de celle des matériaux des couches adjacentes. Ces produits se fabriquent par les techniques habituelles des polyamides. Des procédés sont décrits dans les brevets US 4424864, US
20 4483975, US 4774139, US 5459230, US 5489667, US 5750232 et US 5254641.

- On peut encore citer les liants décrits dans la demande de brevet US 2002/0142118 dont le contenu est incorporé dans la présente demande. Ce sont des polyamides polyamines préparés à partir de polyamines ayant au
25 moins 4 atomes d'azote et, soit de lactames, soit d'un mélange de diamines et de diacides. Ces polyamides polyamines peuvent être en mélange avec des polyamides tels que le PA 12, le PA 6.12 et éventuellement des modifiants choc tels que l'EPR et l'EPR greffé.

- Cette couche de liant peut contenir des stabilisants. Selon une forme de
30 l'invention, cette couche de liant peut contenir au moins un modifiant choc. Ce modifiant choc peut être choisi parmi les modifiants choc décrits plus haut pour la couche extérieure (1).

S'agissant de la couche (3), le copolymère EVOH est aussi appelé copolymère éthylène-acétate de vinyle saponifié. Le copolymère éthylène-acétate de vinyle saponifié à employer selon la présente invention est un

5 copolymère ayant une teneur en éthylène de 20 à 70 % en moles, de préférence de 25 à 45 % en moles, le degré de saponification de son composant acétate de vinyle n'étant pas inférieur à 95 % en moles. Parmi ces copolymères saponifiés, ceux qui ont des indices de fluidité à chaud dans l'intervalle de 0,5 à 100 g/10 minutes sont particulièrement utiles.

10 Avantageusement le MFI est choisi entre 5 et 30 (g / 10min à 230 °C sous 2,16 kg), "MFI" abréviation de "Melt Flow Index" désigne l'indice de fluidité à l'état fondu.

Il est entendu que ce copolymère saponifié peut contenir de faibles proportions d'autres ingrédients comonomères, y compris des α -oléfinés

15 comme le propylène, l'isobutène, l' α -octène, l' α -dodécène, l' α -octadécène, etc..., des acides carboxyliques insaturés ou leurs sels, des esters alkyliques partiels, des esters alkyliques complets, des nitriles, des amides et des anhydrides desdits acides, et des acides sulfoniques insaturés ou leurs sels.

La couche d'EVOH peut être constituée de mélanges à base d'EVOH.

20 Quant aux mélanges à base d'EVOH, ils sont tels que l'EVOH forme la matrice, c'est à dire qu'il représente au moins 40% en poids du mélange et de préférence au moins 50%. Les autres constituants du mélange sont choisis parmi les polyoléfinés, les polyamides, les modifiants choc, éventuellement fonctionnalisés. Le modifiant choc peut être choisi parmi les élastomères, les

25 copolymères de l'éthylène et d'une oléfine ayant de 4 à 10 atomes de carbone (par exemple les copolymères éthylène-octène) et les polyéthylènes de très basse densité. A titre d'exemple d'élastomères, on peut citer l'EPR et l'EPDM. EPR (abréviation de Ethylene Propylene Rubber) désigne les élastomères éthylène-propylène et EPDM désigne les élastomères éthylène-propylène-diène

30 monomère. A titre d'exemple, on peut citer les mélanges comprenant en poids 50 à 95% d'EVOH pour respectivement 50 à 5% d'EPR greffé, avantageusement 60 à 95% d'EVOH pour respectivement 40 à 5% d'EPR

greffé et de préférence 75 à 95% d'EVOH pour respectivement 25 à 5% d'EPR greffé.

A titre d'exemple des mélanges à base d'EVOH, on encore peut citer les compositions comprenant :

- 5 - 50 à 95 % en poids d'un copolymère EVOH,
- 5 à 50% en poids d'un élastomère éventuellement fonctionnalisé en tout ou partie ou d'un mélange d'un élastomère fonctionnalisé et d'un autre élastomère non fonctionnalisé.

- 10 **S'agissant de la couche (4)**, celle-ci peut être en PA 6 ou en un mélange de PA 6 et de polyoléfine à matrice PA 6 et phase dispersée polyoléfine. Dans les mélanges de PA 6 et de polyoléfine à matrice PA 6 et phase dispersée polyoléfine, le terme polyoléfine désigne aussi bien des homo polymères que des copolymères, des thermoplastiques aussi bien que des
- 15 élastomères. C'est par exemple des copolymères de l'éthylène et d'une alphaoléfine. Ces polyoléfines peuvent être des PE, des EPR des EPDM. Elles peuvent être fonctionnalisées en tout ou partie. La phase dispersée peut être un mélange d'une ou plusieurs polyoléfines non fonctionnalisées et d'une ou plusieurs polyoléfines fonctionnalisées. Avantageusement, la matrice PA 6
- 20 représente 50 à 85% en poids pour respectivement 50 à 15% de phase dispersée. De préférence, la matrice PA 6 représente 55 à 80% en poids pour respectivement 45 à 20% de phase dispersée.

Selon une forme préférée, les mélanges de PA 6 et de polyoléfine à matrice PA 6 comprennent en poids, le total étant 100% :

- 25 50 à 90% (avantageusement 60 à 80%) de PA 6,
- 1 à 35% (avantageusement 10 à 30%) de PEHD,
- 1 à 30% (avantageusement 5 à 25%) d'au moins un polymère P1 choisi parmi les modifiants choc et les polyéthylènes,
- l'un au moins du PEHD et de P1 étant fonctionnalisé en tout ou partie.
- 30 Avantageusement, le modifiant choc est choisi parmi les élastomères et les polyéthylènes de très basse densité.

S'agissant du modifiant choc et d'abord des élastomères, on peut citer les polymères blocs SBS, SIS, SEBS, et les élastomères éthylène / propylène (EPR) ou éthylène / propylène / diène (EPDM). Quant aux polyéthylènes de très basse densité, ce sont par exemple des métallocènes de densité par exemple
5 entre 0,860 et 0,900.

On utilise avantageusement un élastomère éthylène / propylène (EPR) ou éthylène / propylène / diène (EPDM). La fonctionnalisation peut être apportée par greffage ou copolymérisation avec un acide carboxylique insaturé.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un dérivé
10 fonctionnel de cet acide. Des exemples d'acide carboxylique insaturés sont ceux ayant 2 à 20 atomes de carbone tels que les acides acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique et itaconique. Les dérivés fonctionnels de ces acides comprennent par exemple les anhydrides, les dérivés esters, les dérivés amides, les dérivés imides et les sels métalliques (tels que les sels de
15 métaux alcalins) des acides carboxyliques insaturés.

Des acides dicarboxyliques insaturés ayant 4 à 10 atomes de carbone et leurs dérivés fonctionnels, particulièrement leurs anhydrides, sont des monomères de greffage particulièrement préférés. On utilise avantageusement l'anhydride maléique.

20 La proportion de l'ensemble du PEHD fonctionnalisé et de P1 fonctionnalisé par rapport à l'ensemble du PEHD fonctionnalisé et non fonctionnalisé et P1 fonctionnalisé et non fonctionnalisé peut être comprise (en poids) entre 1 et 80%, avantageusement entre 5 et 70% et de préférence entre 20 et 70%. Autrement exprimé, la proportion de PEHD et de P1 qui sont
25 fonctionnalisés par rapport à la quantité totale de PEHD et P1 peut être comprise (en poids) entre 1 et 80%, avantageusement entre 5 et 70% et de préférence entre 20 et 70%.

La préparation des mélanges de PA 6 et de polyoléfine à matrice PA 6 peut se faire par mélange des différents constituants à l'état fondu dans les
30 appareillages habituels de l'industrie des polymères thermoplastiques.

Selon une première forme de ces mélanges de PA 6 et de polyoléfine à matrice PA 6 le PEHD n'est pas greffé et P1 est un mélange d'un élastomère greffé et d'un élastomère non greffé.

Selon une autre forme de ces mélanges de PA 6 et de polyoléfine à matrice PA 6, le PEHD n'est pas greffé et P1 est un polyéthylène greffé éventuellement mélangé avec un élastomère.

A titre d'exemple de P1, on peut encore citer :
un mélange (A) d'au moins un polyéthylène haute densité (A1) et d'au moins un copolymère de l'éthylène (A2), le mélange de (A1) et (A2) étant cogreffé par un monomère tel qu'un acide ou un anhydride d'acide carboxylique insaturé ou leurs dérivés et ledit mélange (A) cogreffé ayant un rapport MI_{10} / MI_2 supérieur à 18,5 (MI_{10} désignant l'indice d'écoulement à 190° C sous une charge de 10 kg et MI_2 l'indice sous une charge de 2,16 kg).

(A2) peut être choisi parmi l'EPR, le VLDPE, les copolymères éthylène / (méth)acrylate d'alkyle ou les copolymères éthylène / (méth)acrylate d'alkyle / anhydride maléique.

Avantageusement, le rapport MI_{10} / MI_2 est inférieur à 35 et de préférence compris entre 22 et 33.

Avantageusement, le MI_{20} du mélange (A) des polymères (A1) et (A2) cogreffés est inférieur à 24, MI_{20} désignant l'indice d'écoulement à 190° C sous une charge de 21,6 kg.

La couche (4) peut contenir des stabilisants et un ou plusieurs plastifiants.

S'agissant de la couche intérieure (5), le polymère P1 a déjà été décrit dans la couche (4) plus haut. Le polymère P1 de la couche (5) et celui de la couche (4) peuvent être identiques ou différents. Les proportions de PEHD et de P1 fonctionnalisés par rapport à la quantité totale de PEHD et de P1 peuvent être choisies dans les plages de valeurs citées pour la couche (4) plus haut.

A titre d'exemple de matériau électroconducteur, on peut citer le noir de carbone, les fibres de carbone et les nanotubes de carbone.

On utilise avantageusement un noir de carbone choisi parmi ceux ayant une surface spécifique BET, mesurée selon la norme ASTM D3037-89, de 5 à 200m²/g, et une absorption DBP, mesurée selon la norme ASTM D 2414-90, de 50 à 300 ml/100g. Ces noirs de carbone sont décrits dans la demande de

5 brevet WO 99-33908 dont le contenu est incorporé dans la présente demande.

La couche (5) peut contenir des stabilisants et un ou plusieurs plastifiants.

Cinq compositions de couche intérieure (5) ont été préparées. Les différents composés entrant dans chacune des compositions sont détaillés dans

10 le tableau ci-dessous.

Couche intérieure (5) % en poids	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
PA6 Ultramid B3 de BASF®	47,3	44,3	57,3	64,3	54,3
PEHD 2003 SN 53 de Total Petrochemicals	10	5	0	21	14
Compatibilisant	0	0	0	10	0
Noir de carbone Ensaco 250 de Timcal®	22	22	22	4	22
Modifiant choc EPRg (Exxelor VA 1803)	20	20	20	0	9
Plastifiant (BBSA)	0	8	0	0	0
Stabilisant (Irganox 1098 +Irgafos 168)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

Le noir de carbone est fourni par Timcal sous le nom "Ensaco 250 Granular". La DBP absorption est de 190 ml/g et la surface BET d'environ 65

15 m²/g.

Le compatibilisant est un copolymère à base d'éthylène greffé par anhydride maléique.

On a extrudé sur un équipement Mc Neil® multicouche à 20m/min cinq tubes de diamètre extérieur 8mm et d'épaisseur 1mm de structure suivante :

PA12 (extérieur)/liant/EVOH/couche(4)/couche(5) et d'épaisseur (en μm) de couches 400(extérieur)/50/100/400/50.

Les tubes 1 à 5 sont identiques entre eux, à l'exception de la composition de la couche intérieure, conforme à celle décrite dans les Ex. 1 à 5 respectivement.

Le liant est un mélange de (i) 40% en poids de copolyamide 6/12 à 40% de motif 6 et (ii) 60% de copolyamide 6/12 à 70% de motif 6.

EVOH désigne un copolymère EVOH à 32mol% d'éthylène vendu sous le nom Soarnol® DC3203F par Nippon Goshei.

La couche (4) est constituée d'un mélange de 65% de PA 6, 15% de PEHD et 20% d' EPR greffé comprenant également des anti oxydants.

Toutes les structures ont été extrudées sur un équipement Mc Neil® multicouche à 20m/min. Sauf indication contraire, les pourcentages sont en poids.

Pour chaque série de tubes 1 à 5, on a mesuré la résistivité de surface de la couche (5) pour évaluer les propriétés électriques des tubes, et procédé au test de choc à -40°C de la norme GM (General Motors) et de la norme VW (Volkswagen) pour évaluer leurs propriétés mécaniques.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant :

Tube/Couche intérieure	Tube 1 (Ex. 1)	Tube 2 (Ex. 2)	Tube 3 (Ex. 3)	Tube 4 (Ex. 4)	Tube 5 (Ex. 5)
Propriétés électriques	oui	oui	oui	non	oui
Propriétés mécaniques	oui	oui	oui	oui	non

Si pour les tubes 1 à 3, conformes à l'invention, la résistivité est bien inférieure à 10^6 ohms, ce n'est pas le cas pour le tube 4 qui ne comporte qu'un faible pourcentage pondéral de noir de carbone (4% en poids de la composition totale).

Par ailleurs, les tubes 1 à 3 conformes à l'invention passent le test de choc à -40°C de la norme GM (General Motors) et de la norme VW (Volkswagen), contrairement au tube 5.

REVENDEICATIONS

1. Tube multicouche comprenant successivement dans sa direction radiale de l'extérieur vers l'intérieur :

- 5 . une couche extérieure (1) en polyamide 11 ou 12,
- . une couche de liant (2),
- . une couche éventuelle (3) d'EVOH,
- . une couche éventuelle (4) en PA 6 ou en mélange de PA 6 et de polyoléfine à matrice PA 6 et phase dispersée polyoléfine,
- 10 . une couche intérieure (5) à base de PA 6 en contact avec le fluide transporté, caractérisé en ce que la couche intérieure (5) à base de PA 6 comprend en poids, le total étant 100% :
 - de 40 à 65% de PA 6,
 - de 0 à 20% de PEHD, avantageusement de 1 à 20% de PEHD,
 - 15 - de 10 à 30% d'au moins un polymère P1 choisi parmi les modifiants choc et les polyéthylènes,
 - l'un au moins du PEHD et de P1 étant fonctionnalisé en tout ou partie,
 - de 5 à 30% d'un matériau électroconducteur.

20 2. Tube selon la revendication 1 dans lequel les proportions de la couche (5) sont, le total étant 100% :

- 45 à 60% de PA 6,
- 5 à 15% de PEHD,
- 15 à 25% d'au moins un polymère P1 choisi parmi les modifiants choc
- 25 et les polyéthylènes, l'un au moins du PEHD et de P1 étant fonctionnalisé en tout ou partie,
- 5 à 30% d'un matériau électroconducteur.

3. Tube selon la revendication 1 ou 2 dans lequel la proportion de
30 matériau électroconducteur de la couche (5) est comprise entre 15 et 30%.

4. Tube selon la revendication 3 dans lequel la proportion de matériau électroconducteur de la couche (5) est comprise entre 17 et 24%.

5. Tube selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel dans la couche (4) les mélanges de PA 6 et de polyoléfine à matrice PA 6 comprennent en poids, le total étant 100% :

- 50 à 90% de PA 6,
 - 1 à 35% de PEHD,
 - 1 à 30% d'au moins un polymère P1 choisi parmi les modifiants choc et les polyéthylènes,
- l'un au moins du PEHD et de P1 étant fonctionnalisé en tout ou partie.

6. Tube selon la revendication 5 dans lequel les proportions de la couche (4) sont, le total étant 100% :

- 60 à 80% de PA 6,
 - 10 à 30% de PEHD,
 - 5 à 25% d'au moins un polymère P1 choisi parmi les modifiants choc et les polyéthylènes,
- l'un au moins du PEHD et de P1 étant fonctionnalisé en tout ou partie.

7. Tube selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la composition de la couche intérieure (5) comprend en outre au moins un additif choisi parmi les plastifiants et les stabilisants.

8. Utilisation d'un tube selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour le transport d'essence.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2006/051041

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B32B1/08 B32B27/34 B32B27/32 F16L11/04
 ADD. B32B27/08

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)

F16L

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, 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	EP 1 036 968 A (ATOFINA) 20 September 2000 (2000-09-20) cited in the application paragraphs [0001], [0005], [0013], [0052] - [0054], [0057], [0088] claims 1,2,7-9 -----	1-8
X	EP 1 036 967 A (ATOFINA) 20 September 2000 (2000-09-20) cited in the application paragraphs [0001], [0005], [0010] - [0014], [0025] - [0032] claims 1,2 -----	1-8
A	WO 2005/014282 A (ARKEMA) 17 February 2005 (2005-02-17) page 1, line 4 - line 25 page 14, line 12 - page 15, line 10 claims 1,3,8 -----	1-8



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 document 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

8 February 2007

Date of mailing of the international search report

15/02/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Sarah

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2006/051041

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1036968	A	20-09-2000	AT 249002 T	15-09-2003
			CA 2300635 A1	16-09-2000
			CN 1277336 A	20-12-2000
			DE 60004907 D1	09-10-2003
			DE 60004907 T2	29-12-2005
			ES 2206147 T3	16-05-2004
			JP 2000313079 A	14-11-2000
			JP 2004299402 A	28-10-2004
EP 1036967	A	20-09-2000	AT 227817 T	15-11-2002
			CA 2300634 A1	16-09-2000
			CN 1273171 A	15-11-2000
			DE 60000752 D1	19-12-2002
			DE 60000752 T2	03-07-2003
			ES 2187430 T3	16-06-2003
			FR 2791116 A1	22-09-2000
			JP 3443380 B2	02-09-2003
			JP 2000310365 A	07-11-2000
			KR 20010014588 A	26-02-2001
			NO 20001262 A	18-09-2000
			US 6302153 B1	16-10-2001
WO 2005014282	A	17-02-2005	BR PI0413274 A	10-10-2006
			CN 1845821 A	11-10-2006
			EP 1651437 A2	03-05-2006
			KR 20060052951 A	19-05-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/051041

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. B32B1/08 B32B27/34 B32B27/32 F16L11/04
ADD. B32B27/08

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)
F16L

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, PAJ, 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	EP 1 036 968 A (ATOFINA) 20 septembre 2000 (2000-09-20) cité dans la demande alinéas [0001], [0005], [0013], [0052] - [0054], [0057], [0088] revendications 1,2,7-9 -----	1-8
X	EP 1 036 967 A (ATOFINA) 20 septembre 2000 (2000-09-20) cité dans la demande alinéas [0001], [0005], [0010] - [0014], [0025] - [0032] revendications 1,2 -----	1-8
A	WO 2005/014282 A (ARKEMA) 17 février 2005 (2005-02-17) page 1, ligne 4 - ligne 25 page 14, ligne 12 - page 15, ligne 10 revendications 1,3,8 -----	1-8

☐ 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
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 février 2007

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/02/2007

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Girard, Sarah

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2006/051041

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1036968	A	20-09-2000	AT 249002 T	15-09-2003
			CA 2300635 A1	16-09-2000
			CN 1277336 A	20-12-2000
			DE 60004907 D1	09-10-2003
			DE 60004907 T2	29-12-2005
			ES 2206147 T3	16-05-2004
			JP 2000313079 A	14-11-2000
			JP 2004299402 A	28-10-2004
EP 1036967	A	20-09-2000	AT 227817 T	15-11-2002
			CA 2300634 A1	16-09-2000
			CN 1273171 A	15-11-2000
			DE 60000752 D1	19-12-2002
			DE 60000752 T2	03-07-2003
			ES 2187430 T3	16-06-2003
			FR 2791116 A1	22-09-2000
			JP 3443380 B2	02-09-2003
			JP 2000310365 A	07-11-2000
			KR 20010014588 A	26-02-2001
			NO 20001262 A	18-09-2000
			US 6302153 B1	16-10-2001
WO 2005014282	A	17-02-2005	BR PI0413274 A	10-10-2006
			CN 1845821 A	11-10-2006
			EP 1651437 A2	03-05-2006
			KR 20060052951 A	19-05-2006