

(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
14 février 2008 (14.02.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/017790 A2

(51) Classification internationale des brevets :
B32B 27/30 (2006.01) **F24D 3/14** (2006.01)
B32B 1/08 (2006.01)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, LY, MA, MD, ME, 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.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/051793

(22) Date de dépôt international : 7 août 2007 (07.08.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0653319 8 août 2006 (08.08.2006) FR

(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), eurasién (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, MT, 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).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BONNET, Anthony [FR/FR]; F-27170 Beaumont Le Roger (FR). LAPPRAND, Aude [FR/FR]; F-27300 Bernay (FR). SEBIRE, Pascal [FR/FR]; F-27300 Saint-aubin Le Vertueux (FR).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative à l'identité de l'inventeur (règle 4.17.i)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)

(74) Mandataire : LHOSTE, Catherine; Drd / Dpi, 420 Rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

Publiée :

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

(54) Title: MULTILAYER TUBE FOR TRANSPORTING WATER OR GAS

(54) Titre : TUBE MULTICOUCHE POUR LE TRANSPORT D'EAU OU DE GAZ.

(57) Abstract: The invention relates to a multilayer tube comprising (in the order starting from the inside to the outside of the tube) layers arranged one on top of the other: an optional layer L1 comprising at least one fluorinated polymer, preferably a PVDF; a layer L2 comprising at least one functionalized PVDF, obtained by radiation grafting of at least one unsaturated polar monomer onto a PVDF; an optional layer L3 of an adhesive binder; a layer L4 comprising at least one polyolefin optionally mixed with at least one functionalized polyolefin; an optional barrier layer L5; an optional layer L6 comprising at least polyolefin, optionally in a mixture with at least one functionalized polyolefin; characterized in that the PVDF onto which the unsaturated polar monomer is grafted is a VDF copolymer whose weight content is at least 50%, preferably at least 75% and at least one monomer copolymerisable with the VDF, having the following characteristics: a crystallization temperature T_c (measured by DSC as per the ISO Standard 11357-3) ranging from 50 to 120°C, preferably from 85 to 110°C; a constraint to the y threshold ranging from 10 to 40 MPa, preferably from 10 to 30 MPa; a viscosity ν in the molten state (measured with a capillary rheometer at 230°C at 100 s⁻¹) ranging from 100 to 1,500 Pa s, preferably from 400 to 1200 Pa s.

(57) Abrégé : L'invention est relative à un tube multicouche comprenant (dans l'ordre de l'intérieur vers l'extérieur du tube) disposées l'une contre l'autre : éventuellement une couche L1 comprenant au moins un polymère fluoré, de préférence un PVDF; une couche L2 comprenant au moins un PVDF fonctionnalisé, obtenu par le greffage par irradiation d'au moins un monomère polaire insaturé sur un PVDF; éventuellement une couche L3 d'un liant d'adhésion; une couche L4 comprenant au moins une polyoléfine éventuellement mélangée à au moins une polyoléfine fonctionnalisée; éventuellement une couche barrière L5; éventuellement une couche L6 comprenant au moins une polyoléfine, éventuellement en mélange avec au moins une polyoléfine fonctionnalisée; caractérisé en ce que le PVDF sur lequel est greffé le monomère polaire insaturé est un copolymère du VDF dont la teneur en poids est d'au moins 50%, de préférence au moins 75% et d'au moins un monomère copolymérisable avec le VDF, présentant les caractéristiques suivantes : une température de cristallisation T_c (mesurée par DSC selon la norme ISO 11357-3) allant de 50 et 120°C, de préférence de 85 à 110°C; une contrainte au seuil y allant de 10 à 40 MPa, de préférence de 10 à 30 MPa; une viscosité ν à l'état fondu (mesurée au rhéomètre capillaire à 230°C à 100 s⁻¹) allant de 100 à 1500 Pa s, de préférence de 400 à 1200 Pa s.

WO 2008/017790 A2

TUBE MULTICOUCHE POUR LE TRANSPORT D'EAU OU DE GAZ

[Domaine de l'invention]

La présente invention concerne un tube multicouche comprenant une couche
5 d'un PVDF fonctionnalisé obtenu par le greffage par irradiation d'au moins un
monomère insaturé sur un PVDF et une couche d'une polyoléfine. La
polyoléfine peut être un polyéthylène, notamment du polyéthylène haute densité
(PEHD) ou un polyéthylène réticulé (noté PEX). Le tube peut être utilisé pour le
transport de liquides, en particulier de l'eau chaude, ou de gaz. L'invention est
10 aussi relative aux utilisations de ce tube.

[Problème technique]

Les tubes en acier ou en fonte sont de plus en plus remplacés par des
équivalents en matière plastique. Les polyoléfines, notamment les
15 polyéthylènes, sont des thermoplastiques très utilisés car ils présentent de
bonnes propriétés mécaniques, ils se transforment et permettent de souder les
tubes entre eux facilement. Les polyoléfines sont largement utilisées pour la
fabrication de tubes pour le transport de l'eau ou du gaz de ville. Quand le gaz
est sous une pression élevée (> 10 bar, voire plus), il est nécessaire que la
20 polyoléfine soit résistante mécaniquement aux contraintes exercées par le gaz
sous pression.

De plus, la polyoléfine peut être soumise à un milieu chimique agressif. Par
exemple, dans le cas du transport de l'eau, celle-ci peut contenir des additifs ou
25 des produits chimiques agressifs (par exemple de l'ozone, des dérivés chlorés
utilisés pour la purification de l'eau comme l'eau de javel qui sont oxydants,
surtout à chaud). Ces additifs ou produits chimiques peuvent endommager la
polyoléfine au cours du temps, surtout lorsque l'eau transportée est à une
température élevée (c'est le cas dans les circuits de chauffage ou bien dans les
30 réseaux d'eau pour lesquels l'eau est portée à une température élevée pour
éliminer les germes, bactéries ou microorganismes). Un problème qu'entend
résoudre l'invention est donc de mettre au point un tube résistant
chimiquement.

Un autre problème qu'entend résoudre l'invention est que le tube ait des propriétés barrière. On entend par barrière le fait que le tube freine la migration vers le fluide transporté de contaminants présents dans le milieu extérieur ou bien de contaminants (tels que des antioxydants ou des résidus de polymérisation) présents dans la polyoléfine. On entend par barrière aussi le fait que le tube freine la migration de l'oxygène ou des additifs présents dans le fluide transporté vers la couche de polyoléfine.

Il est également nécessaire que le tube présente de bonnes propriétés mécaniques en particulier une bonne résistance à l'impact et que les couches adhèrent bien entre elles (pas de délamination).

La Demanderesse a mis au point un tube multicouche qui répond aux problèmes posés. Ce tube présente notamment une bonne résistance chimique vis-à-vis du fluide transporté ainsi que les propriétés barrière mentionnées plus haut.

[Art antérieur]

Le document **EP 1484346** publié le 08 décembre 2004 décrit des structures multicouches comprenant un polymère fluoré fonctionnalisé obtenu par greffage par irradiation. Les structures peuvent se présenter sous la forme de bouteilles, réservoirs, conteneurs ou tuyaux. La structure du tube multicouche selon l'invention n'apparaît pas dans ce document.

Le document **EP 1541343** publié le 08 juin 2005 décrit une structure multicouche à base d'un polymère fluoré fonctionnalisé obtenu par greffage par irradiation pour stocker ou transporter des produits chimiques. On entend dans cette demande par produit chimique des produits qui sont corrosifs ou dangereux, ou bien des produits dont on veut maintenir la pureté. La structure du tube multicouche selon l'invention n'apparaît pas dans ce document.

Le document **US 6016849** publié le 25 juillet 1996 décrit un tube plastique présentant une adhérence entre la couche interne et la couche protectrice externe entre 0,2 et 0,5 N/mm. Il n'est pas fait mention de polymère fluoré fonctionnalisé obtenu par greffage par irradiation

5

Les documents **US 2004/0206413** et **WO 2005/070671** décrivent un tube multicouche comprenant une gaine de métal. Il n'est pas fait mention de un polymère fluoré fonctionnalisé obtenu par greffage par irradiation.

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

L'invention est relative à un tube multicouche qui selon la 1^{ère} forme comprend (dans l'ordre de l'intérieur vers l'extérieur du tube) disposées l'une contre l'autre :

- 15 • éventuellement une couche L₁ comprenant au moins un polymère fluoré, de préférence un PVDF ;
- une couche L₂ comprenant au moins un PVDF fonctionnalisé, obtenu par le greffage par irradiation d'au moins un monomère polaire insaturé sur un PVDF ;
- éventuellement une couche L₃ d'un liant d'adhésion ;
- 20 • une couche L₄ comprenant au moins une polyoléfine éventuellement mélangée à au moins une polyoléfine fonctionnalisée ;
- éventuellement une couche barrière L₅ ;
- éventuellement une couche L₆ comprenant au moins une polyoléfine, éventuellement en mélange avec au moins une polyoléfine
- 25 fonctionnalisée ;

caractérisé en ce que le PVDF sur lequel est greffé le monomère polaire insaturé est un copolymère du VDF dont la teneur en poids est d'au moins 50%, de préférence au moins 75% et d'au moins un monomère copolymérisable avec

30 le VDF, présentant les caractéristiques suivantes :

- une température de cristallisation T_c (mesurée par DSC selon la norme ISO 11357-3) allant de 50 à 120°C, de préférence de 85 à 110°C ;
 - une contrainte au seuil σ_y allant de 10 à 40 MPa, de préférence de 10 à 30 MPa ;
 - une viscosité ν à l'état fondu (mesurée au rhéomètre capillaire à 230°C à 100 s⁻¹) allant de 100 à 1500 Pa s, de préférence de 400 à 1200 Pa s.
- 5
- 10 Selon une 2^{ème} forme, le tube multicouche comprend (dans l'ordre de l'intérieur vers l'extérieur du tube) disposées l'une contre l'autre :
- éventuellement une couche L'₁ comprenant au moins un polymère fluoré, de préférence un PVDF ;
 - une couche L'₂ comprenant au moins un PVDF fonctionnalisé, obtenu par le greffage par irradiation d'au moins un monomère insaturé sur un PVDF;
 - une couche barrière L'₃ comprenant un polymère barrière choisi parmi l'EVOH ou un mélange à base d'EVOH, le PGA ou le PDMK ;
 - éventuellement une couche L'₄ d'un liant d'adhésion ;
 - une couche L'₅ comprenant au moins une polyoléfine, éventuellement en mélange avec au moins une polyoléfine fonctionnalisée ;
 - éventuellement une couche barrière L'₆ ;
 - éventuellement une couche L'₇ comprenant au moins une polyoléfine, éventuellement en mélange avec au moins une polyoléfine fonctionnalisée ;
- 15
- 20
- 25

caractérisé en ce que le PVDF sur lequel est greffé le monomère polaire insaturé est un copolymère du VDF dont la teneur en poids est d'au moins 50%, de préférence au moins 75% et d'au moins un monomère copolymérisable avec le VDF, présentant les caractéristiques suivantes :

30

- une température de cristallisation T_c (mesurée par DSC selon la norme ISO 11357-3) allant de 50 à 120°C, de préférence de 85 à 110°C ;
 - une contrainte au seuil σ_y allant de 10 à 40 MPa, de préférence de 10 à 30 MPa ;
 - une viscosité ν à l'état fondu (mesurée au rhéomètre capillaire à 230°C à 100 s⁻¹) allant de 100 à 1500 Pa s, de préférence de 400 à 1200 Pa s.
- 5
- 10 L'invention est aussi relative à l'utilisation du tube multicouche pour le transport de l'eau, notamment de l'eau chaude, de produits chimiques, d'un gaz., notamment pour véhiculer l'eau chaude dans un chauffage radiant par le sol (plancher radiant) ou pour véhiculer l'eau chaude vers un élément radiant.

15 **[Description détaillée de l'invention]**

S'agissant du PVDF qui est modifié, celui-ci est un copolymère du VDF (fluorure de vinylidène, CH₂=CF₂) dont la teneur en poids est d'au moins 50%, de préférence au moins 75% et d'au moins un monomère copolymérisable avec le VDF. Le comonomère peut être par exemple le fluorure de vinyle (VF), le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le 1,2-difluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène (TFE), l'hexafluoropropène (HFP), le 3,3,3-trifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène. De préférence, pour des raisons de facilité d'extrusion, il s'agit d'un PVDF thermoplastique.

20

25 On préfère les copolymères VDF-HFP dont la teneur en poids en HFP varie de 4 à 22%, de préférence de 10 à 20% (teneur calculée avant le greffage du monomère polaire insaturé).

Le PVDF présente de plus les caractéristiques suivantes (avant de subir le greffage) :

30

- une température de cristallisation T_c (mesurée par DSC selon la norme ISO 11357-3) allant de 50 et 120°C, de préférence de 85 à 110°C ;
 - une contrainte au seuil σ_y allant de 10 à 40 MPa, de préférence de 10 à 30 MPa ;
 - une viscosité ν à l'état fondu (mesurée au rhéomètre capillaire à 230°C à 100 s⁻¹) allant de 100 à 1500 Pa s, de préférence de 400 à 1200 Pa s.
- 5
- 10 Il présente aussi avant greffage un module d'Young en traction (ASTM D-638) qui va de préférence de 200 à 1000 MPa, de préférence de 200 à 600 MPa.

Par rapport au grade KYNARFLEX[®] 2801 qui est décrit dans **EP 1508927**, le PVDF qui est modifié présente au départ une viscosité ν inférieure, ce qui signifie qu'après la modification, la viscosité du PVDF fonctionnalisé est aussi inférieure au KYNARFLEX[®] 2801 modifié. Ceci facilite la mise en œuvre du PVDF fonctionnalisé que ce soit à l'état fondu ou bien en solution dans un solvant.

15

- 20 Le PVDF fonctionnalisé ou le mélange présentent par rapport aux PVDF fonctionnalisés de l'art antérieur, les avantages suivants :
- une plus forte adhésion de la couche comprenant le PVDF fonctionnalisé avec les couches qui lui sont en contact ;
 - une plus grande facilité de mise en œuvre que ce soit à l'état fondu ou en solution dans un solvant ;
 - il permet également une plus grande vitesse de coextrusion.
- 25

Les grades KYNARFLEX[®] 2500 et 2750 commercialisés par ARKEMA sont des exemples de PVDF adaptés :

30 caractéristiques du KYNARFLEX[®] 2500

copolymère VDF-HFP ayant 19% d'HFP

T_c : 87,4°C

-7-

 σ_y : 15 MPa ν : 1000 Pa.s

module d'Young traction: 220 MPa.

5 caractéristiques du KYNARFLEX® 2750

copolymère VDF-HFP ayant 16% d'HFP

 T_c : 103°C σ_y : 18 MPa ν : 900 Pa.s

10 module d'Young traction: 360 MPa

S'agissant du PVDF fonctionnalisé, celui-ci est obtenu par le greffage sous irradiation d'au moins un monomère polaire insaturé sur le PVDF défini ci-dessus. On parlera par la suite de PVDF fonctionnalisé.

15

Le procédé comprend les étapes suivantes :

a). le PVDF est au préalable mélangé au monomère polaire 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 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**. La proportion de PVDF est comprise, en poids, de 80 à 99,9%, de préférence de 20 à 99% pour respectivement 0,1 à 20%, de préférence 1 à 10% de monomère polaire insaturé.

b). puis, le mélange est irradié (irradiation β ou γ) 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. Le mélange peut par exemple être conditionné en sacs de polyéthylène, l'air est chassé puis les sacs sont fermés. Avantagusement la dose est comprise entre 2 et 6 Mrad et de

préférence entre 3 et 5 Mrad. L'irradiation grâce à une bombe au cobalt 60 est particulièrement préférée.

5 La teneur en monomère polaire insaturé qui est greffé est comprise, en poids, entre 0,1 à 5% (c'est-à-dire que le monomère polaire insaturé greffé correspond à 0,1 à 5 parts pour 99,9 à 95 parts de PVDF), avantageusement de 0,5 à 5%, de préférence de 0,9 à 5%. Cette teneur dépend de la teneur initiale du monomère polaire insaturé dans le mélange à irradier. Elle dépend aussi de l'efficacité du greffage, donc de la durée et de l'énergie de l'irradiation.

10

c). le monomère polaire insaturé qui n'a pas été greffé ainsi que les résidus libérés par le greffage notamment le HF peuvent ensuite être éventuellement éliminés. Cette dernière étape peut être rendue nécessaire si le monomère polaire insaturé non-greffé est susceptible de nuire à l'adhésion ou bien pour
15 des problèmes de toxicologie. 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 PVDF fonctionnalisé dans un solvant adéquat tel que par exemple la N-méthyl pyrrolidone, puis de le précipiter dans
20 un non-solvant, par exemple dans l'eau ou bien dans un alcool, ou bien de laver le PVDF fonctionnalisé à l'aide d'un solvant inerte vis-à-vis du polymère fluoré et des fonctions greffées. Par exemple, quand on greffe de l'anhydride maléique, on peut laver avec du chlorobenzène.

25 C'est là l'un des avantages de ce procédé de greffage par irradiation que de pouvoir obtenir des teneurs en monomère polaire insaturé greffé plus 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
30 parts du PVDF), voire même supérieure à 1,5%, ce qui n'est pas possible avec un procédé de 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 à irradier n'est pas à l'état fondu comme pour un procédé de greffage classique en extrudeuse. Une différence essentielle est que 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 extrudeuse à l'état fondu. Le monomère polaire insaturé ne se répartit donc pas identiquement sur les chaînes du PVDF dans le cas du greffage par irradiation et dans le cas du greffage en extrudeuse. Le PVDF fonctionnalisé présente donc une répartition différente du monomère polaire insaturé sur les chaînes de PVDF par rapport à un produit qui serait obtenu par un greffage en extrudeuse.

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 à irradier est donc possible pour éliminer l'oxygène. Le PVDF fonctionnalisé présente la très bonne résistance chimique et à l'oxydation, ainsi que la bonne tenue thermomécanique, du copolymère avant sa modification.

Le PVDF fonctionnalisé peut être utilisé seul ou bien en mélange avec un autre PVDF, qui peut être un PVDF homo- ou copolymère. De préférence, on choisit cet autre PVDF de façon à ce que les deux polymères fluorés soient compatibles et que le mélange ne présente qu'un seul pic de fusion par DSC. De préférence, l'autre PVDF est un copolymère du VDF et d'au moins un monomère copolymérisable avec le VDF ayant une teneur en poids en VDF d'au moins 50%, de préférence d'au moins 75% et qui présente les mêmes caractéristiques thermiques et mécaniques spécifiées plus haut pour le PVDF qui est modifié. Le mélange comprend en poids de 1 à 99%, de préférence de 50 à 99% du PVDF fonctionnalisé pour respectivement de 99 à 1%, de préférence de 1 à 50% d'un autre PVDF. Le mélange peut être préparé en milieu fondu à l'aide d'un outil de mélanges adapté aux thermoplastiques, par exemple à l'aide d'une extrudeuse.

S'agissant du monomère polaire 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,
- 5 - anhydride d'acide carboxylique,
- époxyde,
- ester d'acide carboxylique,
- silyle,
- alcoxysilane,
- 10 - amide carboxylique,
- hydroxy,
- isocyanate.

Des mélanges de plusieurs monomères sont également envisageables.

- 15 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 maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide undécylénique, l'acide
- 20 allylsuccinique, l'acide cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, l'acide 4—méthylcyclohex-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, l'undécylénate de zinc, de calcium ou de sodium, l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride citraconique, l'anhydride dichloromaléique,
- 25 l'anhydride difluoromaléique, l'anhydride crotonique, l'acrylate ou le méthacrylate de glycidile, l'allyl glycidyl éther, les vinyles silanes tel que le vinyl triméthoxysilane, le vinyl triéthoxysilane, le vinyl triacétoxysilane, le γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane.
- 30 D'autres exemples de monomères comprennent des esters alkyls le groupe alkyle étant en C₁-C₈ 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 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
5 ; des dérivés amides des acides carboxyliques insaturés tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, le monoamide maléique, le diamide maléique, le N-monoéthylamide maléique, le N,N-diéthylamide maléique, le N-monobutylamide maléique, le N,N-dibutylamide maléique, le monoamide furamique, le diamide furamique, le N-monoéthylamide fumarique, le N,N-diéthylamide fumarique, le
10 N-monobutylamide fumarique et le N,N-dibutylamide furamique ; des dérivés imides des acides carboxyliques 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
15 undécylénate de zinc, calcium ou sodium.

On exclut les monomères 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 maléique tout comme les
20 undécylénates de zinc, calcium et sodium sont préférés car ils ont peu tendance à homopolymériser ni même à donner lieu à une réticulation.

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

- 25 - il est solide et peut être facilement introduit avec les granulés de polymère fluoré avant le mélange à l'état fondu,
- étant solide, il est aussi plus facilement manipulable (il est notamment peu volatil),
- il permet d'obtenir de bonnes propriétés d'adhésion,
- 30 - il est particulièrement réactif vis-à-vis de nombreuses fonctions chimiques,

- 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.

5 Dans le mélange à irradier, la proportion de PVDF est comprise, en poids, entre 80 à 99,9% pour respectivement 0,1 à 20% de monomère insaturé. De préférence la proportion de PVDF est de 90 à 99% pour respectivement 1 à 10% de monomère polaire insaturé.

10 **S'agissant du polymère fluoré**, on désigne ainsi tout polymère ayant dans sa chaîne au moins un monomère choisi parmi les composés contenant un groupe vinyle capable de s'ouvrir pour se polymériser et qui contient, directement attaché à ce groupe vinyle, au moins un atome de fluor, un groupe fluoroalkyle ou un groupe fluoroalkoxy.

15

A titre d'exemple de monomère, on peut citer le fluorure de vinyle; le fluorure de vinylidène (VDF, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$); le trifluoroéthylène (VF_3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl-1,3-dioxole) (PDD); le produit de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ dans laquelle X est SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN ou $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$; le produit de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$; le produit de formule $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 or 5; le produit de formule $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle R_1 est l'hydrogène où $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ et z vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule $\text{R}_3\text{OCF}=\text{CH}_2$ dans laquelle R_3 est $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ et z est 1, 2, 3 or 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); le 3,3,3-trifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3 -trifluoro-1-propène.

30

Le polymère fluoré peut être un homopolymère ou un copolymère, il peut aussi comprendre des monomères non fluorés tels que l'éthylène ou le propylène.

A titre d'exemple, le polymère fluoré est choisi parmi :

- les homo- et copolymères du fluorure de vinylidène (VDF, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$) contenant au moins 50% en poids de VDF. Le comonomère du VDF peut être choisi parmi le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF_3) et le tétrafluoroéthylène (TFE) ;
- les copolymères du TFE et de l'éthylène (ETFE) ;
- les homo- et copolymères du trifluoroéthylène (VF_3) ;
- les copolymères du type EFEP associant le VDF et le TFE (notamment les EFEP de la société DAIKIN) ;
- les copolymères, et notamment terpolymères, associant les restes des motifs chlorotrifluoroéthylène (CTFE), tétrafluoroéthylène (TFE), hexafluoropropylène (HFP) et/ou éthylène et éventuellement des motifs VDF et/ou VF_3 .

15

Avantageusement, le polymère fluoré est un PVDF homo- ou copolymère. Ce polymère fluoré présente en effet une bonne résistance chimique, notamment aux UV et aux produits chimiques, et il se transforme facilement (plus facilement que le PTFE ou les copolymères de type ETFE). De préférence le PVDF contient, en poids, au moins 50% de VDF, plus préférentiellement au moins 75% et mieux encore au moins 85%. Le comonomère est avantageusement l'HFP.

20

Avantageusement, le PVDF a une viscosité allant de 100 Pa.s à 4000 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s^{-1} 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 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^{-1} à l'aide d'un rhéomètre capillaire.

25

30

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.

5

Le polyéthylène peut être notamment le polyéthylène haute densité (PEHD), basse densité (PEBD), 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
10 par le procédé haute-pression. Le polypropylène est un polypropylène iso- ou syndiotactique.

Il peut s'agir aussi d'un polyéthylène réticulé (noté PEX). Le polyéthylène réticulé peut être par exemple un polyéthylène comprenant des groupements
15 silanes hydrolysables (comme décrit dans les demandes **WO 01/53367** ou **US 20040127641 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
20 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
25 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
30 différentes comme enseigné dans le document **WO 00/60001**. Le polyéthylène bimodal permet par exemple d'obtenir un compromis très intéressant de

résistance aux chocs et au « stress-cracking » ainsi qu'une bonne rigidité et une bonne tenue à la pression.

Pour les tubes devant résister à la pression, notamment les tubes de transport
5 de gaz sous pression ou de transport d'eau, on pourra utiliser avantageusement un polyéthylène qui présente une bonne résistance à la propagation lente de fissure (SCG) et à la propagation rapide de fissure (RCP). Le grade HDPE XS
10 B commercialisé par TOTAL PETROCHEMICALS présente une bonne résistance à la fissure (lente ou rapide). Il s'agit d'un PEHD contenant de l'hexène comme comonomère, ayant une densité de 0,959 g/cm³ (ISO 1183), un MI-5 de 0,3 dg/min (ISO 1133), un HLMI de 8 dg/min (ISO 1133), une résistance hydrostatique longue durée de 11,2 MPa selon **ISO/DIS 9080**, une résistance à la propagation lente de fissures sur tuyaux entaillés supérieure à 1000 heures selon **ISO/DIS 13479**.

15

S'agissant de la polyoléfine fonctionnalisée, on désigne par ce terme un copolymère de l'éthylène et/ou du propylène et d'au moins un monomère insaturé de la liste précédente.

20 Le monomère insaturé est de préférence choisi parmi :

- les (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₈, notamment le (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,
25 notamment l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, 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
30 glycidyle, ainsi que les esters et éthers de glycidyle alicycliques ;
- les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés, notamment l'acétate de vinyle ou le propionate de vinyle.

La polyoléfine fonctionnalisée peut être obtenue par copolymérisation de l'éthylène et d'au moins un monomère polaire insaturé choisi dans la liste précédente. La polyoléfine fonctionnalisée peut être un copolymère de l'éthylène
5 et d'un monomère polaire ou bien un terpolymère de l'éthylène et de deux monomères polaires insaturés. La copolymérisation s'opère à des pressions élevées supérieures à 1000 bar selon le procédé dit haute-pression. La polyoléfine fonctionnelle obtenue par copolymérisation comprend en poids de
10 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 monomère polaire de la liste précédente.

A titre d'exemple, la polyoléfine fonctionnalisée peut être un copolymère de
15 l'éthylène et d'un époxyde insaturé, de préférence du (méth)acrylate de glycidyle, et éventuellement d'un (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₈ ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé. La teneur en poids 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
20 préférentiellement entre 1 et 20%. Il pourra s'agir par exemple des polyoléfines fonctionnalisées commercialisées par la société ARKEMA sous les références LOTADER[®] AX8840 (8%poids de méthacrylate de glycidyle, 92%poids d'éthylène, indice de fluidité 5 selon ASTM D1238), LOTADER[®] AX8900 (8%poids de méthacrylate de glycidyle, 25%poids d'acrylate de méthyle,
25 67%poids d'éthylène, indice de fluidité 6 selon ASTM D1238), LOTADER[®] AX8950 (9%poids de méthacrylate de glycidyle, 15%poids d'acrylate de méthyle, 76%poids d'éthylène, indice de fluidité 85 selon ASTM D1238).

La polyoléfine fonctionnalisée peut aussi être un copolymère de l'éthylène et d'un
30 anhydride d'acide carboxylique insaturé, de préférence l'anhydride maléique, et éventuellement d'un (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₈ ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé. La teneur en poids en anhydride d'acide

carboxylique, notamment en anhydride maléique, 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

5 références LOTADER[®] 2210 (2,6%poids d'anhydride maléique, 6%poids d'acrylate de butyle et 91,4%poids d'éthylène, indice de fluidité 3 selon ASTM D1238), LOTADER[®] 3340 (3%poids d'anhydride maléique, 16%poids d'acrylate de butyle et 81%poids d'éthylène, indice de fluidité 5 selon ASTM D1238), LOTADER[®] 4720 (0,3%poids d'anhydride maléique, 30%poids d'acrylate

10 d'éthyle et 69,7%poids d'éthylène, indice de fluidité 7 selon ASTM D1238), LOTADER[®] 7500 (2,8%poids d'anhydride maléique, 20%poids d'acrylate de butyle et 77,2%poids d'éthylène, indice de fluidité 70 selon ASTM D1238), OREVAC 9309, OREVAC 9314, OREVAC 9307Y, OREVAC 9318, OREVAC 9304 ou OREVAC 9305.

15

On désigne aussi par polyoléfine fonctionnée une polyoléfine sur laquelle est greffé par voie radicalaire un monomère polaire insaturé de 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-

20 butyl-hydroperoxyde, le cumène-hydroperoxyde, le di-iso-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

25 polyoléfine est 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 polyéthylène

30 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 peut s'agir aussi d'un copolymère de l'éthylène et du propylène de type EPR, ou un terpolymère de l'éthylène, d'un propylène et d'un diène de type EPDM. Il pourra s'agir par exemple des polyoléfines
5 fonctionnalisées commercialisées par la société ARKEMA sous les références OREVAC® 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
10 un copolymère de l'éthylène et d'au moins un monomère polaire insaturé choisi parmi :

- les (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₈, notamment le (méth)acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, de 2-éthylhexyle, d'isobutyle, de cyclohexyle ;
- 15 - les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés, 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
20 18630.

20

On décrit maintenant le tube multicouche sous ses deux formes

Sous une 1^{ère} forme, le tube multicouche comprend (dans l'ordre de l'intérieur vers l'extérieur du tube) disposées l'une contre l'autre :

- 25 • éventuellement une couche L₁ comprenant au moins un polymère fluoré, de préférence un PVDF ;
- une couche L₂ comprenant au moins un PVDF fonctionnalisé ou le mélange selon l'invention ;
- éventuellement une couche L₃ d'un liant d'adhésion ;
- une couche L₄ comprenant au moins une polyoléfine éventuellement
30 mélangée à au moins une polyoléfine fonctionnalisée ;
- éventuellement une couche barrière L₅ ;

- éventuellement une couche L₆ comprenant au moins une polyoléfine, éventuellement en mélange avec au moins une polyoléfine fonctionnalisée.
- 5 Sous une 2^{ème} forme, le tube multicouche comprend (dans l'ordre de l'intérieur vers l'extérieur du tube) disposées l'une contre l'autre :
- éventuellement une couche L'₁ comprenant au moins un polymère fluoré, de préférence un PVDF ;
 - une couche L'₂ comprenant au moins un PVDF fonctionnalisé ou le
- 10 mélange de l'invention ;
- une couche barrière L'₃ comprenant un polymère barrière choisi parmi l'EVOH ou un mélange à base d'EVOH, le PGA ou le PDMK ;
 - éventuellement une couche L'₄ d'un liant d'adhésion ;
 - une couche L'₅ comprenant au moins une polyoléfine, éventuellement
- 15 en mélange avec au moins une polyoléfine fonctionnalisée ;
- éventuellement une couche barrière L'₆ ;
 - éventuellement une couche L'₇ comprenant au moins une polyoléfine, éventuellement en mélange avec au moins une polyoléfine fonctionnalisée.

20

La couche interne qui est en contact avec le fluide est soit la couche L₁ ou L'₁, soit la couche L₂ ou L'₂. Toutes les couches du tube sont de préférence concentriques. Le tube est de préférence cylindrique. Les couches adhèrent entre elles dans leur zone de contact respectives (c'est-à-dire que deux

25 couches successives sont directement accolées l'une à l'autre). Les couches présentent de préférence chacune une épaisseur comprise entre 0,001 et 10000 mm, avantageusement entre 0,01 et 100 mm, de préférence entre 0,05 et 50 mm.

30 **avantages du tube multicouche**

Le tube multicouche :

- présente une résistance chimique vis-à-vis du fluide transporté (via les couches L_1/L'_1 et/ou L_2/L'_2);
 - freine la migration des contaminants du milieu extérieur vers le fluide transporté ;
- 5
- freine la migration des contaminants (antioxydants, additifs, résidus de catalyse ou autres résidus,...) présents dans les polymères thermoplastiques ;
 - freine la migration de l'oxygène ou des additifs présents dans le fluide transporté vers les couches des polymères thermoplastiques.

10

La couche L_1 ou L'_1 éventuelle

Cette couche comprend au moins un polymère fluoré (non modifié par greffage par irradiation). De préférence, le polymère fluoré est un PVDF homo- ou copolymère ou bien un copolymère à base de VDF et de TFE du type EFEP.

15

La couche L_2 ou L'_2

Cette couche comprend au moins un PVDF fonctionnalisé ou bien le mélange selon l'invention. Elle a une fonction barrière et une fonction de protection chimique et mécanique des autres couches. De plus, lorsque le tube comprend

20 une couche L_1 ou L'_1 , elle a aussi une fonction de liant d'adhésion entre L_1 et L_3 ou entre L'_1 et L'_3 .

La couche L_3 éventuelle

La couche L_3 éventuelle est disposée entre L_2 et L_4 et a pour fonction de

25 promouvoir l'adhésion entre ces deux couches. Le liant d'adhésion comprend au moins un polymère qui améliore l'adhésion entre ces couches.

Ce polymère peut être avantageusement une polyoléfine fonctionnalisée éventuellement mélangée avec une polyoléfine avec laquelle elle est

30 compatible. Dans le cas où on utilise un mélange, celui-ci comprend en poids de 1 à 99%, avantageusement de 10 à 90%, de préférence de 50 à 90%, d'au moins une polyoléfine fonctionnalisée pour respectivement de 99 à 1%,

avantageusement de 90 à 10%, de préférence de 10 à 50%, d'au moins une polyoléfine.

L'adhésion est considérablement renforcée si le monomère polaire insaturé qui
5 est greffé sur le PVDF possède une ou plusieurs fonction(s) chimique(s)
susceptible(s) de réagir avec les fonctions chimiques de la polyoléfine
fonctionalisée. Par exemple, si l'on a greffé sur le PVDF un monomère qui
comprend une fonction anhydride d'acide, la polyoléfine fonctionalisée pourra
comprendre des fonctions époxyde ou bien hydroxy. Il s'agit par exemple d'un
10 copolymère de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, de préférence du
(méth)acrylate de glycidyle, et éventuellement d'un (méth)acrylate d'alkyle en
C₁-C₈ ou d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé. De la même façon, si
l'on a greffé sur le PVDF un monomère polaire insaturé qui comprend une
fonction époxyde ou hydroxy, la polyoléfine fonctionalisée pourra comprendre
15 des fonctions anhydride d'acide. Il s'agit par exemple d'un copolymère de
l'éthylène, d'un anhydride d'acide insaturé, de préférence l'anhydride maléique,
et éventuellement d'un (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₈.

La couche L₃

20 La couche barrière L₃ comprend un polymère barrière qui est choisi parmi
l'EVOH ou un mélange à base d'EVOH, le poly(acide glycolique) (PGA) ou le
polydiméthylcétène (PDMK).

De préférence, on greffe un monomère polaire insaturé sur le PVDF qui
25 possède une ou plusieurs fonction(s) chimique(s) susceptible(s) de réagir avec
les fonctions du polymère barrière. Par exemple, dans le cas de l'EVOH, une
très bonne adhésion est obtenue si l'on greffe un anhydride d'acide insaturé sur
le PVDF, de préférence l'anhydride maléique.

30 L'EVOH est aussi appelé copolymère éthylène-acétate de vinyle saponifié. Il
s'agit d'un copolymère ayant une teneur en éthylène de 20 à 70% en moles, de
préférence de 25 à 70% en moles, le degré de saponification de son composant

- acétate de vinyle n'étant pas inférieur à 95% en moles. L'EVOH constitue une bonne barrière à l'oxygène et aux hydrocarbures. Avantageusement, l'EVOH a un indice de fluidité à l'état fondu entre 0,5 et 100 g/10 min (230°C, 2,26 kg), de préférence entre 5 et 30. Il est entendu que l'EVOH peut contenir de faibles proportions d'autres ingrédients comonomères, y compris des alpha-oléfines comme le propylène, l'isobutène, l'alpha-octène, des acides carboxyliques insaturés ou leurs sels, des esters alkyliques partiels, des esters alkyliques complets,...
- 5
- 10 Pour les mélanges à base d'EVOH, l'EVOH forme la matrice c'est-à-dire la phase continue et représente au moins 40% en poids du mélange et de préférence au moins 50%. L'autre ingrédient du mélange est choisi parmi les polyoléfines, les polyamides et les modifiants chocs. Le modifiant choc peut être choisi parmi :
- 15 a) les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle fonctionnalisés ;
b) les élastomères, de préférence les EPR, EPDM et NBR, ces élastomères pouvant être fonctionnalisés ;
c) les copolymères à blocs S-B-S, linéaires ou en étoile, éventuellement hydrogénés (ils sont alors désignés par S-EB-S), ces copolymères
- 20 pouvant être fonctionnalisés ;

- Le polydiméthylcétène (PDMK) peut être obtenu par la pyrolyse de l'anhydride isobutyrique tel qu'elle est envisagée dans la demande **FR 2851562** qui est incorporée ici par référence. Un procédé pour aboutir au polydiméthylcétène est
- 25 le suivant : a) on préchauffe à pression atmosphérique entre 300 et 340°C un mélange comprenant 1 à 50 % en volume d'anhydride isobutyrique pour respectivement 99 à 50 % d'un gaz inerte, b) puis ce mélange est porté à une température comprise entre 400 et 550°C pendant un temps compris entre 0,05 et 10 s pour obtenir un mélange de diméthylcétène, de gaz inerte, d'acide
- 30 isobutyrique et d'anhydride isobutyrique n'ayant pas réagi, c) le courant précédent est refroidi pour séparer le diméthylcétène et le gaz inerte de l'alcool isobutyrique et de l'anhydride isobutyrique, d) le diméthylcétène est absorbé

dans un solvant de type hydrocarbure saturé ou insaturé, aliphatique ou alicyclique et substitué ou non substitué, puis on amorce la polymérisation du diméthylcétène à l'aide d'un système de catalyse cationique soluble dans ce solvant et comprenant un amorceur, un catalyseur et un co-catalyseur, e) à la

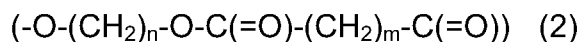
5 fin de la polymérisation, on élimine le diméthylcétène qui n'a pas réagi et on sépare le PDMK du solvant et des restes du système de catalyse. Le catalyseur peut être par exemple AlBr_3 , l'amorceur est par exemple le chlorure de tertiobutyle et l'o-chloranyl est par exemple le co-catalyseur.

10 Le PGA est un polymère renfermant en poids au moins 60%, avantageusement 70%, de préférence 80% des motifs (1) suivants :

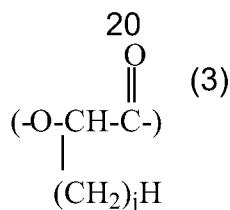


Ce polymère peut être fabriqué en chauffant à une température comprise entre

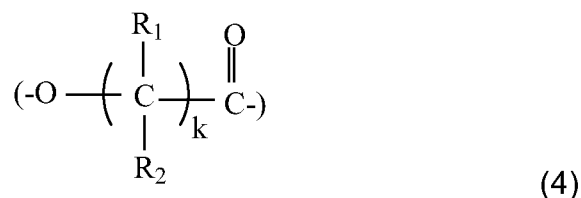
15 120 et 250°C le 1,4-dioxane-2,5-dione en présence d'un catalyseur tel qu'un sel d'étain, comme par exemple SnCl_4 . La polymérisation se fait en masse ou dans un solvant. Le PGA peut renfermer les autres motifs (2) à (6) suivants :



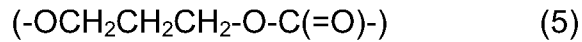
avec n entier compris de 1 à 10 et m entier compris entre 0 et 10 ;



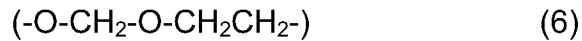
25 avec j entier compris entre 1 et 10 ;



où k est un entier compris entre 2 et 10 et R_1 et R_2 désignent chacun indépendamment l'un de l'autre H ou un groupe alkyle en C_1-C_{10} ;



ou



5

Le PGA est décrit dans le brevet européen **EP 925915 B1**.

La couche L₄

10 La couche L₄ comprend au moins une polyoléfine éventuellement en mélange avec au moins une polyoléfine fonctionnalisée compatible. Dans le cas du mélange, celui-ci comprend en poids de 1 à 99%, avantageusement de 10 à 90%, de préférence de 10 à 50%, de polyoléfine fonctionnalisée pour respectivement de 99 à 1%, avantageusement de 90 à 10%, de préférence de 50 à 90%, de polyoléfine.

15

Dans le cas où L₃ n'est pas présente, l'adhésion entre L₂ et L₄ est améliorée si on utilise pour L₄ un mélange tel que la polyoléfine fonctionnalisée comprenne des fonctions chimiques susceptibles de réagir avec la ou les fonctions du monomère polaire insaturé greffé sur le PVDF.

20

La couche L'₄ éventuelle

La couche L'₄ éventuelle est disposée entre L'₃ et L'₅ et a pour fonction de promouvoir l'adhésion entre ces deux couches. Le liant d'adhésion comprend au moins un polymère qui améliore l'adhésion entre les couches.

25

Ce polymère peut être avantageusement une polyoléfine fonctionnalisée éventuellement mélangée avec une polyoléfine avec laquelle elle est compatible. Dans le cas où on utilise un mélange, celui-ci comprend en poids de 1 à 99%, avantageusement de 10 à 90%, de préférence de 50 à 90%, d'au
30 moins une polyoléfine fonctionnalisée pour respectivement de 99 à 1%, avantageusement de 90 à 10%, de préférence de 10 à 50%, d'au moins une polyoléfine.

La couche barrière L₅ ou L'₆ éventuelle

La fonction de la couche barrière L₅ et L'₆ est d'empêcher la diffusion de composés chimiques de l'extérieur du tube vers l'intérieur ou l'inverse. Par exemple, elle permet d'éviter la contamination du fluide par des contaminants. L'oxygène et les produits chimiques comme les hydrocarbures par exemple sont des contaminants. Dans le cas plus spécifique des gaz, l'humidité peut être considéré comme un contaminant.

5 La couche barrière peut comprendre un polymère barrière comme par exemple :

- le PDMK ;
- l'EVOH ou un mélange à base d'EVOH ;
- le PGA.

15

La couche barrière est de préférence une gaine de métal. Outre sa fonction barrière, la gaine de métal a aussi pour fonction de renforcer la tenue mécanique du tube. Un autre intérêt d'utiliser une gaine de métal est de pouvoir couder ou déformer le tube sans que celui-ci ne reprenne sa position initiale sous l'effet des contraintes mécaniques engendrées par les couches de polymères thermoplastiques. Le métal peut être de l'acier, du cuivre ou de l'aluminium ou un alliage de l'aluminium. Il s'agit de préférence de l'aluminium ou d'un alliage de l'aluminium pour des raisons de tenue à la corrosion et de souplesse. On fabrique la gaine de métal selon l'un des procédés connu de l'homme du métier. On pourra se référer notamment aux documents suivants qui décrivent des procédés permettant de réaliser des tubes composites plastique/métal : **US 6822205**, **EP 0581208 A1**, **EP 0639411 B1**, **EP 0823867 B1**, **EP 0920972 A1**. De préférence, on utilise le procédé consistant à :

20

25

30

- conformer autour des couches de polymères thermoplastiques déjà coextrudées (c'est-à-dire L₁-L₄ ou L'₁-L'₅) une bande de métal présentant des bords longitudinaux coudés vers un côté commun et

placés en appui les uns sur les autres en s'étendant sensiblement parallèlement à l'axe longitudinal du tube en plastique,

- puis les bords longitudinaux sont soudés ensemble. Ils forment donc un joint de soudure longitudinal.

5

Après avoir soudé les bords longitudinaux de la bande de métal, on obtient donc une gaine métallique tubulaire.

Pour améliorer l'adhésion de la couche barrière L_5 , on peut disposer une
10 couche de liant d'adhésion entre L_5 et L_4 et/ou entre L_5 et l'éventuelle L_6 . De
même pour la couche barrière L'_6 , on peut disposer une couche de liant
d'adhésion entre L'_6 et L'_5 et/ou entre L'_6 et l'éventuelle L'_7 . Le liant d'adhésion
est par exemple une polyoléfine fonctionnalisée qui comprend des fonctions
15 acide ou anhydride d'acide, par exemple de l'acide (méth)acrylique ou de
l'anhydride maléique. Il peut s'agir par exemple d'un polyéthylène ou d'un
polypropylène sur lequel est greffé de l'acide (méth)acrylique ou de l'anhydride
maléique. On peut citer à titre d'exemple les polyoléfines fonctionnalisées
commercialisées par la société ARKEMA sous les références OREVAC 18302,
18334, 18350, 18360, 18365, 18370, 18380, 18707, 18729, 18732, 18750,
20 18760, PP-C, CA100 ou par la société UNIROYAL CHEMICAL sous la
référence POLYBOND® 1002 ou 1009 (polyéthylène sur lequel est greffé de
l'acide acrylique).

La couche L_6 ou L'_7 éventuelle

25 Le tube peut éventuellement comprendre une couche L_6 ou L'_7 comprenant au
moins une polyoléfine. Les polyoléfines de L_4 et L_6 ou de L'_5 et L'_7 peuvent être
identiques ou différentes. L_6 ou L'_7 ont pour fonction de protéger
mécaniquement le tube (par ex. contre les chocs portés sur le tube lorsqu'il est
installé) et aussi de renforcer mécaniquement le tube tout entier, ce qui peut
30 permettre de réduire les épaisseurs des autres couches.

Grâce à ses bonnes propriétés thermomécaniques, le PEX est utilisé avantageusement pour L₄ et/ou pour L₆ ou bien pour L'₅ et/ou pour L'₇.

5 Chacune des couches du tube multicouche, notamment la ou les couches de polyoléfine, peut contenir des additifs habituellement utilisés en mélange avec des thermoplastiques, par exemple des antioxydants, des agents lubrifiants, des colorants, des agents ignifugeants, des charges minérales ou organiques, des agents antistatiques comme par exemple du noir de carbone ou des nanotubes de carbone. Le tube peut aussi comprendre d'autres couches,
10 comme par exemple une couche extérieure isolante.

exemple de tube sous la 1^{ère} forme préférée (best mode) :

Le tube comprend disposées l'une contre l'autre dans l'ordre indiqué (de l'intérieur vers l'extérieur du tube):

- 15 • une couche L₁ comprenant au moins un PVDF homo- ou copolymère ;
- une couche L₂ comprenant un PVDF fonctionnalisé ou le mélange selon l'invention, le monomère polaire insaturé qui est greffé sur le PVDF étant un anhydride d'acide carboxylique, de préférence
20 l'anhydride maléique ;
- une couche L₃ comprenant au moins une polyoléfine fonctionnalisée possédant des fonctions capables de réagir avec l'anhydride d'acide carboxylique, éventuellement mélangée avec une polyoléfine. Avantageusement, il s'agit d'une polyoléfine fonctionnalisée possédant
25 des fonctions époxyde ou hydroxy. Par exemple, il peut s'agir d'un copolymère de l'éthylène, d'un époxyde insaturé, de préférence le méthacrylate de glycidyle, et éventuellement d'un (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₈.
- une couche L₄ comprenant au moins un polyéthylène, de préférence
30 de type PEX ;
- une couche barrière L₅ sous forme d'une gaine de métal, de préférence en aluminium ;

- une couche L₆ comprenant au moins un polyéthylène, de préférence de type PEX.

De préférence, une couche de liant d'adhésion est disposée entre L₅ et L₄ et/ou
5 entre L₅ et L₆. De préférence, le liant d'adhésion est une polyoléfine fonctionnalisée qui comprend des fonctions acide ou anhydride d'acide, par exemple de l'acide (méth)acrylique ou de l'anhydride maléique. Il peut s'agir par exemple d'un polyéthylène ou d'un polypropylène sur lequel est greffé de l'acide (méth)acrylique ou de l'anhydride maléique.

10

exemple de tube sous la 2^{ème} forme préférée (best mode) :

Le tube comprend disposées l'une contre l'autre dans l'ordre indiqué (de l'intérieur vers l'extérieur du tube):

- une couche L'₁ comprenant au moins un PVDF homo- ou
15 copolymère ;
- une couche L₂ comprenant un PVDF fonctionnalisé ou le mélange selon l'invention, le monomère polaire insaturé qui est greffé sur le PVDF étant un anhydride d'acide carboxylique, de préférence l'anhydride maléique ;
- 20 • une couche barrière L'₃ comprenant un EVOH ou un mélange à base d'EVOH ;
- une couche L'₄ de liant d'adhésion ;
- une couche L'₅ comprenant au moins un polyéthylène, de préférence de type PEX ;
- 25 • une couche barrière L'₆ sous forme d'une gaine de métal, de préférence en aluminium ;
- une couche L'₇ comprenant au moins un polyéthylène, de préférence de type PEX.

30 De préférence, une couche de liant d'adhésion est disposée entre L'₆ et L'₅ et/ou entre L'₆ et L'₇. De préférence, le liant d'adhésion est une polyoléfine fonctionnalisée qui comprend des fonctions acide ou anhydride d'acide, par

exemple de l'acide (méth)acrylique ou de l'anhydride maléique. Il peut s'agir par exemple d'un polyéthylène ou d'un polypropylène sur lequel est greffé de l'acide (méth)acrylique ou de l'anhydride maléique.

5 **Obtention des tubes**

Le tube peut être fabriqué par la technique de coextrusion. Cette technique s'appuie sur l'utilisation d'autant d'extrudeuses qu'il y a de couches à extruder.

Lorsque la polyoléfine est un PEX de type B (réticulation par groupements silanes), on commence par extruder la polyoléfine non réticulée. La réticulation est réalisée en plongeant les tubes extrudés dans des piscines d'eau chaude pour amorcer la réticulation. Avec un PEX de type A (réticulation à l'aide d'un amorceur radicalaire), la réticulation est réalisée à l'aide d'un amorceur radicalaire qui s'active thermiquement lors de l'extrusion. Avec un PEX de type C, on commence par extruder toutes les couches, puis on irradie le tube tout entier pour amorcer la réticulation du polyéthylène. L'irradiation se fait à l'aide d'un faisceau d'électrons à dose de 3 à 35 Mrad.

Utilisation du tube

20 Le tube multicouche peut être utilisé pour le transport de différents fluides.

Le tube est approprié pour le transport de l'eau, notamment de l'eau chaude, en particulier le transport d'eau chaude en réseau. Le tube peut être utilisé pour le transport d'eau chaude de chauffage (température supérieure à 60°C, voire 25 90°C). Un exemple d'application intéressante est celle du chauffage radiant par le sol (plancher radiant) dans lequel le tube utilisé pour véhiculer l'eau chaude est disposé sous le sol ou le plancher. L'eau est chauffée par une chaudière et véhiculée à travers le tube. Un autre exemple est celui dans lequel le tube sert à véhiculer l'eau chaude vers un radiateur. Le tube peut donc être utilisé pour 30 les systèmes de chauffage d'eau par rayonnement. L'invention est aussi relative à un système de chauffage en réseau comprenant le tube de l'invention.

La résistance chimique du tube est adaptée à une eau contenant des additifs chimiques (généralement en faibles quantités, inférieures à 1%) qui peuvent altérer les polyoléfines, notamment le polyéthylène, surtout à chaud. Ces
5 additifs peuvent être des agents oxydants tels que le chlore et l'acide hypochloreux, des dérivés chlorés, de l'eau de javel, de l'ozone, ...

Pour les applications dans lesquelles l'eau qui circule est une eau potable, une eau destinée à des applications médicales ou pharmaceutiques ou un liquide
10 biologique, il est préférable d'avoir une couche de polymère fluoré non modifié comme couche en contact avec l'eau (couche L_1 ou L'_1). Les microorganismes (bactéries, germes, moisissures, ...) ont peu tendance à se développer sur un polymère fluoré, notamment sur le PVDF. De plus, il est préférable que la
15 couche en contact avec l'eau ou le liquide biologique soit une couche de polymère fluoré non modifié qu'une couche de polymère fluoré modifié pour éviter la migration de monomère insaturé non-greffé (libre) dans l'eau ou le liquide biologique.

Les propriétés barrière du tube le rende utilisable pour le transport d'eau dans
20 les terrains pollués en freinant la migration des contaminants vers le fluide transporté. Les propriétés barrière sont aussi utiles pour éviter la migration de l'oxygène dans l'eau (DIN-4726), ce qui peut être néfaste dans le cas où le tube est utilisé pour transporter l'eau chaude de chauffage (la présence d'oxygène est source de corrosion des pièces en acier ou en fer de l'installation de
25 chauffage). On souhaite également freiner la migration des contaminants présents dans la couche de polyoléfine (antioxydants, résidus de polymérisation,...) vers le fluide transporté.

Plus généralement, le tube multicouche est utilisable pour le transport de
30 produits chimiques, notamment ceux susceptibles de dégrader chimiquement les polyoléfines.

Le tube multicouche peut aussi être utilisé pour le transport d'un gaz, notamment d'un gaz sous pression. Lorsque la polyoléfine est un polyéthylène de type PE80 ou un PE100, il est notamment adapté pour une tenue à des pressions supérieures à 10 bar, voire supérieures à 20 bar, voire encore
5 supérieures à 30 bar. Le gaz peut être de différente nature. Il peut s'agir par exemple :

- d'un hydrocarbure gazeux (par exemple le gaz de ville, un alcane gazeux, notamment l'éthane, le propane, le butane, un alcène gazeux, notamment l'éthylène, le propylène, le butène),
- 10 • de l'azote,
- de l'hélium,
- de l'hydrogène,
- de l'oxygène,
- 15 • d'un gaz corrosif ou susceptible de dégrader le polyéthylène ou le polypropylène. Par exemple, il peut s'agir d'un gaz acide ou corrosif, tel que H₂S ou HCl ou HF.

On mentionnera aussi l'intérêt de ces tubes pour les applications liées à la climatisation dans lesquelles le gaz qui circule est un cryogène. Il peut s'agir de
20 CO₂, notamment de CO₂ supercritique, de gaz HFC ou HCFC. La couche L₁/L'₁ éventuelle ou bien la couche L₂/L'₂ résistent bien à ces gaz car il s'agit de polymères fluorés. De préférence, le polymère fluoré de ces couches est du PVDF, car il résiste particulièrement bien. Il est possible que le cryogène condense en certains points du circuit de climatisation et soit liquide. Le tube
25 multicouche peut donc aussi s'appliquer au cas où le gaz cryogène a condensé sous forme liquide.

[Exemples]

Produits utilisés :

30 **KYNAR® 720** : PVDF homopolymère de la société ARKEMA d'indice de fluidité 20 g/10 min (230°C, 5 kg) et de température de fusion 170°C ayant les caractéristiques suivantes :

T_c : 135°C

σ_y : 55 MPa

v : 900 Pa s (230°C, 100 s⁻¹)

module d'Young : 2200 MPa

5

OREVAC[®] 18302 : polyéthylène de type LLDPE sur lequel est greffé de l'anhydride maléique d'indice de fluidité 1 g/10 min et de température de fusion 124°C

10 **LOTADER[®] AX 8840** : copolymère de l'éthylène (92% poids) et de méthacrylate de glycidyle (8% poids) de la société ARKEMA ayant un indice de fluidité de 5 selon ASTM D-1238.

PEX : obtenu à partir d'un mélange de 95% poids de BORPEX[®] ME-2510 et de 5% de MB-51, deux produits commercialisés par BOREALIS. La réticulation est réalisée par chauffage et est due à la présence de fonctions silane sur le polyéthylène.

15

PVDF-1 : copolymère VDF-HFP ayant 16% poids d'HFP avec :

20

T_c : 103°C

σ_y : 18 MPa

v : 900 Pa.s

module d'Young traction: 360 MPa

25 Exemple 1 : préparation d'un PVDF fonctionalisé

Dans une extrudeuse de type Werner 40 on mélange à 190°C le PVDF-1 avec 2%poids d'anhydride maléique. Ce mélange se fait avec tous les puits de l'extrudeuse fermés, avec une vitesse de vis de 200 tours/minute et un débit de 60 kg/h.

30

Le produit qui est granulé à jonc est introduit dans un sac possédant une couche étanche en aluminium. Ce sac est irradié sous 20 kgray. Le produit

après irradiation est de nouveau passé dans l'extrudeuse à 245°C sous un vide maximum et à 200 tours/minute. Le débit est de 25 kg/h. L'analyse infrarouge du produit après cette étape de dévolatilisation montre un taux de greffage de 0,31% et un taux d'anhydride maléique libre de 300 ppm. Ce produit est appelé

5 PVDF fonctionnalisé 1.

Exemple 2 : préparation d'un PVDF fonctionnalisé

On reprend les conditions de l'exemple 1 mais avec le KYNAR® 720 à la place du PVDF-1. L'analyse infrarouge du produit après dévolatilisation montre un

10 taux de greffage de 0,50% et un taux d'anhydride maléique libre de 300 ppm. Ce produit est appelé PVDF fonctionnalisé 2.

Exemple 3 (comparatif)

On fabrique à l'aide d'une extrudeuse Mc Neil un tube multicouche (diamètre

15 externe : 14 mm) présentant la structure suivante :

KYNAR® 720 (130 µm) / PVDF fonctionnalisé 2 (50 µm) / LOTADER® AX 8840 (50 µm) / PEX (780 µm).

La couche de PEX est la couche externe. Toutes les couches adhèrent entre-

20 elles. L'extrusion est réalisée à 40 m/minute dans les conditions suivantes :

- couche de PE : 230°C
- LOTADER® AX 8840 : 250°C
- PVDF fonctionnalisé : 250°C
- KYNAR® 720 : 250°C

25 La couche de KYNAR® assure une excellente protection chimique de la couche de PEX. L'adhésion entre les couches du PVDF fonctionnalisé et de LOTADER® 8840, 5 jours après l'extrusion est mesurée à 10 N/cm par pelage circonférentiel. L'adhésion est de type adhésive.

Exemple 4 (comparatif)

On fabrique dans les mêmes conditions que dans l'exemple 3 un tube présentant la structure suivante :

KYNAR® 720 (130 µm) / PVDF fonctionnalisé 2 dilué à 50% dans un copolymère VDF-HFP contenant 16% d'HFP et présentant une viscosité à 230°C de 900 Pa.s à 100 s⁻¹ (50 µm) / LOTADER® AX 8840 (50 µm) / PEX (780 µm).

5 L'extrusion est réalisée à 40 m/minute. La couche de PEX est la couche externe. Toutes les couches adhèrent entre-elles. L'adhésion entre les couches du mélange de PVDF et de LOTADER® 8840 est mesurée à 20 N/cm par pelage circonférentiel après 5 jours. L'adhésion est de type adhésive.

10 Exemple 5 (selon l'invention)

On fabrique dans les mêmes conditions que dans l'exemple 3 un tube présentant la structure suivante :

KYNAR® 720 (130 µm) / PVDF fonctionnalisé 1 (50 µm) / LOTADER® AX 8840 (50 µm) / PEX (780 µm).

15

L'extrusion est réalisée à 40 m/minute. L'adhésion est mesurée à 60 N/cm par pelage circonférentiel après 5 jours. L'adhésion est de type cohésive dans la couche de LOTADER® 8840.

20 **Tableau I**

Ex.	nature de X dans une structure KYNAR® 720 / X / LOTADER® AX 8840 / PEX	adhésion	
3 (comp.)	PVDF fonctionnalisé 2	adhésive	10 N/cm
4 (comp.)	PVDF fonctionnalisé 2 dilué à 50% dans un copolymère VDF-HFP contenant 16% d'HFP ayant une viscosité à 230°C de 900 Pa.s à 100 s ⁻¹	adhésive	20 N/cm
5 (inv.)	PVDF fonctionnalisé 1	cohésive	60 N/cm

Dans les structures des exemples 3 à 5, le LOTADER® AX 8840 sert de liant d'adhésion entre le PVDF fonctionnalisé et le PEX.

REVENDEICATIONS

1. Tube multicouche comprenant (dans l'ordre de l'intérieur vers l'extérieur du tube) disposées l'une contre l'autre :

- 5
- éventuellement une couche L_1 comprenant au moins un polymère fluoré, de préférence un PVDF ;
 - une couche L_2 comprenant au moins un PVDF fonctionnalisé, obtenu par le greffage par irradiation d'au moins un monomère polaire insaturé sur un PVDF ;
- 10
- éventuellement une couche L_3 d'un liant d'adhésion ;
 - une couche L_4 comprenant au moins une polyoléfine éventuellement mélangée à au moins une polyoléfine fonctionnalisée ;
 - éventuellement une couche barrière L_5 ;
 - éventuellement une couche L_6 comprenant au moins une polyoléfine,
- 15
- éventuellement en mélange avec au moins une polyoléfine fonctionnalisée ;

caractérisé en ce que le PVDF sur lequel est greffé le monomère polaire insaturé est un copolymère du VDF dont la teneur en poids est d'au moins 50%,
20 de préférence au moins 75% et d'au moins un monomère copolymérisable avec le VDF, présentant les caractéristiques suivantes :

- une température de cristallisation T_c (mesurée par DSC selon la norme ISO 11357-3) allant de 50 et 120°C, de préférence de 85 à 110°C ;
- 25
- une contrainte au seuil σ_y allant de 10 à 40 MPa, de préférence de 10 à 30 MPa ;
 - une viscosité v à l'état fondu (mesurée au rhéomètre capillaire à 230°C à 100 s⁻¹) allant de 100 à 1500 Pa s, de préférence de 400 à 1200 Pa s.

30

2. Tube multicouche comprenant (dans l'ordre de l'intérieur vers l'extérieur du tube) disposées l'une contre l'autre :

- éventuellement une couche L'₁ comprenant au moins un polymère fluoré, de préférence un PVDF ;
- une couche L'₂ comprenant au moins un PVDF fonctionnalisé, obtenu par le greffage par irradiation d'au moins un monomère insaturé sur un PVDF;
- une couche barrière L'₃ comprenant un polymère barrière choisi parmi l'EVOH ou un mélange à base d'EVOH, le PGA ou le PDMK ;
- éventuellement une couche L'₄ d'un liant d'adhésion ;
- une couche L'₅ comprenant au moins une polyoléfine, éventuellement en mélange avec au moins une polyoléfine fonctionnalisée ;
- éventuellement une couche barrière L'₆ ;
- éventuellement une couche L'₇ comprenant au moins une polyoléfine, éventuellement en mélange avec au moins une polyoléfine fonctionnalisée ;

15

caractérisé en ce que le PVDF sur lequel est greffé le monomère polaire insaturé est un copolymère du VDF dont la teneur en poids est d'au moins 50%, de préférence au moins 75% et d'au moins un monomère copolymérisable avec le VDF, présentant les caractéristiques suivantes :

- une température de cristallisation T_c (mesurée par DSC selon la norme ISO 11357-3) allant de 50 et 120°C, de préférence de 85 à 110°C ;
- une contrainte au seuil σ_y allant de 10 à 40 MPa, de préférence de 10 à 30 MPa ;
- une viscosité ν à l'état fondu (mesurée au rhéomètre capillaire à 230°C à 100 s⁻¹) allant de 100 à 1500 Pa s, de préférence de 400 à 1200 Pa s.

25

3. Tube multicouche selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que la couche barrière L₅ ou L'₆ est une gaine de métal, de préférence en aluminium.

30

4. Tube multicouche comprenant disposées l'une contre l'autre dans l'ordre indiqué (de l'intérieur vers l'extérieur du tube):

- une couche L_1 comprenant au moins un PVDF homo- ou copolymère ;
- 5 • une couche L_2 comprenant au moins un PVDF fonctionnalisé, obtenu par le greffage par irradiation d'au moins un anhydride d'acide carboxylique insaturé, de préférence l'anhydride maléique, sur un PVDF ;
- 10 • une couche L_3 comprenant au moins une polyoléfine fonctionnalisée possédant des fonctions capables de réagir avec l'anhydride d'acide carboxylique, éventuellement mélangée avec une polyoléfine ;
- une couche L_4 comprenant au moins un polyéthylène, de préférence de type PEX ;
- 15 • une couche barrière L_5 sous forme d'une gaine de métal, de préférence en aluminium ;
- une couche L_6 comprenant au moins un polyéthylène, de préférence de type PEX ;

20 caractérisé en ce que le PVDF sur lequel est greffé l'anhydride d'acide insaturé est un copolymère du VDF dont la teneur en poids est d'au moins 50%, de préférence au moins 75% et d'au moins un monomère copolymérisable avec le VDF, présentant les caractéristiques suivantes :

- 25 • une température de cristallisation T_c (mesurée par DSC selon la norme ISO 11357-3) allant de 50 et 120°C, de préférence de 85 à 110°C ;
- une contrainte au seuil σ_y allant de 10 à 40 MPa, de préférence de 10 à 30 MPa ;
- 30 • une viscosité v à l'état fondu (mesurée au rhéomètre capillaire à 230°C à 100 s⁻¹) allant de 100 à 1500 Pa s, de préférence de 400 à 1200 Pa s.

5. Tube multicouche comprenant disposées l'une contre l'autre dans l'ordre indiqué (de l'intérieur vers l'extérieur du tube):

- une couche L'_1 comprenant au moins un PVDF homo- ou copolymère ;
- 5 • une couche L'_2 comprenant au moins un PVDF fonctionalisé, obtenu par le greffage par irradiation d'au moins un anhydride d'acide carboxylique insaturé, de préférence l'anhydride maléique, sur un PVDF;
- 10 • une couche barrière L'_3 comprenant un EVOH ou un mélange à base d'EVOH ;
- une couche L'_4 de liant d'adhésion ;
- une couche L'_5 comprenant au moins un polyéthylène, de préférence de type PEX ;
- 15 • une couche barrière L'_6 sous forme d'une gaine de métal, de préférence en aluminium ;
- une couche L'_7 comprenant au moins un polyéthylène, de préférence de type PEX ;

20 caractérisé en ce que le PVDF sur lequel est greffé l'anhydride d'acide insaturé est un copolymère du VDF dont la teneur en poids est d'au moins 50%, de préférence au moins 75% et d'au moins un monomère copolymérisable avec le VDF, présentant les caractéristiques suivantes :

- 25 • une température de cristallisation T_c (mesurée par DSC selon la norme ISO 11357-3) allant de 50 et 120°C, de préférence de 85 à 110°C ;
- une contrainte au seuil σ_y allant de 10 à 40 MPa, de préférence de 10 à 30 MPa ;
- 30 • une viscosité v à l'état fondu (mesurée au rhéomètre capillaire à 230°C à 100 s⁻¹) allant de 100 à 1500 Pa s, de préférence de 400 à 1200 Pa s.

6. Tube multicouche selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le PVDF sur lequel est greffé le monomère polaire insaturé présente avant greffage un module d'Young en traction allant de 200 à 1000 MPa, de préférence de 200 à 600 MPa.

5

7. Tube multicouche selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'une couche de liant d'adhésion est disposée

- entre L_5 et L_4 et/ou entre L_5 et L_6
- ou bien entre L'_6 et L'_5 et/ou entre L'_6 et L'_7 .

10

8. Tube selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le PVDF fonctionnalisé de la couche L_2 ou de la couche L'_2 est mélangé avec un autre PVDF homo- ou copolymère.

15 9. Tube selon la revendication 8 caractérisé en ce que le PVDF fonctionnalisé et le PVDF sont compatibles et que le mélange ne présente qu'une seul pic de fusion par DSC.

20 10. Tube selon l'une des revendications 8 ou 9 caractérisé en ce que le PVDF est un copolymère du VDF et d'au moins un monomère copolymérisable avec le VDF ayant une teneur en poids en VDF d'au moins 50%, de préférence d'au moins 75% présentant les caractéristiques suivantes :

- 25 • une température de cristallisation T_c (mesurée par DSC selon la norme ISO 11357-3) allant de 50 et 120°C, de préférence de 85 à 110°C ;
- une contrainte au seuil σ_y allant de 10 à 40 MPa, de préférence de 10 à 30 MPa ;
- 30 • une viscosité ν à l'état fondu (mesurée au rhéomètre capillaire à 230°C à 100 s⁻¹) allant de 100 à 1500 Pa s, de préférence de 400 à 1200 Pa s.

- 11.** Tube selon la revendication 10 caractérisé en ce que le PVDF présente un module d'Young en traction (ASTM D-638) qui va de préférence de 200 à 1000 MPa, de préférence de 200 à 600 MPa.
- 5 **12.** Utilisation d'un tube tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour le transport de l'eau, notamment de l'eau chaude, de produits chimiques, d'un gaz.
- 13.** Utilisation d'un tube tel que défini à l'une quelconque des revendications
10 1 à 11 pour véhiculer l'eau chaude dans un chauffage radiant par le sol (plancher radiant) ou pour véhiculer l'eau chaude vers un élément radiant.
- 14.** Utilisation d'un tube tel que défini à l'une quelconque des revendications
15 1 à 13 dans les systèmes de chauffage par rayonnement.
- 15.** Utilisation selon la revendication 12 caractérisée en ce que le gaz est un hydrocarbure gazeux, l'azote, l'hélium, l'hydrogène, l'oxygène, un gaz corrosif ou susceptible de dégrader le polyéthylène ou le polypropylène, un cryogène.
- 20 **16.** Système de chauffage par rayonnement comprenant au moins un tube selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.