

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 931 098**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **09 02307**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 29 C 47/02 (2006.01), F 16 L 11/00**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13.05.09.

③0 Priorité : 13.05.08 FR 0802569.

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 20.11.09 Bulletin 09/47.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *TECHNIP FRANCE — FR.*

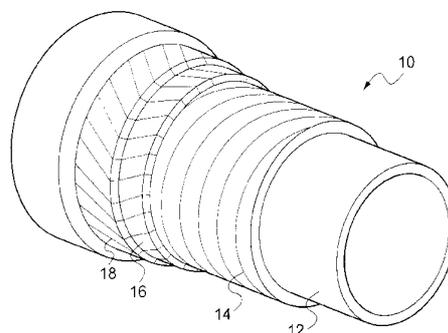
⑦2 Inventeur(s) : *COUTAREL ALAIN, DEMANZE FREDERIC et HARDY JEAN.*

⑦3 Titulaire(s) : *TECHNIP FRANCE.*

⑦4 Mandataire(s) : *CABINET FEDIT LORiot.*

⑤4 **PROCEDE DE FABRICATION D'UNE STRUCTURE TUBULAIRE FLEXIBLE.**

⑤7 L'invention concerne une conduite tubulaire flexible (10) destinée à l'exploitation pétrolière offshore et son procédé de réalisation. Ladite conduite comprenant, un conduit interne étanche et au moins une gaine (20) en polymère thermoplastique élastomère d'une épaisseur déterminée autour dudit conduit interne (18); selon l'invention ledit polymère thermoplastique élastomère comprend un polymère thermoplastique à base de polypropylène et un élastomère à base de terpolymère éthylène-propylène-diène, et il comprend en outre un agent compatibilisant pour augmenter la miscibilité dudit polymère thermoplastique à base de polypropylène et dudit élastomère à base de terpolymère éthylène-propylène-diène.



FR 2 931 098 - A1



Procédé de fabrication d'une structure tubulaire flexible

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'une structure tubulaire flexible de grande longueur destinée à transporter des fluides pour l'exploitation pétrolière offshore, et à la structure obtenue selon ledit procédé.

Elle concerne plus précisément certaines gaines de la structure réalisées en matériau polymère.

Dans la présente demande, le terme « structure tubulaire flexible » désigne à la fois les conduites flexibles sous-marines, les ombilicaux sous-marins et les structures tubulaires flexibles combinant les fonctions des conduites flexibles et des ombilicaux sous-marins.

Les conduites flexibles sous-marines servent essentiellement à transporter le pétrole ou le gaz extrait d'un gisement offshore. Elles peuvent aussi être utilisées pour transporter de l'eau de mer pressurisée destinée à être injectée dans le gisement afin d'augmenter la production en hydrocarbures.

Ces conduites flexibles sont formées d'un ensemble de couches différentes destinées chacune à permettre à la conduite de supporter les contraintes de service ou d'installation offshore. Ces couches comprennent notamment des gaines polymériques et des couches de renfort formées par des enroulements de fils de forme métalliques, de feuillards ou de fils en matériau composite.

Les conduites tubulaires flexibles comprennent généralement, de l'intérieur vers l'extérieur, au moins un tube d'étanchéité interne destiné à véhiculer le fluide transporté, des couches de renforts autour du tube d'étanchéité interne, et une gaine polymérique de protection externe autour des couches de renfort. Le tube d'étanchéité interne est généralement constitué d'un matériau polymérique et il est dans ce cas désigné indifféremment sous le terme « gaine interne d'étanchéité » ou « gaine de pression ». Cependant, il existe des conduites flexibles sous-marines dans lesquelles le tube interne

d'étanchéité est un tube métallique ondulé à paroi mince, du type de celles décrites dans le document WO98/25063. Dans certains cas, une gaine polymérique intermédiaire est également prévue entre le tube d'étanchéité interne et la gaine de protection externe, par exemple entre deux couches de renfort.

La conduite flexible peut en outre comporter une couche d'isolation thermique disposée entre les couches de renfort et la gaine de protection externe. Cette couche d'isolation thermique est généralement réalisée par enroulement hélicoïdal de bandes en mousse syntactique.

De telles conduites flexibles sont décrites dans les documents normatifs publiés par l'American Petroleum Institute (API), API 17J « Specification for Unbonded Flexible Pipe » et API RP 17B « Recommended Practice for Flexible Pipe ».

Les ombilicaux sous-marins servent principalement à transporter des fluides, de la puissance et des signaux à des équipements sous-marins, du type par exemple vannes, têtes de puits, collecteurs, pompes ou séparateurs, en vue d'alimenter en puissance et de contrôler et commander à distance les actionneurs de ces équipements. Les fluides transportés pour ces applications sont généralement des huiles de commande hydraulique. Les ombilicaux sous-marins peuvent aussi servir à transporter divers fluides destinés à être injectés à l'intérieur d'une conduite principale de transport d'hydrocarbure, en vue soit de faciliter l'écoulement dudit hydrocarbure, par exemple par injection d'agents chimiques visant à prévenir la formation de bouchons d'hydrates ou de méthane facilitant la remontée du pétrole vers la surface (méthode « gas lift »), soit d'assurer la maintenance de ladite conduite principale, par exemple par injection d'inhibiteurs de corrosion.

Un ombilical sous-marin consiste en un assemblage de un ou plusieurs tubes d'étanchéité interne, et optionnellement, de câbles électriques et/ou de câbles à fibre optique, ledit assemblage étant réalisé par enroulement hélicoïdal ou en S/Z desdits tubes et câbles, de telle sorte que l'ombilical soit flexible, ledit assemblage pouvant être entouré de couches de renfort et d'une gaine

polymérique de protection externe. Ces tubes d'étanchéité interne, qui ont pour fonction le transport des fluides précités, ont généralement un diamètre très inférieur au diamètre externe de l'ombilical. Un tube d'étanchéité interne d'ombilical consiste généralement soit en un tube métallique étanche, soit en un tube polymérique étanche entouré d'une ou plusieurs couches de renfort.

De tels ombilicaux sous-marins sont décrits dans les documents normatifs publiés par l'American Petroleum Institute (API), API 17E « Specification for Subsea Umbilicals ».

Le document US6102077 divulgue une structure tubulaire flexible combinant les fonctions d'une conduite flexible sous-marine et d'un ombilical sous-marin. Cette structure comprend en son centre une conduite flexible de fort diamètre utilisée pour transporter des hydrocarbures, ladite conduite flexible centrale étant entourée par une pluralité de tubes périphériques de petit diamètre assemblés hélicoïdalement ou en S/Z autour de la conduite flexible centrale, lesdits tubes périphériques étant utilisés pour des fonctions similaires à celles des ombilicaux, notamment des commandes hydrauliques ou de l'injection de fluides. De telles structures tubulaires flexibles sont connues de l'homme du métier sous les noms « Integrated Subsea Umbilical » et « Integrated Production Bundle ». Ces structures de fort diamètre sont généralement entourées d'une gaine externe polymérique.

Dans la présente demande, le terme « tube interne d'étanchéité » englobe indifféremment la gaine polymérique interne ou la gaine de pression d'une conduite flexible sous-marine ou les tubes métalliques ou polymériques de transport de fluide d'un ombilical sous-marin. Le terme « conduit interne étanche » désigne quant à lui un sous-ensemble de la structure tubulaire flexible, ledit sous-ensemble comportant au moins un tube interne d'étanchéité. Ces définitions s'appliquent aussi aux structures tubulaires flexibles combinant les fonctions d'une conduite flexible sous-marine et d'un ombilical sous-marin.

Le document WO03083344 au nom de la demanderesse enseigne l'emploi de polymère thermoplastique élastomère (TPE) pour la réalisation de la gaine externe ou de la gaine intermédiaire des conduites flexibles sous-

marines. En effet ces polymères sont bien adaptés à de telles applications, tout en étant moins coûteux que les polyamides utilisés antérieurement. Ces polymères sont aussi naturellement adaptés pour la réalisation des gaines polymériques externes ou intermédiaires des ombilicaux sous-marins, ou des structures tubulaires flexibles combinant les fonctions d'une conduite flexible sous-marine et d'un ombilical sous-marin.

Les procédés de réalisation de ces conduites tubulaires sont bien connus, et s'agissant des gaines en matériau polymère précitées, et plus précisément de la gaine externe ou de la gaine intermédiaire, elles sont extrudées directement autour des couches de renfort de la conduite. Ainsi, on commence par entourer la gaine interne de pression avec au moins une couche résistante à la traction et le plus souvent avec au moins une autre couche résistante à la pression. Ensuite, on extrude à chaud une couche ramollie d'un polymère thermoplastique élastomère incluant un polymère d'oléfine en mélange avec un élastomère et enfin, on refroidit ladite couche pour obtenir au moins une deuxième gaine polymérique d'une épaisseur déterminée autour des couches de renfort. L'extrusion est réalisée au moyen d'une extrudeuse équipée d'une tête d'équerre (« crosshead » en langue anglaise).

Jusqu'à présent, ces gaines polymériques présentaient une épaisseur relativement faible, typiquement inférieure à 10 mm, et effectivement, le procédé de mise en œuvre du polymère thermoplastique élastomère précité permettait d'obtenir des gaines bon marché offrant une bonne résistance mécanique. Or, du fait de l'augmentation des profondeurs d'eau, du diamètre extérieur des structures tubulaires flexibles, et aussi des besoins en isolation thermique, on a tout naturellement cherché à augmenter notamment, l'épaisseur des gaines en polymère thermoplastique élastomère. Et malheureusement, il s'est avéré que globalement, les propriétés mécaniques des gaines en thermoplastique élastomère de forte épaisseur alors obtenues étaient insuffisantes. En particulier, l'allongement à la rupture des gaines en thermoplastique élastomère réalisées selon la pratique antérieure a tendance à diminuer fortement lorsque l'épaisseur de la gaine est supérieure à 15 mm, ce

qui a pour inconvénient d'augmenter le rayon minimum auquel la conduite flexible peut être fléchie sans risque de déchirure desdites gaines épaisses.

Le document EP1619218 enseigne une solution visant à résoudre ce problème. Cette solution consiste principalement à ajouter au polymère thermoplastique élastomère un agent nucléant, et à veiller de plus à ce que la gaine extrudée n'ait pas une dureté trop importante. Cependant, les seuls résultats d'essais présentés à la page 9 de ce document concernent des échantillons de bandes extrudées d'épaisseur 2 mm, c'est-à-dire de faible épaisseur, et concernent donc des cas non représentatifs de ceux où le problème précité se pose. De plus, l'auteur déduit de ces essais non représentatifs que cette solution permettrait de résoudre le problème de fragilité des gaines externes d'épaisseur supérieure à 5 mm, voire 10 mm ou même 15 mm. Or, la demanderesse a procédé à des essais en grandeur réelle de cette solution, et a constaté que les allongements à la rupture des gaines externes épaisses ainsi réalisées restent insuffisants, si bien que le risque de rupture desdites gaines n'est pas conjuré.

Aussi, un problème technique qui se pose alors, et que vise à résoudre la présente invention, est de fournir une structure tubulaire flexible et un procédé de réalisation d'une telle conduite, dont au moins la gaine externe de protection ou une gaine intermédiaire, réalisée en polymère thermoplastique élastomère, résiste aux contraintes d'utilisation de la structure, bien que l'épaisseur de cette gaine soit augmentée par rapport à l'épaisseur des gaines réalisées selon l'art antérieur.

Dans ce but, et selon un premier aspect, la présente invention propose un procédé de fabrication d'une structure tubulaire flexible destinée à l'exploitation pétrolière offshore, ledit procédé étant du type selon lequel : on fournit tout d'abord un conduit interne étanche et un polymère thermoplastique élastomère; on forme ensuite par extrusion à chaud une couche ramollie dudit polymère thermoplastique élastomère autour dudit conduit interne étanche ; puis on refroidit ladite couche ramollie pour obtenir au moins une gaine polymérique d'une épaisseur déterminée autour dudit conduit interne étanche ; et, selon

l'invention, ledit polymère thermoplastique élastomère comprend un polymère thermoplastique à base de polypropylène (PP) et un élastomère à base de terpolymère éthylène-propylène-diène-monomère (EPDM), et on fournit en outre un agent compatibilisant pour mélanger ensemble ledit polymère thermoplastique élastomère et ledit agent compatibilisant avant ladite extrusion à chaud, de manière à augmenter la miscibilité dudit polymère thermoplastique à base de polypropylène et dudit élastomère à base de terpolymère éthylène-propylène-diène-monomère (EPDM) durant l'extrusion, par quoi l'allongement à la rupture de ladite gaine polymérique est augmenté.

10 Ainsi, une caractéristique de l'invention réside dans la mise en oeuvre d'un agent compatibilisant apte à augmenter la miscibilité du polymère thermoplastique et de l'élastomère l'un dans l'autre durant l'extrusion, l'un est à base de polypropylène (PP) et l'autre à base de terpolymère éthylène-propylène-diène-monomère (EPDM). De la sorte, il s'avère que les propriétés
15 mécaniques de la gaine sont plus homogènes dans toute son épaisseur. Aussi, une telle gaine est moins sujette à la déchirure et plus généralement est plus résistante malgré les conditions d'utilisations plus sévères.

Un tel bénéfice de l'agent compatibilisant n'avait pu être observé jusqu'à présent, car les gaines de faible épaisseur obtenues selon les procédés
20 antérieurs, présentaient des propriétés mécaniques homogènes dans toute leur épaisseur. En réalité, la mise en oeuvre de gaine de forte épaisseur, par exemple supérieure à 15 mm, a mis en lumière un problème technique qui ne se posait pas dans le passé. En effet, il a été découvert que les caractéristiques mécaniques de la gaine en polymère thermoplastique élastomère dépendaient
25 grandement de ses conditions de refroidissement après l'extrusion. Ainsi, les portions de gaine les plus externes et par conséquent celles qui sont refroidies le plus rapidement, à l'air ou dans l'eau, après la formation de la couche ramollie de polymère thermoplastique élastomère autour du conduit interne étanche, présentent des caractéristiques mécaniques supérieures aux portions
30 de gaine situées au voisinage dudit conduit interne étanche. Ces dernières portions de gaine, sont bien évidemment refroidies plus lentement. Ainsi, une

corrélation a été établie entre la vitesse de refroidissement du polymère ramolli, et les propriétés mécaniques obtenues après refroidissement. Or, il n'y a aucun moyen industriel économiquement possible, pour refroidir la couche ramollie après extrusion dans toute son épaisseur de façon homogène. L'analyse

5 optique montrant la formation de cristallites de grande taille en peau externe et de petite taille en peau interne, il a d'abord été essayé d'incorporer un agent nucléant pour homogénéiser la structure cristalline. Or, contre toute attente, cette solution par ailleurs enseignée par le document EP1619218 n'a pas permis d'améliorer significativement les propriétés mécaniques de la gaine,

10 malgré une homogénéisation de la structure cristalline. Aussi, et c'est là un des mérites de l'invention, il a ensuite été imaginé d'incorporer au polymère thermoplastique élastomère, avant l'extrusion, l'agent compatibilisant qui permet une meilleure cohésion entre les phases des deux types de polymère, et par conséquent une meilleure résistance mécanique du matériau refroidi. Ce

15 résultat est surprenant car, en l'absence d'agent nucléant, la gaine extrudée présente de fortes hétérogénéités cristallines, notamment lorsque l'épaisseur de ladite gaine est supérieure à 10 mm, et que ces hétérogénéités cristallines semblent peu affectées par la présence de l'agent compatibilisant. De plus, selon l'art antérieur et notamment celui divulgué dans EP1619218, on pensait

20 que le problème de fragilité de ces gaines épaisses était essentiellement lié à une trop faible vitesse de refroidissement après extrusion, ce refroidissement trop lent provoquant un grossissement excessif des cristallites. La solution naturelle permettant de résoudre ce qu'on pensait être le problème principal était donc d'ajouter un agent nucléant. Or, il a été découvert suite à des essais

25 que ce problème de taille et d'hétérogénéité des cristallites est en fait secondaire, qu'un autre effet technique associé à un autre problème principal conditionne la qualité de la gaine, et que l'ajout d'un agent compatibilisant permet de résoudre cet autre problème principal. Cet autre problème principal semble être lié au gradient thermique important dans l'épaisseur de la gaine

30 lors du refroidissement de cette dernière juste après l'étape d'extrusion. En effet, le refroidissement de la gaine en sortie extrusion s'effectue principalement

par l'extérieur, les calories étant essentiellement évacuées par l'air de l'atelier et par l'eau des bacs de refroidissement que traverse la conduite après sa sortie de la tête d'extrusion. Dans le cas d'une gaine de forte épaisseur, le gradient thermique résultant de ce phénomène présente une forte amplitude, la face externe de la gaine étant refroidie beaucoup plus rapidement que sa face interne. Le polymère fondu se solidifie d'abord rapidement au voisinage de la face externe de la gaine, puis le front de solidification progresse vers la face interne avec une vitesse de plus en plus lente. Dans le mélange constituant le polymère de la gaine, l'élastomère est à l'état de nodules solides dispersés dans une matrice thermoplastique en polypropylène, ladite matrice étant à l'état fondu pendant l'extrusion puis se solidifiant progressivement lors du refroidissement. Lors de la progression radiale du front de solidification, les nodules solides d'EPDM ont tendance à se déplacer radialement dans la gaine pour venir se concentrer au voisinage de la face interne de la gaine, c'est-à-dire dans la zone qui se solidifie en dernier. La raison de ce déplacement n'est pas connue, mais elle semble liée à la combinaison du fort gradient thermique et de la faible vitesse de refroidissement au voisinage de la face interne. Le résultat observé avec les solutions de l'art antérieur est une différence significative de composition du thermoplastique élastomère entre les zones situées au voisinage des faces interne et externe. Par exemple, dans le cas d'une gaine épaisse selon l'art antérieur, il a été observé des concentrations massiques respectives en polypropylène et en EPDM de 70% et 5% au voisinage de la face externe, et de 65% et 10% au voisinage de la face interne, la concentration en polypropylène chutant radialement de 5% et celle en EDPM augmentant radialement du même ordre de grandeur. Ces gradients de composition chimique n'expliquent certes pas à eux seul la raison du problème mais ils semblent constituer un indicateur révélant un autre problème sous-jacent probablement lié à la morphologie et à la structure du polymère. De plus, il a été constaté que l'ajout d'un agent compatibilisant du type SEBS ou polyoléfine permet de réduire significativement ce gradient de composition chimique dans l'épaisseur de la gaine, et que cette réduction du gradient de composition

chimique s'accompagne d'une amélioration des caractéristiques mécaniques de la gaine, notamment de son allongement à la rupture. Il semble que la présence de cet agent compatibilisant ait pour effet de réduire la mobilité des nodules d'EPDM lors de la phase de solidification, l'agent compatibilisant jouant un rôle
5 d'ancrage entre les molécules de polypropylène et les nodules d'EPDM.

Avantageusement, on fournit un polymère choisi parmi les polymères à base de polyoléfine ou de styrène-éthylène-butadiène-styrène (SEBS) comme agent compatibilisant. De la sorte, un tel polymère qui présente d'une part des fonctions ou des groupements chimiques ayant une affinité pour l'élastomère, et
10 d'autres part, des fonctions ou groupements chimiques présentant une affinité pour le polymère thermoplastique, permet une plus grande miscibilité des deux types de polymère entre eux lorsqu'ils sont extrudés à chaud. Avantageusement, le styrène-éthylène-butadiène-styrène choisi est de plus un polymère linéaire tri-blocs non greffé.

15 Par ailleurs, on fournit en outre avantageusement un agent nucléant, et on mélange ensemble ledit agent nucléant, ledit agent compatibilisant, ledit polymère thermoplastique à base de polypropylène et ledit élastomère à base de terpolymère éthylène-propylène-diène-monomère avant ladite extrusion à chaud, pour augmenter la vitesse de cristallisation desdits polymères et pour
20 homogénéiser ensuite la structure cristalline dans l'épaisseur de ladite couche ramollie puis de la gaine. Les agents nucléants permettent d'amorcer les réactions de cristallisation des polymères en favorisant la formation des cristallites dès que le polymère est ramolli, à une température située au-delà de sa température de transition vitreuse. On observera que les conditions de
25 refroidissement du polymère thermoplastique élastomère après extrusion, influent directement sur la taille et la densité des zones cristallisées. Or, l'agent nucléant amorçant très tôt la formation des cristallites, permet d'obtenir une répartition relativement homogène de ces zones cristallisées à la fois dans l'épaisseur de la gaine et aussi, au niveau de la circonférence de la dite gaine.
30 De plus il a été constaté que dès lors que l'on avait un agent compatibilisant, l'ajout d'un agent nucléant permet d'augmenter encore plus les performances

d'allongement à rupture alors que ce même agent nucléant, sans présence d'agent compatibilisant ne conduit à aucune amélioration des caractéristiques mécaniques et notamment l'allongement à rupture. A notre connaissance c'est la première fois que l'on observe cette synergie agent compatibilisant / agent
5 nucléant dans le domaine des gaines épaisses.

Selon un mode de mise en oeuvre de l'invention particulièrement avantageux, on fournit un agent nucléant comportant un sel de phosphate et / ou un sel de dicarboxylate de manière à obtenir une meilleure répartition encore des zones cristallisées dans l'épaisseur de la gaine.

10 Selon un mode de réalisation de l'invention préféré, on fournit un polymère thermoplastique élastomère comportant entre 40% et 70% en poids dudit polymère thermoplastique à base de polypropylène, entre 10% et 20% en poids dudit élastomère à base de terpolymère éthylène-propylène-diène-monomère et entre 1% et 20% en poids dudit agent compatibilisant. De la sorte, on obtient
15 une gaine dont les propriétés mécaniques, et notamment l'allongement à la rupture, permettent d'éviter les risques de déchirure de la gaine. En effet, ainsi qu'on l'expliquera ci-après plus en détail, le matériau de la gaine obtenue selon le procédé précité, présente un allongement à la rupture supérieur à 200% quel que soit sa position dans l'épaisseur de la gaine et quelle que soit la valeur de
20 cette épaisseur, tandis que le matériau des gaines obtenues selon l'art antérieur, et au voisinage du conduit interne étanche lorsque la gaine présente une épaisseur comprise entre 15 et 20 mm, présente un allongement à la rupture entre 7% et 50% en fonction de son état de surface à l'interface avec le conduit interne. Selon l'art antérieur, dans ces conditions, lorsque la face
25 interne de la gaine présente un bon état de surface, l'allongement à la rupture est de l'ordre de 50%. Par contre, dans les zones où la face interne de la gaine présente des indentations liées à la géométrie de la couche sous-jacente, l'allongement à la rupture peut se dégrader et chuter aux alentours de 7%. Or, lorsque la structure tubulaire flexible est fléchie à son rayon minimum autorisé,
30 la gaine externe polymérique peut subir un allongement de l'ordre de 5% à 7% le long de la génératrice la plus tendue. Ainsi, l'invention permet d'augmenter

significativement l'allongement à la rupture et donc de s'éloigner de la zone à risque.

En outre, on fournit un élastomère thermoplastique comportant entre 0,1% et 1 % en poids dudit agent nucléant pour amorcer les réactions de cristallisation des polymères lors de la mise en œuvre du polymère.

Avantageusement, on forme par extrusion à chaud une couche ramollie dudit polymère thermoplastique élastomère autour dudit conduit interne étanche de manière à obtenir une gaine polymérique d'une épaisseur supérieure à 10 mm autour dudit conduit interne étanche. Une telle gaine, grâce à l'agent compatibilisant et aussi à l'agent nucléant, présente des caractéristiques mécaniques homogènes dans l'épaisseur de la gaine obtenue, bien que les vitesses de refroidissement de la couche de polymère extrudé soient différentes.

Selon un deuxième aspect, l'invention concerne une structure tubulaire flexible destinée à l'exploitation pétrolière offshore, ladite structure tubulaire flexible comprenant un conduit interne étanche, et au moins une gaine en polymère thermoplastique élastomère d'une épaisseur déterminée autour dudit conduit interne étanche, ladite gaine étant obtenue en extrudant à chaud une couche ramollie dudit polymère thermoplastique élastomère autour dudit conduit interne étanche et en refroidissant ladite couche ramollie ; selon l'invention, ledit polymère thermoplastique élastomère comprend un polymère thermoplastique à base de polypropylène et un élastomère à base de terpolymère éthylène-propylène-diène-monomère, et il comprend en outre un agent compatibilisant pour augmenter durant l'extrusion, la miscibilité dudit polymère thermoplastique à base de polypropylène et dudit élastomère à base de terpolymère éthylène-propylène-diène-monomère, par quoi l'allongement à la rupture de ladite gaine est augmenté.

Ainsi une caractéristique de l'invention réside dans la mise en oeuvre d'un agent compatibilisant avec le polymère thermoplastique et l'élastomère durant l'extrusion, de manière à obtenir un polymère thermoplastique élastomère qui, dans les conditions de pression et de température d'utilisation de la structure

tubulaire, présente des caractéristiques mécaniques uniformes dans toute la gaine de manière à résister aux contraintes qu'elle subit. Avantageusement, ledit agent compatibilisant est un polymère ou un copolymère choisi parmi les polymères à base de polyoléfine ou de styrène-éthylène-butadiène-styrène (SEBS). Ces polymères présentent l'avantage d'être largement produits dans l'industrie, aussi ils sont susceptibles d'être obtenus à des coûts avantageux.

De plus, ledit polymère thermoplastique élastomère comprend préférentiellement un agent nucléant destiné à induire une répartition homogène de cristallites suivant ladite épaisseur déterminée, lors de la phase de refroidissement et ainsi d'obtenir des sphérolites uniformément réparties aussi bien dans l'épaisseur de la gaine que selon la circonférence de la gaine. Avantageusement, ledit agent nucléant comporte un sel de phosphate et / ou un sel de dicarboxylate.

Selon une caractéristique avantageuse, ledit polymère thermoplastique élastomère comprend entre 40% et 70% en poids dudit polymère thermoplastique à base de polypropylène, entre 10% et 20% en poids dudit élastomère à base de terpolymère éthylène-propylène-diène-monomère, et entre 1% et 20% en poids dudit agent compatibilisant, de manière à obtenir des propriétés mécaniques satisfaisantes et permettant d'éviter les risques de déchirure. En outre, ledit polymère thermoplastique élastomère comporte, avantageusement entre 0,1% et 1% en poids d'agent nucléant. Au surplus, ladite gaine polymérique présente une épaisseur supérieure à 10 mm autour dudit conduit interne étanche et elle présente des propriétés mécaniques identiques en tous points.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, ledit conduit interne étanche comprend de l'intérieur vers l'extérieur de ladite structure tubulaire, une gaine polymérique interne d'étanchéité, des fils de renfort enroulés autour de ladite gaine polymérique interne d'étanchéité pour former au moins une couche de renfort. Ainsi, il est réalisé une conduite tubulaire flexible couramment utilisée pour le transport offshore des hydrocarbures. Dans la présente demande, le terme fil de renfort couvre indifféremment des fils métalliques ou

en matériau composite à base par exemple de fibres de verre ou de carbone, et des bandes tissées ou des câbles de renfort en matériau métallique ou en fibre à haute ténacité du type par exemple des aramides.

D'autres particularités et avantages de l'invention ressortiront à la lecture
5 de la description faite ci-après d'un mode de réalisation particulier de l'invention, donné à titre indicatif mais non limitatif, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la Figure 1 est une vue schématique partielle en perspective et en écorché d'une conduite tubulaire flexible obtenue selon le procédé conforme à
10 l'invention; et,

- la Figure 2 est une vue schématique d'une installation de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention.

La Figure 1 illustre partiellement une structure tubulaire flexible 10 que l'on décrira en premier lieu avant de décrire son procédé de réalisation et pour
15 laquelle une protection est également recherchée. Cette structure tubulaire est une conduite destinée spécialement au transport des hydrocarbures et elle présente, de l'intérieur vers l'extérieur, une gaine de pression interne étanche 12 à l'intérieur de laquelle est susceptible de circuler un hydrocarbure. Cette gaine interne de pression 12 est entourée d'une couche d'armures 14 formée
20 d'un enroulement à pas court d'un fil de forme métallique agrafé et destiné à reprendre les efforts de pression interne avec la gaine interne 12. Autour de la couche d'armures 14, deux nappes d'armures de traction 16, 18 sont enroulées à pas long et sont destinées à reprendre les efforts longitudinaux de traction auxquels est soumise la conduite. Ces deux nappes d'armures de traction 16,
25 18 enroulées autour de la couche d'armure, elle-même située autour de la gaine interne de pression, constituent ensemble un conduit interne étanche. La conduite tubulaire flexible 10 présente enfin une gaine de protection externe 20, destinée à protéger les couches de renfort 14, 16, 18 précitées. L'objet de l'invention porte précisément sur cette gaine de protection externe 20. On
30 observera toutefois, qu'une gaine intermédiaire du même type peut être insérée entre les couches de renfort 14, 16, 18, et qu'elle peut être réalisée avec les

mêmes matériaux polymériques et selon le même procédé de fabrication que l'on va décrire ci-après.

En référence à la Figure 2, on décrira tout d'abord l'installation permettant de fabriquer une conduite tubulaire flexible du type précité, et plus particulièrement, la gaine de protection externe 20.

Ainsi, l'installation comporte schématiquement, une extrudeuse 22 présentant une vis d'entraînement 24, laquelle comporte à l'une de ses extrémités une trémie de chargement 26 et l'autre de ses extrémités, la buse d'injection 28. À la différence des extrudeuses équipées d'un moule d'injection, l'extrudeuse 22 ici présentée comporte une tête d'équerre 30 apte à être traversée par une conduite en cours de fabrication 32 et à être raccordée au niveau de la buse d'injection 28. La conduite est entraînée, de l'amont 31 de la tête d'équerre 30 vers son aval 35. Classiquement, les polymères sous forme de granulés sont introduits dans la trémie de chargement 26, ils sont chauffés et ramollis à l'intérieur de la vis d'entraînement 24 et sont entraînés en fusion vers la tête d'équerre 30 qui elle, est adaptée à former une couche cylindrique 33 de polymère ramolli sur la couche de renfort la plus externe 18 de la conduite en cours de fabrication 32. Cette couche de polymère est d'une épaisseur supérieure à 15 mm.

Au-delà de l'aval 35 de la tête d'équerre 30, la conduite revêtue de la couche cylindrique 33 de polymère ramolli est alors refroidie, soit à l'air, soit en traversant un bain d'eau. Toutefois, le passage de la température d'extrusion, qui est supérieur à la température de transition vitreuse du polymère et voisine de la température de fusion, à la température ambiante, n'est pas instantané. Aussi, dès l'instant où la conduite traverse la zone de refroidissement, un gradient thermique radial s'installe dans l'épaisseur de la gaine externe, l'extérieur étant plus froid que l'intérieur. Ce gradient disparaît bien évidemment après un certain temps.

Ainsi, le polymère thermoplastique élastomère utilisé pour former la gaine externe précitée, comporte un premier mélange incluant un élastomère vulcanisé à base de terpolymère éthylène-propylène-diène-monomère (EPDM)

et un polymère thermoplastique à base de polypropylène (PP).
Avantageusement, ce premier mélange a été fabriqué par un procédé de
vulcanisation dynamique (« dynamic vulcanisation » en anglais) permettant
d'obtenir une phase élastomère réticulée et répartie sous la forme de fines
5 particules dispersées dans la matrice du polymère thermoplastique. De la
sorte, les propriétés mécaniques de la gaine 20 sont améliorées. Ce procédé
connu de l'homme du métier est notamment décrit dans US3037954. Ce
premier mélange comporte en poids, environ 60 % de polymère
thermoplastique et 15 % d'élastomère. La formulation de ce premier mélange
10 inclut également des plastifiants et des charges. On observera que ce premier
mélange est notamment commercialisé sous la marque « Santoprène 203-50 »
par la société « ExxonMobil ».

À ce premier mélange est incorporé un deuxième mélange incluant un
agent compatibilisant et en l'espèce, du styrène-éthylène-butadiène-styrène
15 (SEBS). Avantageusement, le SEBS choisi est un copolymère linéaire tri-blocs
à base de styrène et d'éthylène-butadiène commercialisé sous la marque
« Kraton® G-1650 » par la société « Kraton Polymers ». Ce deuxième mélange
est généralement appelé « mélange maître » (« master batch » en anglais). Ce
deuxième mélange peut inclure également un agent nucléant comportant un sel
20 de phosphate et un sel de dicarboxylate. Par exemple, cet agent nucléant est
un sel de bicyclo[2.2.1]heptane dicarboxylate. Ce dernier est commercialisé par
la société « Milliken » sous la référence « HPN-68 ». Ainsi, selon un mode de
mise en oeuvre privilégié, on fournit un deuxième mélange incluant, en poids,
46 % d'agent compatibilisant sous forme d'un styrène-éthylène-butadiène-
25 styrène et 8 % d'agents nucléant, le sel de bicyclo[2.2.1]heptane dicarboxylate.

Ensuite, le premier mélange et le second mélange sont mélangés
ensemble à raison de 100 parts en poids du premier mélange pour 8 parts du
deuxième mélange afin de former un troisième mélange. Cette opération peut
être faite automatiquement en amont de l'extrudeuse à l'aide d'un dispositif
30 connu appelé doseur mélangeur gravimétrique. Le premier et le deuxième
mélange sont fournis sous forme de granulés qui alimentent les deux entrées

du doseur mélangeur, ledit doseur mélangeur fournissant en sortie un mélange homogène de granulés dans les proportions souhaitées. La sortie du doseur mélangeur est directement reliée à la trémie de réception de l'extrudeuse.

5 Ainsi, l'agent compatibilisant, dans l'exemple donné ici, le styrène-éthylène-butadiène-styrène (SEBS), va permettre d'augmenter la miscibilité du polymère thermoplastique à base de polypropylène et de l'élastomère lors de la fusion des deux polymères ensemble. Car en effet, ces deux catégories de polymère sont très peu miscibles l'une dans l'autre lorsqu'elles sont en fusion.

10 De la sorte, les premier et deuxième mélanges constituent ensemble un troisième mélange incorporant 55,5 % de polymère thermoplastique à base de polypropylène, 14 % de terpolymère éthylène-propylène-diène-monomère, 3,4 % d'agent compatibilisant, le styrène-éthylène-butadiène-styrène et 0,6 % d'agents nucléant, le sel de bicyclo[2.2.1]heptane dicarboxylate.

15 On notera que la formulation précitée est une formulation avantageuse, mais que d'autres formulations pourraient convenir. Aussi, la composition en polymère thermoplastique est préférentiellement comprise entre 40 % et 70 % en poids de la formulation totale. S'agissant de l'élastomère il est compris entre 10 % et 20 %. L'agent compatibilisant est lui compris entre 1 % et 20 %. Et l'agent nucléant, s'il est incorporé à l'élastomère thermoplastique, est compris
20 entre 0,1 % et 1 %.

Bien évidemment, la formulation comporte également des additifs classiques, et bien connus du type stabilisant thermique, anti-oxydant, anti-UV, charges ou encore plastifiants.

25 Ainsi, le troisième mélange, ou formulation finale, qui se présente sous la forme d'un mélange de granulés, est alors introduit dans la trémie de réception de l'installation représentée sur la Figure 2. De la sorte, on forme par extrusion à chaud une couche ramollie et homogène du troisième mélange autour de la couche de renfort la plus externe et ensuite, on refroidit cette
30 couche pour obtenir une gaine polymérique d'une épaisseur déterminée autour de couche de renfort.

Des essais ont été réalisés pour vérifier les performances de cette gaine et comparer ses propriétés avec celles de gaines réalisées selon l'art antérieur. Ces essais ont consisté à extruder en grandeur réelle une gaine externe d'épaisseur variant entre 10 mm et 20 mm autour d'un noyau de conduite flexible de diamètre de l'ordre de 225 mm. Ledit noyau comporte toutes les couches classiques d'une conduite flexible à l'exception de la gaine externe. Des extrudeuses mono-vis de diamètre 150 mm et 155 mm ont été utilisées. Les solutions de l'art antérieur ayant été testées sont d'une part le mélange polypropylène/EPDM sans agent nucléant ni agent compatibilisant, et d'autre part le mélange polypropylène/EPDM avec un agent nucléant mais sans agent compatibilisant. L'agent nucléant utilisé était un sel de bicyclo[2.2.1]heptane dicarboxylate selon l'enseignement de EP1619218.

Des échantillons de gaine ont ensuite été prélevés et analysés en laboratoire. On a d'abord constaté que les gaines réalisées selon la présente invention présentent des caractéristiques mécaniques satisfaisantes, et ceci même lorsque l'épaisseur de la gaine est supérieure à 15 mm. Il serait en théorie plus juste de raisonner en valeur d'allongement au seuil pour classer et choisir des matériaux appropriés, mais les mesures d'allongement au seuil ne sont pas fiables pour ces polymères très ductiles. De plus, il a été établi avec la même méthode de prélèvement et de test que les gaines réalisées selon la présente invention présentent un allongement à la rupture supérieur à celles réalisées selon l'art antérieur, notamment dans les cas où la gaine présente une épaisseur supérieure à 15 mm, typiquement 20 mm, et où les éprouvettes de traction sont prélevées à proximité de la face interne. Dans ces cas les plus sévères, l'allongement à la rupture du matériau selon la présente invention peut être plus de deux fois supérieur à celui des matériaux selon l'art antérieur.

En réalité, il a été constaté en analysant la formulation avantageuse précitée, en comparaison des formulations selon l'art antérieur, une certaine déchéance des propriétés mécaniques des portions de gaine situées au voisinage de la couche de renfort lorsque l'épaisseur de la gaine augmente. Néanmoins, l'allongement à la rupture de ces portions de gaines pour la

formulation avantageuse précitée, est non seulement supérieur quelle que soit l'épaisseur de la gaine, mais au surplus, la différence entre les gaines issues des deux formulations s'accroît avec l'épaisseur au profit de la gaine réalisée avec la formulation avantageuse. Ainsi, pour une gaine d'une épaisseur de 5 mm, l'allongement à la rupture des portions de gaine situées au voisinage de la couche de renfort est de 500% pour la gaine obtenue avec la formulation avantageuse précitée et de 450% pour la gaine obtenue avec la formulation selon l'art antérieur. Lorsque l'épaisseur de la gaine est de 10 mm, ces allongements à la rupture sont respectivement de 300% et 200%. Lorsque l'épaisseur de la gaine est de 20 mm, ces allongements à la rupture s'établissent respectivement à 200 % et 50%. En outre, les deux solutions précitées de l'art antérieur conduisent à des allongements à la rupture du même ordre de grandeur, l'ajout d'un agent nucléant ne semblant pas avoir un effet significatif sur les propriétés mécaniques de la gaine, notamment dans le cas des gaines épaisses. Ainsi, l'allongement à la rupture du matériau selon l'invention est de au minimum 200% dans l'épaisseur de la gaine, pour des épaisseurs comprises entre 15 et 20 mm, ce qui améliore considérablement la flexibilité des gaines alors réalisées.

Des essais ont aussi été réalisés, dans des conditions similaires à celles décrites ci-dessus, avec d'une part le mélange polypropylène/EPDM avec agent compatibilisant sans agent nucléant et d'autre part le mélange polypropylène/EPDM avec agent compatibilisant et avec agent nucléant. Lorsque l'épaisseur de la gaine est de 20 mm, les allongements à la rupture s'établissent alors respectivement à 200 % et 250%. Ainsi, l'allongement à la rupture du matériau selon l'invention, via la combinaison d'un agent compatibilisant et d'un agent nucléant, est de au minimum 250% dans l'épaisseur de la gaine, pour des épaisseurs comprises entre 15 et 20 mm, ce qui améliore considérablement la flexibilité des gaines alors réalisées.

En outre, il a été vérifié, que la mesure de l'épaisseur des gaines en matériau thermoplastique élastomère ainsi réalisées pouvait être effectuée de façon précise et fiable avec des méthodes classiques de contrôle non destructif

par échographie ultrasonore, ce qui n'était pas toujours le cas avec les polymère thermoplastique élastomère de l'art antérieur. En effet, dans le cas de gaines de fortes épaisseurs réalisées selon l'art antérieur, il était en effet difficile d'obtenir une mesure fiable de cette épaisseur par ces méthodes ultrasonores car la vitesse de propagation des ultrasons n'était pas suffisamment homogène dans l'épaisseur de la gaine. En revanche, grâce au nouveau matériau selon l'invention, d'une part la vitesse de propagation des ultrasons est nettement plus homogène dans l'épaisseur de la gaine, et d'autre part l'atténuation ultrasonore est nettement réduite, si bien que la mesure par échographie ultrasonore est plus fiable et plus précise. Ce contrôle non destructif permet ainsi de mesurer en continu l'épaisseur de la gaine thermoplastique élastomère lors de la fabrication de la structure tubulaire.

Selon un autre exemple de formulation, l'agent compatibilisant a été porté à 15 % dans le troisième mélange. Il a alors été constaté que les propriétés d'allongement à la rupture de la gaine étaient augmentées. On observera cependant que, a contrario, la résistance thermique de la gaine est sensiblement altérée. Or, il est nécessaire dans certaines applications, de conserver des propriétés d'isolation thermique importantes de la conduite flexible. Aussi, il a été montré que la formulation du troisième mélange, doit avantagement inclure entre 2 % et 5 % d'agent compatibilisant à base de styrène-éthylène-butadiène-styrène (SEBS). De la sorte, la conductivité thermique du polymère de la gaine ainsi obtenue est inférieure à 0.2 W/ m.K., ce qui permet de conférer une bonne isolation thermique à la conduite tubulaire flexible ainsi réalisée.

Dans d'autres circonstances, un autre agent compatibilisant peut être incorporé dans la formulation, en remplacement du polymère à base de styrène-éthylène-butadiène-styrène (SEBS), et notamment un polymère à base de polyoléfines et plus précisément du polyéthylène. Par exemple, le polyéthylène commercialisé sous la marque « Exceed 1018CA » par la société « Exxon » a été utilisé. Il s'agit d'un copolymère linéaire hexène appartenant à

la famille des polyéthylènes linéaires basse densité (LLDPE pour Polyethylene, Linear Low Density, en langue anglaise).

Il a été vérifié que dans la limite de 20 % en poids de la formulation, plus on augmente la proportion de cet agent compatibilisant, plus les propriétés
5 mécaniques et en particulier l'allongement du polymère de la gaine obtenue, sont améliorées.

Selon un mode particulier de mise en œuvre de l'invention, on réalise une structure tubulaire de type ombilical. Aussi, on assemble un tube d'étanchéité interne, et des câbles électriques. Ledit assemblage est réalisé par enroulement
10 hélicoïdal des tubes et câbles de manière à ce que l'ombilical soit flexible. L'assemblage qui forme alors un conduit interne étanche est entouré d'une gaine d'étanchéité externe en polymère thermoplastique élastomère selon le procédé de l'invention décrit ci-dessus.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une structure tubulaire flexible (10) destinée à l'exploitation pétrolière offshore, ledit procédé étant du type selon lequel :

- on fournit un conduit interne étanche (12,14, 16, 18) ;
- on fournit un polymère thermoplastique élastomère;
- on forme par extrusion à chaud une couche ramollie (33) dudit polymère thermoplastique élastomère autour dudit conduit interne étanche (12,14, 16, 18) ;
- on refroidit ladite couche ramollie (33) pour obtenir au moins une gaine polymérique (20) d'une épaisseur déterminée autour dudit conduit interne étanche (12,14, 16, 18) ;

caractérisé en ce que ledit polymère thermoplastique élastomère comprend un polymère thermoplastique à base de polypropylène (PP) et un élastomère à base de terpolymère éthylène-propylène-diène-monomère (EPDM),

et en ce qu'on fournit en outre un agent compatibilisant pour mélanger ensemble ledit polymère thermoplastique élastomère et ledit agent compatibilisant avant ladite extrusion à chaud, de manière à augmenter la miscibilité dudit polymère thermoplastique à base de polypropylène et dudit élastomère à base de terpolymère éthylène-propylène-diène-monomère (EPDM) durant l'extrusion, par quoi l'allongement à la rupture de ladite gaine polymérique (20) est augmenté.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fournit un polymère choisi parmi les polymères à base de polyoléfine ou de styrène-éthylène-butadiène-styrène (SEBS) comme agent compatibilisant.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on fournit en outre un agent nucléant, et en ce qu'on mélange ensemble ledit agent nucléant, ledit agent compatibilisant, ledit polymère thermoplastique à base de polypropylène et ledit élastomère à base de terpolymère éthylène-propylène-diène-monomère avant ladite extrusion à chaud.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on fournit un agent nucléant comportant un sel de phosphate et / ou un sel de dicarboxylate.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on fournit un polymère thermoplastique élastomère comportant entre 40% et 70% en poids dudit polymère thermoplastique à base de polypropylène, entre 10% et 20% en poids dudit élastomère à base de terpolymère éthylène-propylène-diène, et entre 1% et 20% en poids dudit agent compatibilisant.

10 6. Procédé selon les revendications 3 ou 4 et 5, caractérisé en ce qu'on fournit un polymère thermoplastique élastomère comportant en outre entre 0,1% et 1% en poids d'agent nucléant.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit polymère thermoplastique élastomère est obtenu
15 selon un procédé de vulcanisation dynamique.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on forme par extrusion à chaud une couche ramollie dudit polymère thermoplastique élastomère autour dudit conduit interne étanche (18) de manière à obtenir une gaine polymérique d'une épaisseur supérieure à
20 10 mm autour dudit conduit interne étanche (18).

9. Structure tubulaire flexible (10) destinée à l'exploitation pétrolière offshore, ladite structure tubulaire flexible comprenant un conduit interne étanche (12, 14, 16, 18), et au moins une gaine (20) en polymère thermoplastique élastomère d'une épaisseur déterminée autour dudit conduit interne étanche (12, 14, 16, 18), ladite gaine (20) étant obtenue en extrudant à
25 chaud une couche ramollie (33) dudit polymère thermoplastique élastomère autour dudit conduit interne étanche (12, 14, 16, 18) et en refroidissant ladite couche ramollie (33);

caractérisée en ce que ledit polymère thermoplastique élastomère
30 comprend un polymère thermoplastique à base de polypropylène et un élastomère à base de terpolymère éthylène-propylène-diène-monomère,

et en ce qu'il comprend en outre un agent compatibilisant pour augmenter durant l'extrusion, la miscibilité dudit polymère thermoplastique à base de polypropylène et dudit élastomère à base de terpolymère éthylène-propylène-

diène-monomère, par quoi l'allongement à la rupture de ladite gaine (20) est augmenté.

10. Structure tubulaire flexible selon la revendication 9, caractérisée en ce que ledit agent compatibilisant est un polymère choisi parmi l'ensemble
5 des polymères comprenant les polymères à base de polyoléfine et les polymères à base de styrène-éthylène-butadiène-styrène (SEBS), ou un mélange de ces polymères.

11. Structure tubulaire flexible selon la revendication 9 ou 10, caractérisée en ce que ledit polymère thermoplastique élastomère comprend un
10 agent nucléant destiné à induire une répartition homogène de cristallites suivant ladite épaisseur déterminée.

12. Structure tubulaire flexible selon la revendication 11, caractérisée en ce que ledit agent nucléant comporte un sel de phosphate et / ou un sel de dicarboxylate.

13. Structure tubulaire flexible selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisée en ce que ledit polymère thermoplastique élastomère comprend entre 40% et 70% en poids dudit polymère thermoplastique à base de polypropylène, entre 10% et 20% en poids dudit élastomère à base de terpolymère éthylène-propylène-diène-monomère, et
15 entre 1% et 20% en poids dudit agent compatibilisant.

14. Structure tubulaire flexible selon les revendications 11 ou 12 et 13, caractérisée en ce que ledit polymère thermoplastique élastomère comprend en outre, entre 0,1% et 1% en poids d'agent nucléant.

15. Structure tubulaire flexible selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, caractérisée en ce que ladite gaine polymérique (20) présente une épaisseur supérieure à 10 mm autour dudit conduit interne étanche (12, 14, 16, 18).

16. Structure tubulaire flexible selon l'une quelconque des revendications 9 à 15, caractérisée en ce que ledit conduit interne étanche (12, 14, 16, 18) comprend de l'intérieur vers l'extérieur de ladite conduite, une gaine polymérique interne (12) d'étanchéité, des fils de renfort enroulés autour de ladite gaine polymérique interne d'étanchéité pour former au moins une couche de renfort (14, 16, 18).

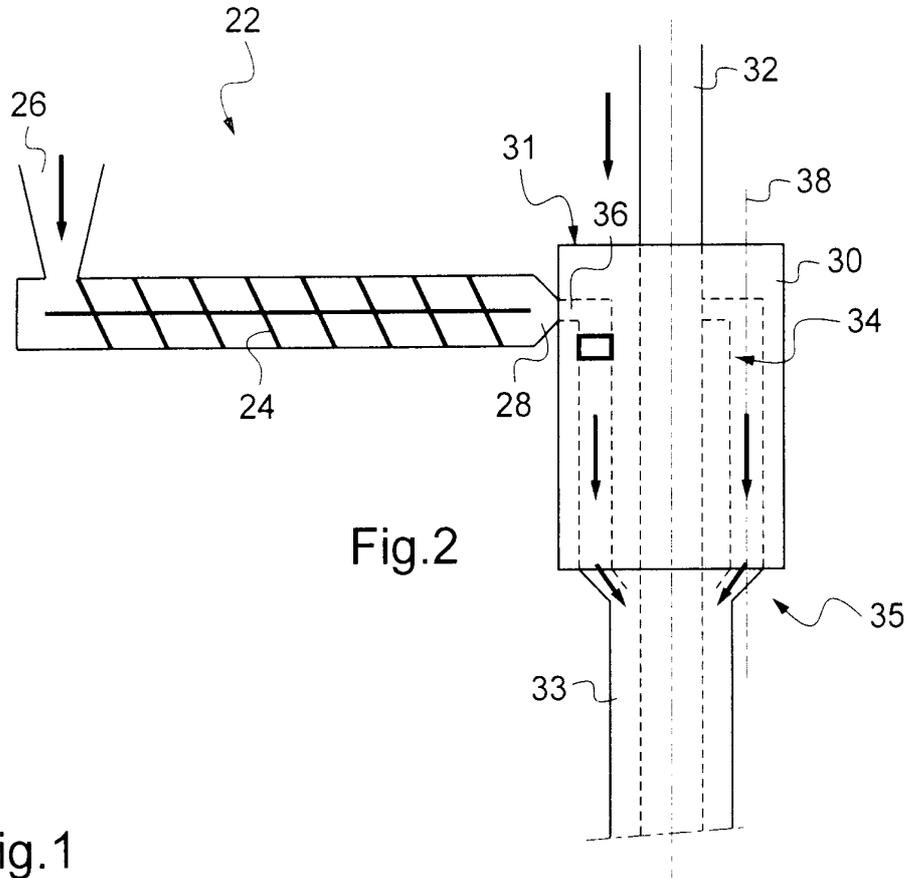
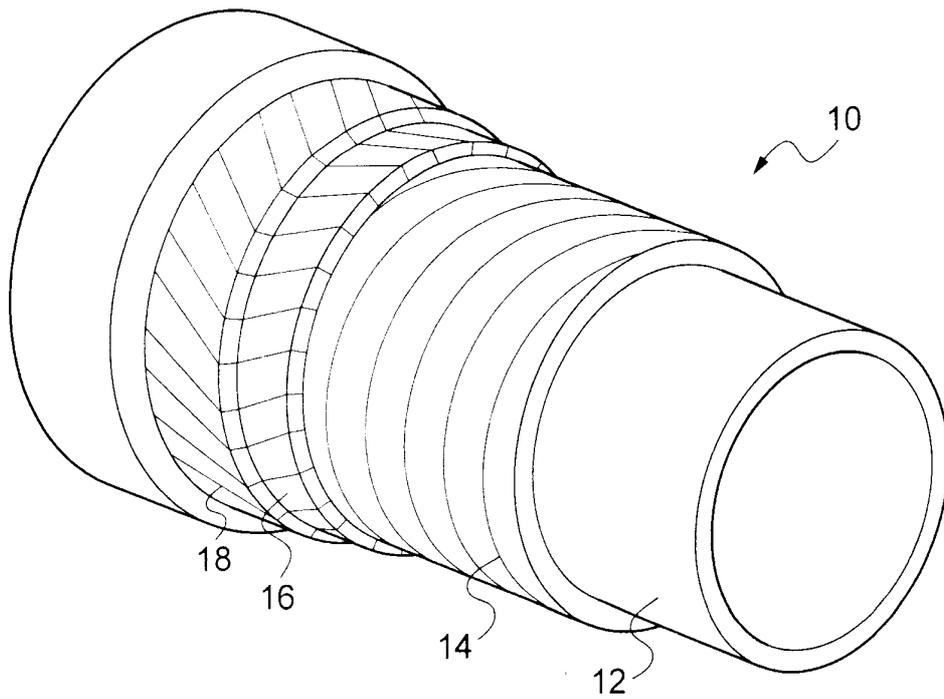


Fig. 1





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 721544
FR 0902307

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	EP 1 619 218 A (ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS [US]) 25 janvier 2006 (2006-01-25) * alinéas [0002], [0003], [0006] - [0008], [0012] - [0016], [0028], [0029], [0034], [0050] - [0052]; revendication 16; exemples *	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08L C08K B29C F16L
Y	WO 03/078134 A (NKT FLEXIBLES IS [DK]; PROCIDA INGER-MARGRETHE [DK]) 25 septembre 2003 (2003-09-25) * page 1, ligne 18-30 - page 4 * * page 8, ligne 32 - page 9, ligne 33 * * page 18, ligne 34 - page 23, ligne 30; revendication 12; figure 1 *	1-16	
Y	WO 95/23685 A (AEROQUIP CORP [US]) 8 septembre 1995 (1995-09-08) * revendications; figure 1 *	1-16	
Y	US 6 100 334 A (ABDOU-SABET SABET [US]) 8 août 2000 (2000-08-08) * colonne 1, ligne 6 - colonne 2, ligne 19 *	1-16	
Y	WO 2004/033551 A (POLYONE CORP [US]; JARUS DAVID A [US]; ROGUNOVA MARINA A [US]; ADUR AS) 22 avril 2004 (2004-04-22) * page 8, ligne 7 - page 10, ligne 30; revendications; tableaux *	1-16	
Y	US 2006/116474 A1 (JARUS DAVID A [US] ET AL) 1 juin 2006 (2006-06-01) * alinéas [0003] - [0019], [0058]; tableaux *	1-16	
----- -/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 septembre 2009		Kopp, Christian	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

3
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 721544
FR 0902307

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 6 465 551 B1 (ZHAO XIAODONG EDWARD [US] ET AL) 15 octobre 2002 (2002-10-15) * colonne 5, ligne 11 - colonne 7, ligne 20; exemples *	1-16	
Y	US 2006/014903 A1 (VROMMAN THIERRY [BE]) 19 janvier 2006 (2006-01-19) * alinéas [0030], [0031], [0036]; revendication 6; figure 1 *	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		7 septembre 2009	Kopp, Christian
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

3
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0902307 FA 721544**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 07-09-2009

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1619218	A	25-01-2006	AT 397039 T	15-06-2008
WO 03078134	A	25-09-2003	AT 335583 T	15-09-2006
			AU 2003226900 A1	29-09-2003
			BR 0308435 A	18-01-2005
			CA 2478814 A1	25-09-2003
			EP 1494845 A1	12-01-2005
			US 2005221033 A1	06-10-2005
WO 9523685	A	08-09-1995	BR 9506981 A	16-09-1997
			DE 19581554 B4	26-10-2006
			DE 19581554 T0	07-05-1997
			GB 2301417 A	04-12-1996
			JP 2960170 B2	06-10-1999
			JP 9509626 T	30-09-1997
			US 5570711 A	05-11-1996
US 6100334	A	08-08-2000	AUCUN	
WO 2004033551	A	22-04-2004	AU 2003279868 A1	04-05-2004
			BR 0315039 A	16-08-2005
			CN 1774472 A	17-05-2006
			EP 1551919 A2	13-07-2005
US 2006116474	A1	01-06-2006	AUCUN	
US 6465551	B1	15-10-2002	AT 407920 T	15-09-2008
			US 2002177642 A1	28-11-2002
			US 6534574 B1	18-03-2003
US 2006014903	A1	19-01-2006	AUCUN	