

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 941 701

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

09 50569

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 23/04** (2006.01), C 08 L 51/06, 33/06, C 09 J 123/04, 151/06, 133/06, B 32 B 27/08, 27/32, 7/10, F 16 L 9/147, 58/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30.01.09.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 06.08.10 Bulletin 10/31.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE Société anonyme* — FR.

⑦2 Inventeur(s) : GERBAULET ARNAUD, DEVISME SAMUEL et QUILLET LAURENT.

⑦3 Titulaire(s) : *ARKEMA FRANCE Société anonyme.*

⑦4 Mandataire(s) : *ARKEMA FRANCE.*

⑤4 COMPOSITION ADHESIVE A BASE DE POLYETHYLENE GREFFE.

⑤7 L'invention porte sur une composition adhésive comprenant par rapport à sa masse totale:

- de 1 à 40% d'un polyéthylène (A) greffé par un monomère fonctionnel ou un mélange d'un polyéthylène (A1) avec un second polymère (A2) différent de (A1), ce mélange de (A1) et (A2) étant co-greffé par un monomère fonctionnel insaturé, la teneur en masse de monomère fonctionnel insaturé par rapport à (A) étant comprise dans la gamme allant de 30 à 100000 ppm;

- de 25 à 98% d'un polyéthylène (B) non greffé ayant une densité allant de 0,900 à 0,965;

- de 1 à 35% d'un produit élastomérique (C).

L'invention a également pour objet une structure multicouche comprenant cette composition, cette structure pouvant servir comme protection de tubes métalliques utilisés pour la fabrication d'oléoducs et de gazoducs.

FR 2 941 701 - A1



COMPOSITION ADHESIVE A BASE DE POLYETHYLENE GREFFE**Domaine de l'invention**

La présente invention a pour objet une composition adhésive comprenant du polyéthylène greffé.

- 5 Cette composition permet la fabrication de structures multicouches qui peuvent être utilisées comme structures protectrices de tubes, ces tubes pouvant être utilisés par exemple pour la fabrication d'oléoducs ou de gazoducs.

10 **Etat de l'art**

- Le développement de la demande énergétique mondiale nécessite la construction de nouveaux oléoducs et de gazoducs afin de permettre le transit du pétrole et du gaz des pays producteurs vers les pays consommateurs. Ces oléoducs et gazoducs sont fabriqués à partir de
- 15 tubes métalliques connectés entre eux. Ces tubes métalliques sont généralement protégés de l'environnement extérieur par des revêtements afin d'empêcher leur corrosion, par exemple par un revêtement en polyoléfine (généralement en polypropylène ou en polyéthylène). Comme les polyoléfines n'adhèrent pas au métal, on
- 20 utilise généralement des couches intermédiaires qui permettent l'application du revêtement en polyoléfine. Par exemple, on peut utiliser des couches intermédiaires de résine époxy et de composition adhésive à base de polyoléfine, également appelée « liant » dans la présente description.

- 25 Sur la Figure 1, on a représenté un exemple de tube métallique creux (1) recouvert d'une structure multicouche protectrice. Sur cette Figure, cette structure protectrice est composée de la manière suivante en partant de la surface métallique du tube, une couche de résine époxy (3), une couche de liant (5) et une couche
- 30 de polyoléfine(7).

- Pour que ces structures puissent être utilisées pour la construction d'oléoducs ou de gazoducs, il est nécessaire qu'elles soient homologuées dans chacun des pays où elles doivent être utilisées. Généralement, l'homologation consiste en une mesure de
- 35 l'adhérence entre la couche de revêtement en polyoléfine et la couche de la résine époxy, cette adhérence étant conférée par la présence de liant entre les deux couches. Les conditions de cette

homologation peuvent être différentes pour chaque pays. Selon les pays, les deux couches doivent adhérer à température ambiante et/ou à haute température, c'est-à-dire 80°C. Il est donc nécessaire de fabriquer des liants qui adhèrent aussi bien à
5 température ambiante qu'à haute température, afin de pouvoir les utiliser dans tous les pays, quel que soit le protocole d'homologation.

Des compositions de liant ont déjà été décrites dans l'art
10 antérieur. Par exemple, il est décrit dans le document WO2006125913 un liant comprenant un mélange d'un polyéthylène (PE) ayant une densité comprise entre 0,94 et 0,98 avec un polypropylène, ledit mélange étant co-greffé par un monomère fonctionnel insaturé et pouvant être dilué dans un polyéthylène
15 non greffé ayant une densité comprise entre 0,94 et 0,98. Ce liant est utilisé pour la fabrication de tubes dans la construction d'oléoducs.

Ce liant présente une bonne adhérence à température ambiante jusqu'à 80°C.

20 Pour mesurer cette adhérence, dans une première étape, on découpe après formation du tube une languette à l'aide d'un couteau ou d'un burin : ceci constitue l'étape d'« amorçage ». Cette languette est découpée au niveau du liant, entre les couches de résine époxy et de polyoléfine. Dans une seconde étape, on mesure
25 la force d'adhérence en fixant un mors sur la languette formée lors de la première étape : en tirant sur la languette on mesure la force de pelage. En plus d'une bonne adhérence, il est donc nécessaire que l'étape d'amorçage de la languette soit facile. Pour les liants dont l'amorçage n'est pas possible à température
30 ambiante, il est nécessaire de le réaliser après chauffage du tube. Ce chauffage constitue une étape supplémentaire de manipulation. De plus, les protocoles d'homologations dans certains pays interdisent un tel chauffage, ce qui empêche donc l'utilisation de ces liants dans ces pays. Or, l'amorçage n'est
35 pas facile voire impossible à température ambiante avec le liant décrit dans ce document.

Une autre composition de liant est divulguée dans le document EP1043375, ce liant comprenant un mélange d'un polyéthylène ayant une densité comprise entre 0,935 et 0,980 avec un polymère choisi parmi les élastomères, les polyéthylènes de très basse densité, ledit mélange étant co-greffé par un acide carboxylique insaturé et dilué dans un polyéthylène de densité comprise entre 0,93 et 0,95. Ce liant peut être utilisé pour former une structure multicouche par exemple dans les emballages souples ou les réservoirs essence et ne concerne pas les tubes métalliques utilisés pour la fabrication d'oléoduc.

Il existe donc encore aujourd'hui un besoin de trouver de nouvelles compositions de liant permettant la fabrication de structures multicouches utiles pour la construction d'oléoducs ou de gazoducs. Plus particulièrement, il est nécessaire que ces liants permettent d'obtenir une bonne adhérence avec les couches qui lui sont directement liées à température ambiante ainsi qu'à haute température, et que l'amorçage pour la mesure de cette adhérence soit aisé à température ambiante.

20

Résumé de l'invention

L'invention porte justement sur une nouvelle composition permettant de remédier aux inconvénients présentés ci-dessus.

Cette composition comprend par rapport à sa masse totale :

- 25 • de 1 à 40% d'un polyéthylène (A) greffé par un monomère fonctionnel insaturé ou un mélange d'un polyéthylène (A1) avec un second polymère (A2) différent de (A1), ce mélange de (A1) et (A2) étant cogreffé par un monomère fonctionnel insaturé, la teneur en masse de monomère fonctionnel par rapport à (A) étant comprise dans la gamme allant de 30 à 30 100000 ppm ;
- de 25 à 98% d'un polyéthylène (B) non greffé ayant une densité allant de 0,900 à 0,965 ;
- de 1 à 35% d'un produit élastomérique (C).

35

Cette nouvelle composition présente une bonne adhérence à température ambiante ou à haute température (par exemple 80°C)

avec de nombreux supports, par exemple des supports en polyéthylène ou en résine époxy. On considère généralement que l'adhérence à température ambiante est bonne lorsque la force de pelage est au moins supérieure à 250N/cm selon la norme NF A 49-710. On considère généralement que l'adhérence à 80°C est bonne lorsque la force de pelage est au moins supérieure à 100N/cm (NF A 49-710). La composition peut être utilisée dans tout type de structure multicouche. Une utilisation préférentielle de cette composition est dans le revêtement de tuyaux (pipe coating) intégrant des structures comprenant une couche de polyéthylène. La présente invention est particulièrement utile pour les surfaces métalliques revêtues de polyéthylène (PE). La demanderesse a découvert que ce liant permet la formation de structures multicouches présentant d'excellentes propriétés d'adhérence entre les différentes couches, tout en présentant un coût de fabrication peu élevé. L'amorçage de la structure est aisé, en particulier pour les structures de type résine époxy/liant/revêtement en PE. Différents modes préférés de réalisation de l'invention sont décrits ci-dessous ; il est précisé que ces différents modes peuvent être combinés entre eux.

Avantageusement, la composition selon l'invention comprend, par rapport à sa masse totale, de 10 à 30% en masse du polyéthylène greffé ou du mélange cogreffé (A), de 40 à 80% du polyéthylène non greffé (B) et de 10 à 30% en masse du produit élastomérique (C).

Selon un mode de réalisation, le polyéthylène (B) est un polyéthylène obtenu par catalyse métallocène.

De manière avantageuse, la densité du polyéthylène (B) est comprise entre 0,910 et 0,940.

Selon un mode de réalisation, le polyéthylène (B) est un polyéthylène de basse densité linéaire (PEBDL).

De manière préférée, le polyéthylène (B) comprend au moins 95% en moles d'éthylène.

Préférentiellement, le monomère fonctionnel greffé sur le polyéthylène ou sur le mélange co-greffé (A) est un acide carboxylique insaturé ou un anhydride insaturé de cet acide.

- 5 Dans le cas où le polymère (A) est un mélange co-greffé, il comprend préférentiellement de 90 à 20 parties de polyéthylène (A1) et de 10 à 80 parties de polymère (A2).

- 10 Le polymère (A2) est avantageusement une polyoléfine. Cette polyoléfine est, de manière préférée, choisie parmi les homopolymères et les copolymères de l'éthylène et/ou du propylène. Tout préférentiellement, la polyoléfine (A2) est un homopolymère ou un copolymère de l'éthylène et d'alpha-oléfine différent de (A1).

15

Selon un mode de réalisation, le polymère (A) est un mélange cogreffé de d'un polyéthylène métallocène (A1) et un polyéthylène basse densité linéaire (A2) non métallocène.

- 20 Préférentiellement, la densité de (A1) est comprise dans la gamme allant de 0,860 à 0,96 g/cm³. Préférentiellement, la densité de (A2) est comprise dans la gamme allant de 0,9 à 0,94 g/cm³.

- 25 Selon un mode de réalisation, le polyéthylène (B) comprend au moins 95% en moles d'éthylène. De manière préférée, ce polyéthylène est un homopolymère ou un copolymère d'éthylène et d'alpha-oléfine. Préférentiellement, (B) est un PE métallocène.

- 30 De manière préférée, le produit élastomérique (C) a un module de flexion inférieur à 100MPa, ce module étant mesuré selon la norme ISO 178 : 2001.

- 35 Selon une première version de l'invention, le produit élastomérique (C) est choisi parmi les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle ou terpolymères éthylène (méth)acrylates d'alkyle-anhydride maléique.

Selon une seconde version de l'invention, le produit élastomérique (C) est un copolymère de l'éthylène avec une alpha-oléfine dont la densité est dans la gamme allant de 0,860 à 0,900, tels que les copolymères d'éthylène et de propylène comme par exemple les caoutchoucs éthylène-propylène comprenant un diène (EPDM), les
5 caoutchoucs éthylène-propylène ne comprenant pas de diène (EPR) ou les polyéthylènes très basse densité (PETBD).

Selon une version préférée de l'invention, la composition
10 comprend :

- de 10 à 30% en masse du mélange cogreffé (A) d'un polyéthylène obtenu par catalyse métallocène (A1) avec un polyéthylène obtenu par catalyse Ziegler-Natta (A2), ce mélange de (A1) et (A2) étant cogreffé par de l'anhydride
15 maléïque, la teneur en masse de monomère fonctionnel par rapport à (A) étant comprise dans la gamme allant de 30 à 100000 ppm ;
- de 40 à 80% du polyéthylène métallocène non greffé (B) ayant une densité allant de 0,900 à 0,965 ;
- 20 • et de 10 à 30% en masse d'un copolymère éthylène-(méth)acrylate d'alkyle (C).

Un autre objet de l'invention est un film de la composition selon l'invention.

25 L'invention porte également sur une structure multicouche comprenant au moins une couche de composition selon l'invention sur au moins une autre couche dite « couche support ».

30 Selon une première variante de structure selon l'invention, la couche support comprend une polyoléfine, cette polyoléfine étant préférentiellement un polyéthylène.

Selon une seconde variante de structure selon l'invention, la
35 couche support comprend une résine époxy.

Une structure préférée de l'invention comprend une couche de la composition, ladite couche étant comprise entre une première couche support comprenant une résine époxy et une seconde couche support comprenant du polyéthylène.

5

L'invention porte également sur l'utilisation de la composition ou d'une structure selon l'invention dans des tubes, en particulier pour la protection à la corrosion de tubes métalliques.

- 10 L'invention a également pour objet un tube recouvert par la structure selon l'invention. Ce tube est de préférence métallique. De manière toute préférée, le tube est recouvert d'une structure multicouche protectrice comprenant une résine époxy, une couche de liant selon l'invention et une couche de revêtement en
- 15 polyoléfine, lesdites couches allant de l'intérieur vers l'extérieur du tube.

- Le tube selon l'invention peut être avantageusement utilisé pour transporter des gaz ou des liquides, tout particulièrement des
- 20 produits pétroliers ou des gaz.

D'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description qui suit.

25 **Description de la Figure annexée**

- La description qui va suivre est donnée uniquement à titre illustratif et non limitatif en référence à la figure annexée, dans laquelle la Figure 1, déjà décrite, est une vue de coupe
- 30 représentant un exemple de tube (1) recouvert d'une structure protectrice, cette structure protectrice étant composée successivement d'une couche de résine époxy (3), de liant (5) et de polyoléfine (7).

35 **Description détaillée de l'invention**

La composition selon l'invention comprend par rapport à sa masse totale :

- de 1 à 40% d'un polyéthylène (A) greffé par un monomère fonctionnel ou un mélange d'un polyéthylène (A1) avec un second polymère (A2) différent de (A1), ce mélange de (A1) et (A2) étant co-greffé par un monomère fonctionnel, la teneur en masse de monomère fonctionnel par rapport à (A) étant comprise dans la gamme allant de 30 à 100000 ppm ;
- de 25 à 98% d'un polyéthylène (B) non greffé ayant une densité allant de 0,900 à 0,965 ;
- de 1 à 35% d'un produit élastomérique (C).

10

Le polyéthylène (PE) (A) ou (A1) peut être un homopolymère de l'éthylène ou un copolymère comprenant au moins 50% en moles d'éthylène et d'une seconde alpha-oléfine. Préférentiellement, le nombre de moles d'éthylène est supérieur à 90%, de manière toute préférée supérieur à 95%.

15

Dans la présente description, on entend par copolymère un polymère obtenu par copolymérisation d'au moins deux co-monomères différents.

20

Comme seconde alpha-oléfine capable de copolymériser avec l'éthylène, on peut utiliser avantageusement le 1-butène, le 1-hexène, le 1-octène ou le 1-décène.

La densité du PE (A) ou (A1) mesurée selon la norme ASTM D 1505 peut être de 0,860 à 0,96, avantageusement de 0,900 à 0,940, par exemple de 0,910 à 0,935.

25

Tout préférentiellement, le polyéthylène (A) ou (A1) est un polyéthylène à basse densité linéaire (PEBDL) : ce polymère se présente sous une forme substantiellement linéaire avec un faible nombre de longues chaînes. Par longue chaîne, on entend une chaîne produite lors de la polymérisation de l'éthylène et non celles éventuellement introduites par la seconde alpha-oléfine ayant copolymérisé avec l'éthylène. Selon l'invention, on considère que le nombre de longues chaînes est faible lorsque son nombre moyen est inférieur ou égal à 0,01 pour un nombre de 100 atomes de carbone, préférentiellement inférieur ou égal à 0,005.

30

35

On peut mesurer ce nombre de chaînes de carbone en utilisant la résonance magnétique nucléaire selon la méthode spectroscopique

quantitative décrite par Randall dans Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, pages 285-297.

Ce PEBDL peut être obtenu par voie catalytique, en utilisant des catalyseurs de type Phillips, Ziegler-Natta ou métallocène.

- 5 Selon un mode de réalisation, le PEBDL est un polyéthylène métallocène. Dans la demande, on désigne par polyéthylène métallocène le PE fabriqué en présence d'un catalyseur mono-site constitué généralement d'un atome d'un métal pouvant être par exemple du zirconium ou du titane et de deux molécules cycliques
- 10 alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium
- 15 peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.

- Selon l'invention, le PE (A) ou (A1) peut être avantageusement
- 20 caractérisé par son rapport $\overline{Mw} / \overline{Mn} < 3$ et de préférence < 2 dans lequel $\overline{Mw}$ et $\overline{Mn}$ désignent respectivement la masse molaire moyenne en poids et la masse molaire moyenne en nombre.

- Selon l'invention, le rapport des masses molaires moyennes en poids et en nombre peut être mesuré par exemple par
- 25 chromatographie par perméation de gel (GPC) en mettant le polymère en solution dans du tétrahydrofurane.

- Dans le cas où un mélange d'un polyéthylène (A1) avec un second polymère (A2) est utilisé, (A2) est différent de (A1).
- 30 Avantageusement, le polymère (A2) est une polyoléfine. La polyoléfine est préférentiellement choisie parmi les homopolymères de l'éthylène ou les copolymères de l'éthylène et d'une autre oléfine, tels que par exemple le 1-butène, le 1-hexène, le 1-octène ou le 1-décène. De manière préférée, le polymère (A2) est
- 35 un polyéthylène et tout préférentiellement un polyéthylène à basse densité linéaire. Préférentiellement, le PEBDL est obtenu par catalyse Ziegler-Natta.

Les catalyseurs "Ziegler-Natta" sont généralement constitués d'un composé halogéné d'un métal de transition des groupes 4 ou 5, par exemple le titane ou le vanadium, et d'un composé alkylé d'un métal des groupes 2, 12, 13, par exemple le béryllium, le magnésium, le zinc ou l'aluminium. A titre d'exemple, on peut citer la combinaison TiCl_4 avec $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Préférentiellement, le PE (A2) est caractérisé par un rapport $\overline{M}_w / \overline{M}_n > 3$.

La densité de (A2) peut être comprise dans la gamme allant de 0,9 à 0,94, par exemple de 0,905 à 0,925.

Selon une variante toute préférée de l'invention, (A) est un mélange d'un polyéthylène (A1) obtenu par catalyse métallocène et d'un polyéthylène non métallocène (A2). Selon cette variante, le polyéthylène (A2) est préférentiellement un PEBDL. Le polyéthylène (A2) peut être obtenu par catalyse Ziegler-Natta.

Le polyéthylène (A) ou le mélange de polyéthylène (A1) et de polymère (A2) est (co-)greffé par un monomère fonctionnel insaturé.

Préférentiellement, le monomère fonctionnel insaturé est un monomère choisi parmi :

- les acides carboxyliques insaturés et leurs sels, préférentiellement ceux comprenant de 2 à 30 atomes de carbone, par exemple l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique et les sels de ces mêmes acides ;
- les anhydrides d'acide carboxylique, préférentiellement ceux comprenant de 4 à 30 atomes de carbone : ils peuvent être choisis par exemple parmi les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4-méthylèncyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, et x-méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxylique.

Préférentiellement, on utilise l'anhydride maléique comme monomère fonctionnel insaturé.

La quantité massique de (A) est comprise dans la gamme de 1 à 40% par rapport à la masse totale de la composition, avantageusement entre 5 et 40%, préférentiellement de 10 à 35%, voire de 10 à 30%.

- 5 La réaction de greffage peut alors être réalisée selon un procédé batch en solution ou, préférentiellement, selon un procédé continu avec un outil de mélange en fondu qui sont des techniques bien connues de l'homme du métier. Dans le cas d'un procédé de greffage continu, on utilise un outil d'extrusion des matières plastiques à
- 10 l'état fondu connu de l'homme de l'art. A titre d'exemple, on peut citer les mélangeurs internes, les mélangeurs à cylindre, les extrudeuses monovis, bi-vis contra ou co-rotatives, les comalaxeurs continus. L'outil de greffage peut être l'un des outils cités ci-dessus ou leur association, comme par exemple un
- 15 comalaxeur associé à une extrudeuse monovis, une extrudeuse bi-vis corotative associée à une pompe. Dans le cas d'une extrusion, l'outil comprend de préférence une zone de fusion du polymère, une zone de mélange et réaction entre les espèces présentes et une zone de détente/dégazage pour éliminer les composés volatils.
- 20 L'outil peut être équipé d'un système de filtration et/ou d'un système de granulation à joncs ou sous eau. Le polyéthylène (A) ou le mélange de polyéthylène (A1) et du polymère (A2) est introduit en présence d'un générateur de radicaux et du monomère fonctionnel dans l'outil dont la température du corps est régulée, cette
- 25 température étant choisie en adéquation avec la cinétique de décomposition du générateur de radicaux. On préfère utiliser comme générateur de radicaux pour le greffage continu les familles des peroxydes de dialkyl, des hydroperoxydes ou des peroxycétales. Préférentiellement, on utilise une température allant de 100 à
- 30 300°C, plus préférentiellement de 180 à 250°C.
- Le polyéthylène, le monomère de greffage et le générateur de radicaux peuvent être introduit simultanément ou séparément dans l'outil d'extrusion. En particulier, le monomère et/ou le générateur de radicaux peuvent être introduit simultanément avec
- 35 le polymère en alimentation principale, soit séparément en injection liquide le long de l'outil.

A l'étape d'injection, on peut associer au monomère et/ou au générateur de radicaux une fraction d'un solvant du polymère. Cette fraction de solvant a pour but de faciliter le mélange entre les espèces réactives ainsi que l'élimination des composés volatils lors de l'étape de dégazage.

A l'étape de détente/dégazage, on applique un vide adapté à la dévolatilisation des composés volatils, le niveau de vide pouvant aller quelques millibars à plusieurs centaines.

Le polymère greffé peut être récupéré en sortie de l'outil d'extrusion sous forme de granulé à l'aide d'un outil de granulation.

Dans le polymère modifié par greffage, la quantité du monomère greffé sur le polymère (A) peut être choisie d'une façon appropriée, généralement dans la gamme allant de 30 à 100000 ppm, de préférence de 600 à 50000 ppm, par rapport au poids total du polymère greffé. La quantité du monomère greffé sur le polymère (A) est déterminée par dosage des fonctions succiniques par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Le polyéthylène (B) non greffé est un polyéthylène ayant une densité comprise dans la gamme allant de 0,900 à 0,965, c'est à dire qu'il peut être un polyéthylène basse densité, un PEBDL, un polyéthylène moyenne densité ou un polyéthylène haute densité. Ce polyéthylène (B) peut être choisi parmi les homopolymères de l'éthylène ou les copolymères de l'éthylène et d'une autre oléfine, tels que par exemple le 1-butène, le 1-hexène, le 1-octène ou le 1-décène. La densité du PE (B) est avantageusement comprise dans la gamme allant entre 0,900 et 0,940, préférentiellement entre 0,925 et 0,940. Il s'agit préférentiellement d'un PEBDL. Le PE (B) est avantageusement obtenu par catalyse métallocène.

La quantité massique de (B) par rapport à la masse totale de la composition est comprise dans la gamme allant de 25 à 98%, préférentiellement de 40 à 80%.

Avantageusement, le polyéthylène (B) non greffé comprend au moins 90% en moles d'éthylène, préférentiellement au moins 95% en moles d'éthylène.

Le produit élastomérique (C) est différent de (A) et (B).

Le produit élastomérique (C) peut avoir un module de flexion inférieur ou égal à 100MPa, préférentiellement inférieur ou égal à 80MPa, tout préférentiellement inférieur ou égal à 40MPa, ce module étant mesuré selon la norme ISO 178 : 2001. Ce module de flexion peut être également supérieur à 1MPa.

A titre d'exemple de produit élastomérique (C), on peut citer les polymères choisis parmi :

- 10 • les copolymères éthylène-alpha-oléfine dont la densité est dans la gamme allant de 0,860 à 0,90 tels que les copolymères éthylène-propylène choisis parmi les EPR (abréviation d'éthylène-propylène-rubber) et les EPDM (abréviation éthylène-propylène-diène EPDM), et les polyéthylènes très
- 15 basse densité (PETBD) qui sont généralement des copolymères éthylène-butène-1, éthylène-hexène-1, éthylène-octène-1 ;
- les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle ou copolymères éthylène-(méth)acrylates d'alkyle-anhydride maléique ;
- 20 • les copolymères éthylène-ester vinylique d'acide carboxylique tel que le copolymère éthylène-acétate de vinyle ;
- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS) ou les
- 25 copolymères statistiques styrène-butadiène (SBR) ;
- les polyisoprènes ;
- les polybutadiènes.

La quantité massique de (C) par rapport à la masse totale de la composition est comprise dans la gamme allant de 1 à 35%,

30 préférentiellement de 10 à 30%.

Selon un mode de réalisation, la composition comprend, par rapport sa masse totale, entre 5 et 40% (bornes exclues) en masse du polyéthylène greffé ou du mélange co-greffé (A), de 30 à 75% du

35 polyéthylène non greffé (B) et de 10 à 30% en masse du produit (C).

Selon un autre mode de réalisation, la composition comprend, par rapport sa masse totale, de 10 à 30% en masse du polyéthylène greffé ou du mélange cogreffé (A), de 40 à 80% du polyéthylène non greffé (B) et de 10 à 30% en masse du produit (C).

5 Préférentiellement, la composition comprend, par rapport sa masse totale, de 12 à 25% en masse du polyéthylène greffé ou du mélange cogreffé (A), de 50 à 76% du polyéthylène non greffé (B) et de 12 à 25% en masse du produit (C).

10 Les compositions selon l'invention peuvent être préparées par les techniques connues de préparation des thermoplastiques, par exemple par malaxage ou extrusion.

Le liant de l'invention peut comprendre de manière éventuelle divers
15 additifs tels que des antioxydants, des absorbeurs d'ultra-violets, des agents antistatiques, des agents de nucléation, des charges, des agents de glissement et des produits ignifuges.

Des exemples d'absorbeurs d'ultra-violets sont la 2,4-dihydroxybenzophénone, le 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-butylphényl)-5-chlorobenzotriazole,
20 chlorobenzotriazole, 2-(2-hydroxy-3-t-butyl-5-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole, et le bis(2,2',6,6')-tétraméthyl-4-pipéridine)sébacate.

Des exemples d'anti-oxydants sont le 2,6-di-t-butyl-p-crésol, O-t-butyl-p-crésol, tétrakis-[méthylène-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)
25 propionate]méthane, la p-naphtylamine, et la para-phénylènediamine.

Des exemples d'agents anti-statiques sont la lauryldiéthanolamine, palmityl-diéthanolamine, stéaryl-di-éthanolamine, oléyl-diéthanolamine, béhényl-diéthanolamine, polyoxyéthylène-alkylamines, le stéaryl-monoglycéride, et la 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophénone.

30 Des exemples d'agents de nucléation sont le p-tert-butylbenzoate d'aluminium, dibenzylidène-sorbitol et hydroxy-di-p-t-butylbenzoate d'aluminium.

Des charges utilisables sont par exemple les fibres de verres, fibres de carbone, talc, argile, silice, carbonate de calcium,
35 sulfate de baryum, hydroxyde de magnésium, hydroxyde de calcium et oxyde de calcium.

L'agent de glissement a pour fonction de faciliter la fabrication de la composition, en particulier son extrusion. Des exemples d'agents de glissement sont le stéaramide, l'oléamide, l'érucinamide, le stéarate de calcium, le stéarate de zinc, le
5 stéarate d'aluminium, le stéarate de magnésium, et la cire de polyéthylène.

Les exemples de produits ignifuges sont les hydroxydes de métaux, les agents halogénés, l'oxyde d'antimoine, le décabromobiphényl-éther, et la bis(3,5-dibromo-4-bromopropoxyphényl)sulfone.

10 Les quantités de ces autres additifs peuvent être choisies parmi les quantités appropriées qui n'affectent pas d'une façon défavorable les liants de l'invention. Par exemple, rapportées au poids total de la composition, les quantités appropriées sont d'environ 0,01 à 5% en poids pour les antioxydants; environ 0,01 à
15 5% en poids pour les absorbeurs d'ultra-violets; environ 0,01 à 1% en poids pour les agents antistatiques; environ 0,01 à 5% en poids pour les agents de nucléation; environ 0,1 à 60% en poids pour les charges; environ 0,01 à 1% en poids pour les agents de glissement ; et environ 0,1 à 50% en poids pour les produits
20 ignifuges.

On peut obtenir la composition selon l'invention en mélangeant les différentes polyoléfines avec les additifs éventuels en utilisant les techniques connues de mélange des matériaux thermoplastiques,
25 comme par exemple l'extrusion ou le malaxage. On peut utiliser des mélangeurs interne à pales ou à rotors, un mélangeur externe, des extrudeuses mono-vis, bi-vis co-rotatives ou contrarotatives. Préférentiellement, la température de l'outil de mise en œuvre est comprise dans la gamme allant de 90 à 250°C, de manière toute
30 préférée entre 120°C et 200°C.

Avantageusement, la composition finale a un indice de fluidité à l'état fondu (MFI) compris dans la gamme allant de 1 et 10 g/10min (ASTMD1245, 190°C, 2,16kg).

35

On peut fabriquer des films de la composition de liant par les techniques connues de fabrication de film, comme par exemple

d'extrusion à plat (encore appelée « extrusion cast ») ou d'extrusion soufflage de gaine. Préférentiellement, le film a une épaisseur allant de 0,05mm à 2 mm.

- 5 L'invention a pour objet une structure multicouche comprenant une couche de la composition selon l'invention sur au moins une couche support ; les couches en contact direct avec la couche de la composition selon l'invention sont appelées « couche support ».
- La couche de la composition a préférentiellement une épaisseur
- 10 allant de 0,05mm à 2 mm.
- Selon un mode de réalisation, la couche de la composition selon l'invention est en contact avec une couche support comprenant une résine époxy. Avant application, cette résine époxy peut être sous forme de poudre. Préférentiellement cette couche a une épaisseur
- 15 allant de 0,1 à 10 mm.
- Selon un autre mode de réalisation, la couche de la composition selon l'invention est en contact avec une couche support comprenant une polyoléfine. Avantageusement, la polyoléfine est un polyéthylène. Préférentiellement, le polyéthylène a une densité
- 20 supérieure ou égale à 0,92, de préférence comprise dans la gamme allant de 0,92 à 0,97, tout préférentiellement de 0,94 à 0,97.
- Une structure particulièrement préférée combine ces deux derniers modes de réalisation, c'est à dire qu'il s'agit d'une structure comprenant successivement une première couche support comprenant
- 25 une résine époxy, une couche de composition selon l'invention et une couche comprenant une polyoléfine, préférentiellement du polyéthylène. Préférentiellement cette couche a une épaisseur allant de 1 à 50 mm.
- Ces structures peuvent être utilisées pour la protection à la
- 30 corrosion de tubes métalliques ou pour la fabrication de gazoducs ou d'oléoducs.
- Un autre objet de l'invention est un tube comprenant la structure selon l'invention. Le tube est de préférence en métal. De manière toute préférée, le tube selon l'invention comprend les couches
- 35 successives suivantes : couche de métal/ couche comprenant une résine époxy/couche de liant selon l'invention/couche protectrice

comprenant du polyéthylène, lesdites couches allant de l'intérieur vers l'extérieur du tube.

On peut utiliser les techniques connues de l'homme du métier pour fabriquer les tubes selon l'invention. On peut par exemple
5 utiliser des techniques de co-extrusion. Lorsque le centre du tube est en métal, on peut par exemple utiliser ce procédé préféré de fabrication du tube :

- chauffer le tube métallique, par exemple dans la gamme allant de 150 et 250°C° ;
- 10 • appliquer la composition comprenant la résine époxy sous forme de poudre sur le tube, la résine époxy passant alors à l'état fondu ;
- appliquer dans un second temps sur la résine époxy à l'état fondu un film de la composition de liant ;
- 15 • recouvrir dans un troisième temps le film fondu de la composition de liant par la composition comprenant du polyéthylène à l'état fondu.

Le tube selon l'invention peut être avantageusement utilisé pour
20 transporter des gaz ou des liquides, tout particulièrement des produits pétroliers ou des gaz.

La présente invention va être maintenant illustrée par des exemples particuliers de réalisation décrits ci-après. Il est
25 précisé que ces exemples ne visent en aucun cas à limiter la portée de la présente invention.

EXEMPLES

30 Pour réaliser des exemples de la composition selon l'invention et évaluer ses avantages par rapport aux compositions de l'art antérieur, les produits suivants ont été utilisés :

MELANGE COGREFFE (A) : PREPARATION

35 Les polymères compris dans (A) sont un mélange de PEBDL obtenu par catalyse metallocene (A1) ayant une densité de 0,934 avec du PEBDL obtenu par catalyse Ziegler-Natta (A2) ayant une densité de 0,920,

en proportion massiques respectives 70/30. Pour réaliser le mélange de polymère co-greffé, on a utilisé le protocole suivant : On effectue de manière préalable un mélange en sac de (A1) et (A2). On introduit ensuite ce mélange dans une extrudeuse co-rotative comprenant 8 zones de chauffe et ayant le profil de température suivant (de la trémie d'alimentation jusqu'à la tête de l'extrudeuse) : 190°C/190°C/210°C/240°C/250°C/250°C/230°C/230°C. On introduit dans la seconde zone l'anhydride maléique (1,5% en masse par rapport à la masse des polymères introduits) ainsi qu'un initiateur de radicaux à base de 2,5-Di(t-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane (Luperox® 101). On obtient en sortie d'extrudeuse le mélange co-greffé par de l'anhydride maléique.

POLYETHYLENE NON GREFFE (B)

mPE M 3427 est un polyéthylène basse densité linéaire produit par Total Petrochemicals obtenu par catalyse métallocène ayant une densité de 0,934 et un MFI de 2,7 g/10min (ASTM D 1238, 2,16kg, 190°C).

COMPOSE ELASTOMERIQUE (C)

ENGAGE® EG 8200G est un polyéthylène très basse densité produit par DOW ayant un module de flexion de 28 MPa (ISO 178 : 2001) et une densité de 0,882.

LOTRYL® 30BA02 est un copolymère éthylène-acrylate de butyle produit par Arkema ayant un module de flexion de 9 MPa (ISO 178 : 2001).

Les compositions selon l'invention (EX1, EX2 et EX3) et comparative (CP1 et CP2) ainsi que leurs proportions massiques sont reportées Tableau 1 :

Tableau 1

	EX1	EX2	CP1	CP2
COGREFFE (A)	25	25	25	80
mPE M 3427	55	55	75	
ENGAGE® EG 8200G		20		
LOTRYL® 30BA02	20			20

Un exemple comparatif 3 (CP3) a également été réalisé en
 5 cogreffant un mélange de 80% de mPE M 3427 et de 20% LOTRYL®
 30BA02 dans les mêmes conditions que pour la fabrication du
 mélange cogreffé (A).

Pour réaliser les films des formulations selon l'invention et
 10 comparatives, on effectue de manière préalable un mélange en sac
 des différents constituants (A), (B) et/ou (C) de la formulation.
 On introduit ensuite ce mélange des constituants dans une
 extrudeuse co-rotative comprenant 8 zones de chauffe et ayant le
 profil de température suivant (de la trémie d'alimentation jusqu'à
 15 la tête de l'extrudeuse) : 190°C/190°C/210°C/240°C/250°C/250°C/
 230°C/230°C. La vitesse de rotation des vis est réglée à 250 tours
 par minute pour un débit de 20kg/h. En sortie d'extrudeuse se
 trouve une filière plate permettant la formation d'un film de la
 composition

20

On chauffe à 195°C un tube d'acier. On applique sur ce tube une
 résine époxy (Eurokote 714.4) en la pulvérisant. La résine, qui
 prend la forme d'un gel, est recouverte 25 secondes après par
 laminage du film extrudé de la composition adhésive préalablement
 25 obtenu. On applique immédiatement une couche de 3mm d'épaisseur de
 polyéthylène haute densité 4206B (Total Petrochemicals) par
 laminage sur le liant qui est encore à l'état fondu.

Le tube est ensuite refroidi par de l'eau à température ambiante.

30 Les résultats concernant l'adhérence sont reportés Tableau 2. Pour
 mesurer l'adhérence de la résine époxy et de la couche de PE, on

- fait dans une première étape l'amorçage en détachant une languette à l'aide d'un couteau à température ambiante on reporte le terme « OK » dans la colonne « amorçage T ambiante » du Tableau 2 dans le cas où l'amorçage à température ambiante est possible. Si
- 5 l'amorçage est impossible à température ambiante, on chauffe préalablement le tube avant de détacher la languette ; on reporte le terme « échec » dans la ligne « amorçage T ambiante » du Tableau 2 dans le cas où l'amorçage à température ambiante est impossible.
- 10 Lorsque la languette est décollée, on place l'éprouvette dans une enceinte thermique régulée et on applique le protocole de la norme NF A 49-710 pour mesurer les forces de pelage. Les tests sont réalisés à 23°C et 80°C ; les résultats obtenus sont également reportés Tableau 2.

15

Tableau 2

	EX1	EX2	CP1	CP2	CP3
amorçage T ambiante	OK	OK	Echec	OK	OK
F pelage 23°C	371	295	271	159	180
F pelage 80°C	169	124	160	Non mesuré	70

- Les liants selon l'invention ont une excellente adhérence aussi bien à température ambiante qu'à haute température. EX1 et CP2 montrent que l'adhérence est améliorée à température ambiante,
- 20 lorsque l'on remplace une partie du polymère (A) greffé par un polyéthylène (B) non greffé, dans les proportions de la composition selon l'invention.

Revendications

- 1 - Composition comprenant par rapport à sa masse totale :
- de 1 à 40% d'un polyéthylène (A) greffé par un monomère fonctionnel ou un mélange d'un polyéthylène (A1) avec un second polymère (A2) différent de (A1), ce mélange de (A1) et (A2) étant co-greffé par un monomère fonctionnel insaturé, la teneur en masse de monomère fonctionnel insaturé par rapport à (A) étant comprise dans la gamme allant de 30 à 100000 ppm ;
 - de 25 à 98% d'un polyéthylène (B) non greffé ayant une densité allant de 0,900 à 0,965 ;
 - de 1 à 35% d'un produit élastomérique (C).
- 2 - Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comprend, par rapport sa masse totale, de 10 à 30% en masse du polyéthylène greffé ou du mélange cogreffé (A), de 40 à 80% du polyéthylène non greffé (B) et de 10 à 30% en masse du produit élastomérique (C).
- 3 - Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le polyéthylène (B) non greffé est obtenu par catalyse métallocène.
- 4 - Composition selon l'une des revendications 1 à 3 dans laquelle la densité du polyéthylène (B) est comprise entre 0,900 et 0,940.
- 5 - Composition selon l'une des revendications 1 à 4 dans laquelle le monomère fonctionnel greffé sur le polyéthylène ou sur le mélange (A) est un acide carboxylique insaturé ou un anhydride insaturé de cet acide.
- 6 - Composition selon l'une des revendications 1 à 5 dans laquelle (A2) est une polyoléfine.

- 7 - Composition selon la revendication 6 dans laquelle la polyoléfine (A2) est un polyéthylène différent de (A1).
- 8 - Composition selon la revendication 7 caractérisée en ce que
5 (A) est un mélange cogreffé de (A1) et (A2) et que ce mélange comprend de 80 à 20 parties d'un polyéthylène obtenu par catalyse métallocène (A1) de densité comprise dans la gamme allant de 0,865 à 0,950 et de 20 à 80 parties d'un polyéthylène basse densité linéaire (A2) obtenu par catalyse
10 Ziegler-Natta ayant une densité comprise dans la gamme allant de 0,900 à 0,940 g/cm³.
- 9 - Composition selon l'une des revendications 1 à 8 dans laquelle (C) a un module de flexion inférieur à 100MPa, ce module étant
15 mesuré selon la norme ISO 178 : 2001.
- 10 - Composition selon l'une des revendications 1 à 9 dans laquelle (C) est choisi parmi les copolymères éthylène - (méth)acrylate d'alkyle ou terpolymères éthylène
20 (méth)acrylates d'alkyle - anhydride maléïque.
- 11 - Composition selon l'une des revendications 1 à 9 dans laquelle (C) est un est un copolymère de l'éthylène avec une alpha-oléfine dont la densité est dans la gamme allant de
25 0,860 à 0,90.
- 12 - Structure multicouche comprenant au moins une couche de composition (5) selon l'une des revendications 1 à 11 sur au moins une autre couche dite « couche support » (3,7).
30
- 13 - Structure selon la revendication 12 dans laquelle la couche de la composition (5) est comprise entre une première couche support comprenant une résine époxy (3) et une seconde couche support comprenant du polyéthylène (7).
35

- 14** - Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 11 ou d'une structure selon la revendication 12 ou 13 dans des tubes.
- 5 **15** - Utilisation d'une structure selon la revendication 12 ou 13 pour la protection à la corrosion de tubes métalliques.

PL.1/1

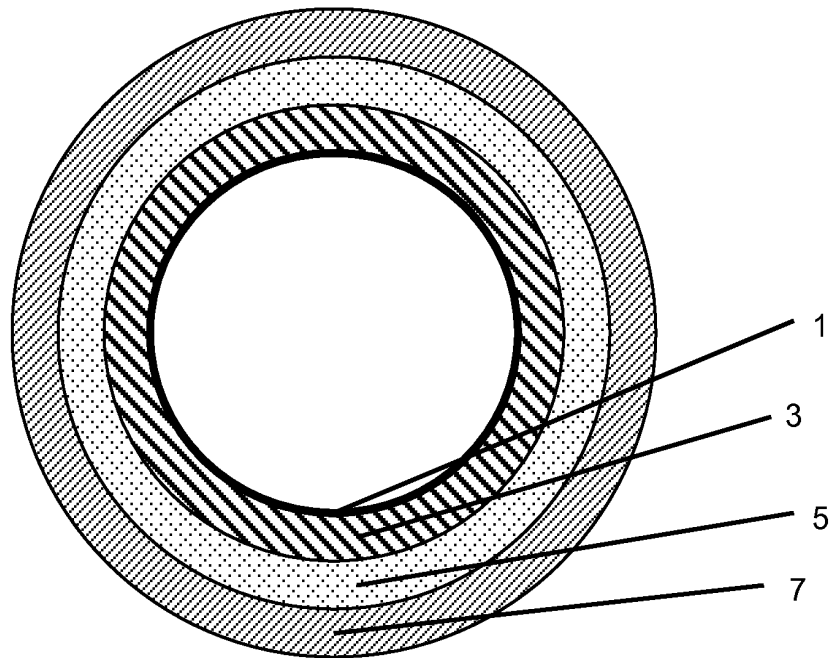


Fig. 1



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 719700
FR 0950569

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 97/27259 A1 (DU PONT [US]) 31 juillet 1997 (1997-07-31) * le document en entier *	1-15	C08L23/04 C08L51/06 C08L33/06 C09J123/04 C09J151/06 C09J133/06 B32B27/08 B32B27/32 B32B7/10 F16L9/147 F16L58/00
X	WO 99/37730 A1 (DU PONT [US]) 29 juillet 1999 (1999-07-29) * le document en entier *	1-15	
A	WO 94/11435 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US]) 26 mai 1994 (1994-05-26) * le document en entier *	1-15	
A	US 4 684 576 A (TABOR RICKY L [US] ET AL) 4 août 1987 (1987-08-04) * le document en entier *	1-15	
A	GB 2 116 187 A (ACC CHEM CO; GETTY CHEMICAL CO) 21 septembre 1983 (1983-09-21) * le document en entier *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08L C09J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 juillet 2009		Van Golde, Lambertus	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0950569 FA 719700**

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 **22-07-2009**

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
WO 9727259	A1	31-07-1997	AU 1692197 A	20-08-1997
			CA 2243327 A1	31-07-1997
			DE 69702114 D1	29-06-2000
			DE 69702114 T2	01-02-2001
			EP 0876438 A1	11-11-1998
			US 6545091 B1	08-04-2003

WO 9937730	A1	29-07-1999	CA 2314074 A1	29-07-1999
			DE 69922343 D1	05-01-2005
			DE 69922343 T2	02-03-2006
			EP 1049751 A1	08-11-2000
			JP 2002501108 T	15-01-2002
			US 6166142 A	26-12-2000
			US 6299985 B1	09-10-2001

WO 9411435	A1	26-05-1994	CA 2148800 A1	26-05-1994
			EP 0667884 A1	23-08-1995
			JP 8503724 T	23-04-1996
			US 5352739 A	04-10-1994

US 4684576	A	04-08-1987	AUCUN	

GB 2116187	A	21-09-1983	BE 897559 A1	16-12-1983
			CA 1200042 A1	28-01-1986
			DE 3305684 A1	15-09-1983
			DE 3348293 C2	29-11-1990
			FR 2522005 A1	26-08-1983
			JP 4064352 B	14-10-1992
			JP 58152077 A	09-09-1983
			NL 8300533 A	16-09-1983
US 4452942 A	05-06-1984			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 719700
FR 0950569

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 97/27259 A1 (DU PONT [US]) 31 juillet 1997 (1997-07-31) * le document en entier *	1-15	C08L23/04 C08L51/06 C08L33/06 C09J123/04 C09J151/06 C09J133/06 B32B27/08 B32B27/32 B32B7/10 F16L9/147 F16L58/00
X	WO 99/37730 A1 (DU PONT [US]) 29 juillet 1999 (1999-07-29) * le document en entier *	1-15	
A	WO 94/11435 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US]) 26 mai 1994 (1994-05-26) * le document en entier *	1-15	
A	US 4 684 576 A (TABOR RICKY L [US] ET AL) 4 août 1987 (1987-08-04) * le document en entier *	1-15	
A	GB 2 116 187 A (ACC CHEM CO; GETTY CHEMICAL CO) 21 septembre 1983 (1983-09-21) * le document en entier *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08L C09J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 juillet 2009		Van Golde, Lambertus	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0950569 FA 719700**

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 **22-07-2009**

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
WO 9727259	A1	31-07-1997	AU 1692197 A	20-08-1997
			CA 2243327 A1	31-07-1997
			DE 69702114 D1	29-06-2000
			DE 69702114 T2	01-02-2001
			EP 0876438 A1	11-11-1998
			US 6545091 B1	08-04-2003

WO 9937730	A1	29-07-1999	CA 2314074 A1	29-07-1999
			DE 69922343 D1	05-01-2005
			DE 69922343 T2	02-03-2006
			EP 1049751 A1	08-11-2000
			JP 2002501108 T	15-01-2002
			US 6166142 A	26-12-2000
			US 6299985 B1	09-10-2001

WO 9411435	A1	26-05-1994	CA 2148800 A1	26-05-1994
			EP 0667884 A1	23-08-1995
			JP 8503724 T	23-04-1996
			US 5352739 A	04-10-1994

US 4684576	A	04-08-1987	AUCUN	

GB 2116187	A	21-09-1983	BE 897559 A1	16-12-1983
			CA 1200042 A1	28-01-1986
			DE 3305684 A1	15-09-1983
			DE 3348293 C2	29-11-1990
			FR 2522005 A1	26-08-1983
			JP 4064352 B	14-10-1992
			JP 58152077 A	09-09-1983
			NL 8300533 A	16-09-1983
US 4452942 A	05-06-1984			
