

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 décembre 2019 (26.12.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/243548 A2

(51) Classification internationale des brevets :

F16L 11/08 (2006.01) *B32B 1/08* (2006.01)
E21B 17/01 (2006.01) *B29C 63/22* (2006.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2019/066411

Publiée:

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès
réception de ce rapport (règle 48.2(g))

(22) Date de dépôt international :

20 juin 2019 (20.06.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1855541 21 juin 2018 (21.06.2018) FR

(71) Déposant : **TECHNIP FRANCE** [FR/FR] ; 6-8 Allée de
l'Arche Faubourg de l'Arche ZAC Danton, 92400 COUR-
BEVOIE (FR).

(72) Inventeur : **DEMANZE, Frédéric** ; 13 rue du 8 mai, 76490
CAUDEBEC EN CAUX (FR).

(74) Mandataire : **COLOMBIE, Damien** et al. ; Lavoix, 2,
place d'Estienne d'Orves, 75441 PARIS CEDEX 09 (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: FLEXIBLE PIPE INTENDED TO BE IMMERSSED INTO A BODY OF WATER, METHOD FOR THE MANUFACTURE AND USE THEREOF

(54) Titre : CONDUITE FLEXIBLE DESTINÉE À ÊTRE IMMERGÉE DANS UNE ÉTENDUE D'EAU, PROCÉDÉ DE FABRICATION ET UTILISATION ASSOCIÉS

(57) Abstract: The present invention relates to a flexible pipe (10) intended to be immersed into a body of water, comprising: - an inner sheath (12) defining a passage for transporting a fluid, in particular hydrocarbons; and - at least one tensile armor layer (16, 17) arranged around the inner sheath (12). The flexible pipe (10) comprises at least one polymeric sheath having a polymeric mixture comprising a thermoplastic polymer forming a matrix, and at least one silicone composition incorporated into said matrix.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une conduite flexible (10) destinée à être immergée dans une étendue d'eau comprenant : - une gaine interne (12) définissant un passage de transport d'un fluide, notamment d'hydrocarbures; et - au moins une couche d'armures de traction (16, 17) disposée autour de la gaine interne (12). La conduite flexible (10) comporte au moins une gaine polymérique comportant un mélange polymérique comprenant un polymère thermoplastique formant une matrice et au moins une composition de silicone incorporée dans ladite matrice.



WO 2019/243548 A2

Conduite flexible destinée à être immergée dans une étendue d'eau, procédé de fabrication et utilisation associés

La présente invention concerne une conduite flexible destinée à être immergée dans une étendue d'eau, comprenant

- une gaine interne définissant un passage de transport d'un fluide, notamment d'hydrocarbures ; et
- au moins une couche d'armures de traction disposée autour de la gaine interne.

5 La conduite flexible est notamment telle que décrite dans les documents normatifs publiés par l'American Petroleum Institute (API), API 17J « Specification for Unbonded Flexible Pipe » 4ème Edition Mai 2014, et API RP 17B « Recommended Practice for Flexible Pipe » 5ème Edition Mai 2014. La conduite flexible est une conduite montante (ou « riser » en anglais) et/ou une conduite posée sur le fond marin (ou « flowline » en
10 anglais).

La conduite est par exemple destinée au transport des hydrocarbures en eau profonde et est donc susceptible d'être utilisée sous fortes pressions, supérieures à 100 bars, voire jusqu'à 1000 bars, et à des températures élevées, supérieures à 130°C, voire 170°C, pendant de longues périodes de temps, c'est-à-dire plusieurs années,
15 typiquement 30 ans.

Les conduites flexibles comprennent un assemblage de tronçons flexibles ou un seul tronçon flexible. Elles comportent généralement une gaine externe de protection définissant un volume intérieur et au moins une gaine interne imperméable disposée à l'intérieur du volume intérieur.

20 Cette gaine interne est typiquement une gaine de pression délimitant un passage de circulation d'un fluide mais elle peut aussi être, par exemple, une gaine intermédiaire disposée entre la gaine de pression et la gaine externe.

Le fluide est, en particulier, un hydrocarbure comportant une forte teneur en gaz corrosifs comme du dioxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène.

25 Des couches d'armures de traction formées par des nappes de fils généralement métalliques sont disposées dans l'espace annulaire, qui est le volume entre la gaine interne et la gaine externe, pour assurer une bonne résistance à la traction de la conduite flexible.

Avantageusement, la longueur de la conduite est très grande, notamment pour les
30 lignes adaptées pour les grandes profondeurs, ce qui engendre une grande tension sur les armures de traction. Cette grande tension s'exerce sur les armures de traction, essentiellement durant les phases d'installation et de fonctionnement pour les conduites

montantes et essentiellement durant la phase d'installation pour les conduites reposant sur le fond marin.

Dans certains cas, l'espace annulaire contenant les couches d'armures de traction est soumis à des gaz acides tels que par exemple du sulfure d'hydrogène (H_2S) et du dioxyde de carbone (CO_2) issus des fluides transportés, et dont la pression partielle est relativement élevée.

En présence d'eau, pouvant provenir de l'eau contenue dans l'hydrocarbure transporté ayant migré et condensé à travers la gaine interne vers l'espace annulaire, ou de l'étendue d'eau en cas d'une déchirure de la gaine externe, les couches d'armure de traction subissent de la corrosion pouvant conduire, suivant la sévérité du milieu régnant dans l'espace annulaire, à une perte d'intégrité des propriétés mécaniques de la conduite flexible et à terme à sa ruine.

Par ailleurs, la combinaison du milieu corrosif associé à des chargements mécaniques peut conduire à la formation de corrosion sous contrainte (ou SCC de l'anglais « Stress Corrosion Cracking »).

Pour pallier ce problème, il est connu d'utiliser des gaines présentant un coefficient de perméation élevé, afin de faciliter l'évacuation des gaz présents dans l'annulaire vers l'extérieur de la conduite.

Par exemple, le document WO 2012/006998 A1 décrit une conduite flexible pour le transport d'hydrocarbures comportant une gaine intermédiaire disposée entre des couches d'armures. La gaine intermédiaire est poreuse, permettant l'évacuation des gaz emprisonnés entre la gaine interne et la gaine intermédiaire.

Une telle conduite flexible ne donne pas entière satisfaction. En effet, la tenue mécanique de la conduite et la résistance au phénomène de corrosion des couches d'armures peuvent encore être améliorées pour permettre l'utilisation de la conduite dans un milieu plus agressif.

Un but de l'invention est donc de fournir une conduite qui assure une durée de service de la conduite améliorée, en particulier une tenue mécanique et une résistance à la corrosion améliorées.

A cet effet, l'invention a pour but une conduite du type précité, caractérisée en ce que la conduite flexible comporte au moins une gaine polymérique comportant un mélange polymérique comprenant un polymère thermoplastique formant une matrice et au moins une composition de silicone incorporée dans ladite matrice.

La conduite selon l'invention peut comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prise(s) isolément ou suivant toute combinaison techniquement possible :

- la gaine polymérique comportant un mélange polymérique comprenant un polymère thermoplastique formant une matrice et au moins une composition de silicone incorporée dans ladite matrice est une gaine externe délimitant une surface externe de la conduite et/ou est une gaine intermédiaire entre la gaine interne et la gaine externe, notamment une gaine intermédiaire disposée à l'extérieur de chaque couche d'armures de traction, une gaine intermédiaire disposée entre une voûte de pression et une couche d'armures de traction, et/ou une gaine intermédiaire disposée entre deux couches d'armures de traction ;

- le mélange polymérique comprend :

- de 10% à 90% en volume, préférentiellement moins de 70% en volume, très préférentiellement moins de 50% en volume, de polymère thermoplastique ; et

- de 90% à 10% en volume, préférentiellement plus de 30% en volume, très préférentiellement plus de 50% en volume, de composition de silicone ;

- le mélange polymérique comprend en outre au moins un additif choisi parmi les composés anti-rayonnement UV, les antioxydants, les charges organiques, les charges minérales, les plastifiants et un mélange de ceux-ci ;

- le mélange polymérique présente un indice de fluidité à chaud inférieur à 20g/10min, l'indice de fluidité à chaud étant mesuré à 190°C au moyen d'un piston de 5 kg ;

- le mélange polymérique présente une dureté D supérieure à 20, préférentiellement supérieure à 30, très préférentiellement supérieure à 40 ;

- le mélange polymérique présente un allongement à la rupture supérieur à 80%, l'allongement à la rupture étant mesuré à 20°C ;

- le polymère thermoplastique est choisi parmi les polyoléfines, les polyamides, les polymères styréniques, les élastomères thermoplastiques et un mélange de ceux-ci ;

- la composition de silicone comprend et/ou est avantageusement constituée d'une poudre de silicone, la poudre étant de préférence de diamètre inférieur à 100 µm, préférentiellement compris entre 5 µm et 30 µm ;

- la poudre est de forme sensiblement sphérique ;

- le mélange polymérique est un thermoplastique vulcanisé obtenu par extrusion ;

- la composition de silicone comprend :

- une gomme de diorganopolysiloxane présentant en moyenne au moins deux groupes alcényles par molécule ; et

- un composé de silicone organohydrure présentant en moyenne au moins deux groupes hydrogène liés au silicium par molécule ;

- la gaine polymérique présente une épaisseur comprise entre 0,5 mm et 20 mm.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une conduite flexible destinée à être immergée dans une étendue d'eau, comprenant les étapes suivantes :

5 a) fourniture d'une gaine interne, définissant un passage de transport d'un fluide, notamment d'hydrocarbures ;

 b) assemblage de la gaine interne avec au moins une couche d'armures de traction, la couche d'armures de traction étant disposée autour de la gaine interne ;

 caractérisé en ce que le procédé comporte les étapes suivantes :

10 c) fourniture d'au moins une gaine polymérique comprenant un mélange polymérique comportant un polymère thermoplastique formant une matrice et au moins une composition de silicone incorporée dans ladite matrice ; et

 d) assemblage de la gaine polymérique autour d'au moins une couche concentrique de la conduite flexible, de préférence autour d'une voûte de pression et/ou
15 d'une couche d'armures de traction.

Le procédé selon l'invention peut comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, prise(s) isolément ou suivant toute combinaison techniquement possible :

20 - la gaine polymérique est obtenue par formation d'un pré-mélange comportant le polymère thermoplastique et la composition de silicone et extrusion dudit pré-mélange ;

 - le pré-mélange est obtenu par extrusion de granulés comprenant la composition de silicone vulcanisée et dispersée dans la matrice thermoplastique par extrusion dynamique.

25 L'invention a également pour objet l'utilisation d'une conduite du type précité pour le transport d'hydrocarbures.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple, et faite en se référant au dessin annexé, sur lequel :

30 - l'unique figure est une vue en perspective éclatée du tronçon central d'une conduite selon l'invention comprenant une gaine polymérique selon l'invention, la gaine polymérique selon l'invention étant ici la gaine externe.

Une conduite flexible 10 selon l'invention est illustrée partiellement sur l'unique figure.

35 La conduite flexible 10 est destinée à être disposée à travers une étendue d'eau (non représentée) dans une installation d'exploitation de fluide, notamment d'hydrocarbures.

L'étendue d'eau est par exemple une mer, un lac ou un océan. La profondeur de l'étendue d'eau est par exemple comprise entre 50 m et 4000 m.

L'installation d'exploitation de fluide comporte un ensemble de surface, généralement flottant, et un ensemble de fond qui sont généralement raccordés par la conduite flexible 10. La conduite flexible 10 permet aussi de relier des ensembles de fond entre eux, ou des ensembles de surfaces entre eux.

La conduite flexible 10 comporte un tronçon central, illustré en partie sur la figure, et à chacune des extrémités axiales du tronçon central, un embout d'extrémité non représenté.

La conduite flexible 10 est, dans cet exemple, une conduite « non liée » (désignée par le terme anglais « unbonded »).

Au moins deux couches adjacentes de la conduite flexible 10 sont libres de se déplacer longitudinalement l'une par rapport à l'autre lors d'une flexion de la conduite 10.

Avantageusement, toutes les couches adjacentes de la conduite flexible 10 sont libres de se déplacer l'une par rapport à l'autre. Une telle conduite est par exemple décrite dans les documents normatifs publiés par l'American Petroleum Institute (API), API 17J (Mai 2014, 4^{ème} édition) et API RP17B (Mai 2014, 5^{ème} édition).

La conduite flexible 10 s'étend suivant un axe A-A'.

Dans tout ce qui suit, les termes « extérieur » et « intérieur » s'entendent généralement de manière radiale par rapport à l'axe A-A' de la conduite flexible 10, le terme « extérieur » s'entendant comme relativement plus éloigné radialement de l'axe A-A' et le terme « intérieur » s'entendant comme relativement plus proche radialement de l'axe A-A' de la conduite flexible 10.

Comme illustré sur la figure, la conduite flexible 10 délimite une pluralité de couches concentriques autour de l'axe A-A', qui s'étendent continûment le long de la conduite flexible 10 jusqu'aux extrémités de la conduite flexible 10.

En particulier, la conduite flexible 10 comprend une gaine interne 12 tubulaire, une voûte de pression 14, au moins une couche d'armures de traction 16, 17, une carcasse interne 20 et une gaine externe 22.

De manière connue, la gaine interne 12 est destinée à confiner de manière étanche le fluide transporté dans la conduite flexible 10. La gaine interne 12 est, avantageusement, formée en matériau polymère, par exemple à base d'une polyoléfine telle que du polyéthylène ou du polypropylène, à base d'un polyamide tel que du PA11 ou du PA12, ou à base d'un polymère fluoré tel que du polyfluorure de vinylidène (PVDF).

En variante, la gaine interne 12 est formée à base d'un polymère haute performance tel qu'un polyaryléthercétone (PAEK) tel que le polyéthercétone (PEK), le

polyétheréthercétone (PEEK), le polyétheréthercétonecétone (PEEKK), le polyéthercétonecétone (PEKK) ou le polyéthercétoneéthercétonecétone (PEKEKK), le polyamide-imide (PAI), le polyéther-imide (PEI), le polysulfone (PSU), le polyphénylsulfone (PPSU), le polyéthersulfone (PES), le polyarylsulfone (PAS), le polyphénylèneéther (PPE), le polysulfure de phénylène (PPS) les polymères à cristaux liquides (LCP), le polyphthalamide (PPA), les dérivés fluorés tels que le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le perfluoropolyéther (PFPE), le perfluoroalkoxy (PFA) ou l'éthylène chlorotrifluoroéthylène (ECTFE) et/ou leurs mélanges.

L'épaisseur de la gaine interne 12 est, par exemple, comprise entre 5 mm et 20 mm.

La carcasse 20 est formée d'un feillard métallique profilé, enroulé en spirale. Les spires du feillard sont avantageusement agrafées les unes aux autres, ce qui permet de reprendre les efforts radiaux d'écrasement. Dans cet exemple, la carcasse 20 est disposée à l'intérieur de la gaine interne 12. La conduite flexible 10 est alors désignée par le terme anglais « rough bore » en raison de la géométrie de la carcasse 20.

En variante (non représentée), la conduite est dépourvue de carcasse interne, elle est alors désignée par le terme anglais « smooth bore ».

La gaine externe 22 est située à l'extérieur de la gaine interne 12. La gaine externe 22 définit un volume intérieur 23 dans lequel sont situées la carcasse 20, la gaine interne 12, la voûte de pression 14 et l'au moins une couche d'armures de traction 16, 17.

La gaine externe 22 définit avec la gaine interne 12 un espace annulaire 24.

L'espace annulaire 24 est défini dans le volume intérieur 23. L'espace annulaire 24 est propre à être inondé par un liquide, notamment par de l'eau provenant de l'étendue d'eau ou encore de l'eau contenue dans le fluide transporté qui aurait diffusé puis condensé au travers de la gaine interne 12, vers le volume intérieur 23.

La gaine externe 22 présente typiquement une forme d'un cylindre de révolution d'axe A-A'. La gaine externe 22 présente généralement un diamètre externe compris entre 50 mm (soit 2 pouces) et 500 mm (soit 20 pouces), de préférence entre 120 mm (soit 5 pouces) et 460 mm (soit 18 pouces), et une épaisseur comprise entre 0,5 mm et 20 mm, de préférence entre 4 mm et 15 mm.

La voûte de pression 14 est située dans l'espace annulaire 24, à l'extérieur de la gaine interne 12. La voûte de pression 14 est configurée pour reprendre les efforts radiaux liés à la pression régnant à l'intérieur de la gaine interne 12.

La voûte de pression 14 est, avantageusement, formée d'un fil profilé métallique enroulé en hélice autour de la gaine interne 12. Le fil profilé 25 présente de

préférence une géométrie en forme de Z. La géométrie en Z permet d'améliorer la résistance mécanique générale et de réduire la masse de la conduite flexible 10.

En variante, le fil profilé 25 présente une géométrie en forme de T, de U, de K, de X ou de I.

5 Le matériau métallique formant le fil profilé 25 est choisi parmi un acier au carbone, par exemple parmi les grades d'acier au carbone comprenant entre 0.1% et 0.8% de carbone. Lors des applications en milieu particulièrement corrosif, le matériau métallique est choisi parmi les aciers inoxydables tels que les aciers duplex.

10 La voûte de pression 14 est enroulée en hélice à pas court autour de la gaine interne 12. L'angle d'hélice est de valeur absolue proche de 90° par rapport à l'axe A-A' de la conduite flexible 10, typiquement compris entre 75° et 90°.

La conduite flexible 10 comprend optionnellement une frette 26.

15 La frette 26, lorsqu'elle est présente, est constituée par un enroulement en spirale d'au moins un fil avantageusement de section transversale rectangulaire autour de la voûte de pression 14. La superposition de plusieurs fils enroulés autour de la voûte de pression 14 peut avantageusement remplacer une épaisseur totale de frette 26 donnée. Ceci augmente la résistance à l'éclatement de la conduite flexible 10. L'enroulement du au moins un fil est à pas court autour de l'axe A-A' de la conduite flexible 10, c'est-à-dire avec un angle d'hélice de valeur absolue proche de 90°, typiquement compris entre 75° et 20 90°.

Dans une variante de réalisation de l'invention, la voûte de pression 14 et la frette 26 sont remplacées par une voûte de pression 14 d'épaisseur plus importante formée à partir d'un fil profilé 25 en métal présentant une géométrie en forme de T, de U, de K, de X ou de I, et/ou à partir d'au moins une bande en aramide à résistance mécanique élevée 25 (Technora® ou Kevlar®), et/ou à partir d'au moins une bande composite comprenant une matrice thermoplastique dans laquelle sont noyées des fibres de carbone ou des fibres de verre.

Chaque couche d'armures de traction 16, 17 est située dans l'espace annulaire 24, à l'extérieur de la voûte de pression 14.

30 Dans l'exemple représenté sur la figure, la conduite flexible 10 comporte au moins une paire de couches d'armures de traction 16, 17.

Chaque paire comporte une première couche d'armures de traction 16 appliquée sur la voûte de pression 14, sur la gaine interne 12 ou sur une autre paire de couches d'armures de traction 16, 17, et une deuxième couche d'armures de traction 17, disposée 35 autour de la première couche d'armures de traction 16.

Chaque couche d'armures de traction 16, 17 comporte au moins un élément d'armure 28 longitudinal enroulé à pas long autour de l'axe A-A' de la conduite flexible 10. La valeur d'hélice est inférieure ou égale à 60°, et est typiquement comprise entre 10° et 60°.

5 Les éléments d'armure 28 d'une première couche d'armures de traction 16 sont enroulés généralement suivant un angle opposé par rapport aux éléments d'armure 28 d'une deuxième couche d'armures de traction 17. Ainsi, si l'angle d'enroulement des éléments d'armure 28 de la première couche d'armures de traction 16 est égal à $+\alpha$, α étant compris entre 10° et 60°, l'angle d'enroulement des éléments d'armure 28 de la
10 deuxième couche d'armures de traction 17 disposée au contact de la première couche d'armures de traction 16 est par exemple de $-\alpha$, avec α compris entre 10° et 60°.

Les éléments d'armure 28 sont par exemple formés par des fils métalliques ou en matériau composite, ou par des rubans à résistance mécanique élevée.

15 Le matériau métallique formant les éléments d'armure 28 est choisi parmi un acier au carbone, par exemple parmi les grades d'acier au carbone comprenant entre 0.1% et 0.8% de carbone. Lors des applications en milieu particulièrement corrosif, le matériau métallique est choisi parmi les aciers inoxydables tels que les aciers duplex.

Dans cet exemple, chaque couche d'armures de traction 16, 17 repose sur au moins une bande anti-usure (non représentée). La bande anti-usure est par exemple
20 réalisée en plastique, notamment à base d'un polyamide ou d'un polyfluorure de vinylidène (PVDF). Elle présente une épaisseur inférieure à l'épaisseur de chaque gaine.

Avantageusement, un ruban de maintien tel qu'une bande en aramide à résistance mécanique élevée (Technora® ou Kevlar®) est enroulé autour de la deuxième couche d'armures de traction 17 la plus à l'extérieur par rapport à l'axe A-A', pour assurer un
25 maintien mécanique des couches d'armures de traction 16, 17. Alternativement, les fibres d'aramide sont remplacées par des fibres de verre ou des fibres de carbone.

La conduite flexible 10 comprend au moins une gaine polymérique comportant un mélange polymérique comprenant un polymère thermoplastique formant une matrice et au moins une composition de silicone incorporée dans ladite matrice.

30 Dans l'exemple représenté sur la figure, la gaine polymérique est la gaine externe 22.

Dans cet exemple, la gaine externe 22 polymérique comporte un mélange polymérique comprenant un polymère thermoplastique formant une matrice et au moins une composition de silicone incorporée dans ladite matrice. La gaine externe 22 est
35 configurée pour permettre l'évacuation des gaz présents dans l'espace annulaire 24 vers l'extérieur de la conduite. Avantageusement, la vitesse d'évacuation des gaz à travers la

gaine externe 22 est plus élevée que la vitesse d'arrivée de ces gaz dans l'espace annulaire 24.

La gaine externe 22 est également configurée pour empêcher la pénétration de l'eau de l'extérieur de la conduite flexible 10 vers l'intérieur de la conduite flexible 10.

5 Le mélange polymérique comprend avantageusement de 10% à 90% en volume de polymère thermoplastique. De préférence, le mélange polymérique comprend moins de 70% en volume de polymère thermoplastique, typiquement moins de 50% en volume de polymère thermoplastique.

Le polymère thermoplastique est de préférence choisi parmi :

- 10
- les polyoléfinés fonctionnalisés ou non fonctionnalisés,
 - les polyamides,
 - les polymères styréniques,
 - les élastomères thermoplastiques (aussi notés TPE),
- et un mélange de ceux-ci.

15 Lorsque le polymère thermoplastique est choisi parmi les polyoléfinés, le polymère thermoplastique est par exemple un polyéthylène homopolymère, un polypropylène homopolymère, un polybutène, un copolymère de polyéthylène et de polypropylène ou un mélange de ceux-ci. Les copolymères sont par exemple à blocs ou statistiques.

20 La structure des TPE comporte deux phases non compatibles, l'une d'entre elles rassemblant les séquences thermoplastiques dispersées dans la phase élastomère. Lorsque le polymère thermoplastique est choisi parmi les élastomères thermoplastiques, le polymère thermoplastique est par exemple choisi parmi :

- les élastomères thermoplastiques oléfiniques (TPO), qui sont des mélanges physiques réalisés à partir de polyoléfinés. On distingue ceux qui contiennent plus de 25 60% d'oléfine et ceux dont la phase élastomère est prépondérante (plus de 70 %), celle-ci pouvant être réticulée ou non ;

- les copolymères blocs à base de polystyrène dont la phase rigide est constituée de séquences polystyrène, la phase souple pouvant être par exemple formée de séquences polybutadiène (SBS), polyisoprène (SIS), ou poly (éthylène butylène) (SEBS) ;

- 30
- les copolymères blocs à base de polyuréthane (TPU) qui peuvent être obtenus par réaction conjointe d'un diol de haute masse moléculaire qui constitue la séquence élastomère cristallisable du TPE, sur un diisocyanate et un diol de basse masse moléculaire qui engendrent la séquence rigide ;

35

- les copolymères blocs à base de polyester tels que ceux obtenus par copolymérisation d'un polybutylène (PBT) ou d'un polyéthylène téréphtalate (PET) qui constitue les séquences rigides et cristallines et d'un glycol de bas poids moléculaire

(butane diol, diéthylène glycol) qui, associé à un polyalkylene ether glycol forme la séquence souple cristallisable ;

- les copolymères blocs à base de polyamide dont les séquences rigides sont constituées de polyamide (PA) et les séquences souples cristallisables de polyéther, appelés aussi polyétheramides ; et
un mélange de ceux-ci.

Par exemple, le polymère thermoplastique est choisi parmi les polyoléfines, de préférence parmi les polyéthylènes et les polypropylènes.

Le polymère thermoplastique forme une matrice continue. Par «matrice continue», on entend une phase continue polymérique. La gaine externe 22 comprend des composants dispersés de façon discontinue dans la matrice polymérique, mais qui ne font pas partie de la matrice polymérique.

La matrice thermoplastique assure la rigidité et la résistance aux efforts circonférentiels (« hoop stress » en anglais) et au fluage de la gaine externe 22.

Le mélange polymérique présente un indice de fluidité à chaud (« Melt Flow Index » en anglais, ou MFI), inférieur à 20 g/10 min. L'indice de fluidité à chaud est mesuré selon la norme ASTM D1238, procédure A, typiquement à 190°C au moyen d'un piston de 5 kg. Ceci permet de réaliser la gaine externe 22 par extrusion selon des diamètres compris entre 50 mm (soit 2 pouces) et 500 mm (soit 20 pouces).

Le mélange polymérique présente une dureté shore D supérieure à 20, préférentiellement supérieure à 30, très préférentiellement supérieure à 40. La dureté shore D est mesurée selon la norme ASTM D 2240.

La composition de silicone est incorporée dans la matrice thermoplastique.

Le mélange polymérique comprend de 10% à 90% en volume de composition de silicone. De préférence, le mélange polymérique comprend plus de 30% en volume de composition de silicone, typiquement plus de 50% en volume de composition de silicone.

De façon connue, le silicone est un polymère, aussi désigné sous le nom « polysiloxane ».

La composition de silicone comprend et/ou est avantageusement constituée d'une poudre de silicone, ladite poudre étant dispersée dans la matrice thermoplastique, de préférence de manière homogène.

La poudre de silicone est de préférence de forme sensiblement sphérique, telle qu'observée par exemple par microscopie à balayage électronique, et de diamètre moyen en nombre, tel que mesuré par granulométrie par voie sèche via un appareil de mesure à diffraction laser suivant la Norme ISO 13320 :2009, inférieur à 100 µm, typiquement compris entre 5 µm et 30 µm.

La poudre de silicone est par exemple obtenue à partir de caoutchouc de silicone linéaire à haut poids moléculaire obtenu par exemple par réticulation de polydiméthylsiloxane (PDMS).

Selon un autre exemple, la poudre de silicone est obtenue par réticulation de polyméthylsilsesquioxane possédant une structure de réseau tridimensionnel réticulée dans laquelle la liaison siloxane est exprimée par la formule brute $(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_n$. La poudre de résine de silicone a l'avantage de présenter une dureté supérieure à la dureté de la poudre de caoutchouc de silicone. Un grade avantageux de poudre de silicone selon cet exemple de réalisation est le grade commerciale KMP-701 de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

En variante, la poudre de silicone est obtenue à partir de sphères de caoutchouc silicone comportant un revêtement, aussi appelé « coating », en résine silicone. Cette variante de poudre minimise le risque de formation d'agglomérats de particules et permet une meilleure dispersion de la poudre dans la matrice thermoplastique.

Selon un mode de réalisation particulier, la poudre de silicone est fonctionnalisée et comporte des groupements compatibles avec la matrice thermoplastique. Par exemple, la poudre de silicone comporte au moins un groupement choisi parmi les groupements acrylates, notamment méthacrylates, et les groupements époxy. Ce mode de réalisation permet d'augmenter la force de liaison entre la composition de silicone et la matrice thermoplastique.

La composition de silicone augmente la perméabilité globale du mélange polymérique. La perméabilité aux gaz tels que le dioxyde de carbone et/ou le sulfure d'hydrogène de la gaine externe 22 selon l'invention est au moins deux fois supérieure, typiquement au moins cinq fois supérieure, à la perméabilité aux gaz tels que le dioxyde de carbone et/ou le sulfure d'hydrogène d'une gaine comprenant exclusivement la matrice thermoplastique. La perméabilité est mesurée selon la norme ISO 2556.

La composition de silicone améliore en outre la résistance au choc et à la déformation à la rupture de la matrice thermoplastique.

Le mélange polymérique présente un allongement à la rupture supérieur à 80%, l'allongement à la rupture étant mesuré à 20°C. L'allongement à la rupture est mesuré selon la norme ASTM D638, typiquement à 20 °C et à une vitesse de 50 mm/min.

De préférence, le mélange polymérique comprend en outre au moins un additif choisi parmi les composés anti-UV, les antioxydants, les charges de renfort organiques ou minérales, les plastifiants et un mélange de ceux-ci. Selon un mode de réalisation avantageux, le mélange polymérique comprend une concentration en plastifiant

supérieure ou égale à 10% en volume, par exemple comprise entre 10% et 20% en volume.

Un procédé de fabrication de la conduite flexible 10 comportant une gaine externe 22 selon le premier mode de réalisation va maintenant être décrit.

5 Initialement, la gaine interne 12 est fournie. Selon un mode de réalisation particulier, une carcasse 20 est préalablement fournie et la gaine interne 12 est ensuite formée autour de la carcasse 20, par exemple par extrusion.

Généralement, un fil profilé 25 métallique est enroulé autour de la gaine interne 12 afin de former la voûte de pression 14 et les éléments d'armures 28 sont enroulés
10 autour de la voûte de pression 14.

Au moins un élément d'armure 28 est également fourni.

Les éléments d'armures 28 sont enroulés autour de la gaine interne 12 afin de former les couches d'armures de traction 16, 17.

Puis, la gaine polymérique, qui est dans cet exemple la gaine externe 22, est
15 formée par extrusion d'un pré-mélange polymérique comportant un polymère thermoplastique formant une matrice et au moins une composition de silicone incorporée dans ladite matrice.

La poudre de silicone est par exemple obtenue à partir de caoutchouc de silicone linéaire à haut poids moléculaire obtenue par exemple par réticulation de
20 polydiméthylsiloxane (PDMS).

Selon un autre exemple, la poudre de silicone est obtenue par réticulation de polyméthylsilsesquioxane possédant une structure de réseau tridimensionnel réticulée dans laquelle la liaison siloxane est exprimée par la formule brute $(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_n$. La poudre de résine de silicone a l'avantage de présenter une dureté supérieure à la dureté de la
25 poudre de caoutchouc de silicone. Un grade avantageux de poudre de silicone selon cet exemple de réalisation est le grade commerciale KMP-701 de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

En variante, la poudre de silicone est obtenue à partir de sphères de caoutchouc silicone comportant un revêtement, aussi appelé « coating », en résine silicone.

30 Préalablement à la formation de la gaine externe 22, la poudre de silicone est dispersée dans le polymère thermoplastique, par exemple par extrusion bis vis (aussi appelée extrusion bvis) ou par un comalaxeur de type BUSS.

Selon un mode de réalisation particulier, au moins un additif est ajouté au polymère thermoplastique et à la composition de silicone avant l'étape d'extrusion de la
35 gaine externe 22. L'additif est choisi parmi les composés anti-UV, les antioxydants, les charges de renfort organiques ou minérales, les plastifiants et un mélange de ceux-ci.

La gaine externe 22 est ensuite assemblée autour d'au moins une couche d'armures de traction 16, 17, typiquement par extrusion du pré-mélange autour de ladite couche d'armure 16, 17.

5 En variante, le mélange polymérique est extrudé sous forme de bandes, les bandes étant ensuite enroulées autour des couches d'armures de traction 16, 17 pour former la gaine externe 22.

L'installation de la conduite 10 va être brièvement décrite.

10 La conduite flexible 10 est immergée dans l'étendue d'eau et raccordée à un ensemble de surface et à un ensemble de fond. Alternativement, la conduite flexible 10 raccorde un ensemble de fond à un autre ensemble de fond après immersion dans l'étendue d'eau ou encore un ensemble de surface à un autre ensemble de surface.

De l'eau, initialement contenue dans les hydrocarbures transportés, peut migrer à travers la gaine interne 12 vers l'espace annulaire 24 et se condenser dans ledit espace.

15 De plus, des gaz acides tels que par exemple du sulfure d'hydrogène (H_2S) et du dioxyde de carbone (CO_2) migrent aussi à travers la gaine interne 12 vers l'espace annulaire 24.

Ces gaz acides migrent ensuite à travers la gaine externe 22. La gaine externe 22 présentant une perméabilité à ces gaz plus importante que la gaine interne 12, les gaz acides ne s'accumulent pas dans l'espace annulaire 24.

20 Le phénomène de corrosion des couches d'armures de traction 16, 17 est donc très limité, du fait de l'évacuation rapide du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone à travers la gaine externe 22.

Par ailleurs, compte tenu des propriétés mécaniques de la gaine externe 22 telles que la dureté shore D décrite plus haute, la gaine externe 22 peut supporter la pression radiale exercée sur la conduite flexible 10 liée aux efforts de serrage pendant l'installation par exemple.

30 Selon un deuxième mode de réalisation, la composition de silicone est dispersée dans la matrice thermoplastique par vulcanisation. Par exemple, la composition de silicone est réticulée au sein de la matrice thermoplastique lors de la mise en œuvre par extrusion de la gaine externe 22. Le mélange polymérique présente une morphologie de type « gouttelette stable » et est appelé thermoplastique vulcanisé (TPV) à base de silicone.

35 Dans cet exemple, la composition de silicone comprend, par exemple, une gomme de diorganopolysiloxane et un composé de silicone organohydrure, aussi appelé composé d'organosilicone hydrure.

La gomme de diorganopolysiloxane présente en moyenne au moins deux groupes alcényles par molécule.

Le composé de silicone organohydrure présente en moyenne au moins deux groupes hydrogène liés au silicium par molécule.

5 De préférence, la composition de silicone comporte :

- de 10% à 90% en volume de gomme de diorganopolysiloxane ; et
- de 10% à 90% en volume de composé de silicone organohydrure.

10 Le mélange polymérique est typiquement un mélange de polyuréthane thermoplastique et de silicone réticulé, commercialisé notamment sous le grade TPSiV™ 4000-80 par la société Dow Chemical.

La gaine externe 22 est obtenue par formation d'un pré-mélange comportant le polymère thermoplastique et la composition de silicone et extrusion dudit pré-mélange. En particulier, le pré-mélange est obtenu par extrusion de granulés comprenant la composition de silicone vulcanisée et dispersée dans la matrice thermoplastique par
15 extrusion dynamique. En variante, la gaine externe 22 est obtenue par vulcanisation de la composition de silicone dans la matrice thermoplastique au cours de l'extrusion du mélange polymérique.

Dans le cas d'un thermoplastique vulcanisé, le mélange polymérique forme avantageusement un réseau polymère interpénétré ou un réseau polymère semi-interpénétré.
20

Un réseau polymère interpénétré, aussi connu sous l'acronyme anglais « IPN » pour « Interpenetrating Polymer Network ») comprend au moins deux réseaux polymères qui sont, à l'échelle moléculaire, au moins en partie entrelacés sans être liés entre eux par liaisons covalentes. Ces réseaux ne peuvent être séparés sans rupture de liaison
25 chimique.

Un réseau polymère semi-interpénétré (aussi connu sous l'acronyme anglais « SIPN » pour « Semi-Interpenetrating Polymer Network ») comprend au moins un réseau polymère et au moins un polymère linéaire ou ramifié et est caractérisé par la pénétration à l'échelle moléculaire d'au moins un réseau par plusieurs macromolécules linéaires ou
30 ramifiées. Un réseau polymère semi-interpénétré, qui est parfois appelé réseau polymère pseudo-interpénétré, se distingue d'un réseau polymère interpénétré par le fait que les polymères linéaires ou ramifiés peuvent, en principe, être séparés du réseau polymère sans rupture de liaison chimique.

Dans une variante, la conduite 10 comporte en outre une gaine intermédiaire (non représentée) disposée dans l'espace annulaire 24 entre la gaine interne 12 et la gaine
35 externe 22 et assemblée autour d'une couche d'armures de renfort 16, 17. Dans cette

variante, la gaine polymérique est la gaine intermédiaire. La gaine intermédiaire comporte ainsi un mélange polymérique comprenant un polymère thermoplastique formant une matrice et au moins une composition de silicone incorporée dans ladite matrice.

Selon un mode de réalisation, la gaine intermédiaire comprend le mélange polymérique selon l'invention et la gaine externe 22 comprend un polymère tel qu'une polyoléfine.

Selon un autre mode de réalisation, la gaine externe 22 et la gaine intermédiaire comprennent chacune le mélange polymérique selon l'invention. Cela limite l'accumulation de gaz entre la gaine externe 22 et la gaine intermédiaire pouvant endommager la conduite flexible.

Selon un autre mode de réalisation, la gaine selon l'invention est agencée entre la voûte de pression 14 et la couche d'armure de traction interne 16.

Selon encore un autre mode de réalisation, la gaine selon l'invention est agencée entre les armures de traction 16,17.

En variante, une combinaison de ces modes est envisageable.

Selon un mode de réalisation particulier, chaque gaine polymérique de la conduite flexible 10 autre que la gaine interne 12 comporte un mélange polymérique comprenant un polymère thermoplastique formant une matrice et au moins une composition de silicone incorporée dans ladite matrice.

La présence de composition de silicone dans au moins une gaine polymérique augmente la perméabilité de cette gaine aux gaz issus des hydrocarbures et limite l'accumulation des gaz acides dans l'espace annulaire 24.

Le phénomène de corrosion des éléments métalliques, tels que les couches d'armures de traction 16, 17, est donc réduit. La durée de service de la conduite est ainsi prolongée.

L'espace annulaire 24 de la conduite flexible 10 selon l'invention est désévérisé et davantage de grades d'acier peuvent donc être utilisés pour les éléments métalliques.

De plus, la gaine polymérique présente des propriétés mécaniques, comme une résistance aux efforts circonférentiels, une dureté ou un allongement à la rupture, compatibles avec l'utilisation pour des conduites flexibles sous-marines, tout en restant simple à fabriquer.

REVENDECATIONS

1.- Conduite flexible (10) destinée à être immergée dans une étendue d'eau comprenant :

- une gaine interne (12) définissant un passage de transport d'un fluide, notamment d'hydrocarbures ; et
- au moins une couche d'armures de traction (16, 17) disposée autour de la gaine interne (12) ;

caractérisée en ce que la conduite flexible (10) comporte au moins une gaine polymérique comportant un mélange polymérique comprenant un polymère thermoplastique formant une matrice et au moins une composition de silicone incorporée dans ladite matrice.

2.- Conduite (10) selon la revendication 1, dans laquelle le mélange polymérique comprend :

- de 10% à 90% en volume, préférentiellement moins de 70% en volume, très préférentiellement moins de 50% en volume, de polymère thermoplastique ; et
- de 90% à 10% en volume, préférentiellement plus de 30% en volume, très préférentiellement plus de 50% en volume, de composition de silicone.

3.- Conduite (10) selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le mélange polymérique comprend en outre au moins un additif choisi parmi les composés anti-rayonnement UV, les antioxydants, les charges organiques, les charges minérales, les plastifiants et un mélange de ceux-ci.

5

4.- Conduite (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le mélange polymérique présente un indice de fluidité à chaud inférieur à 20 g/10 min, l'indice de fluidité à chaud étant mesuré à 190°C au moyen d'un piston de 5 kg.

10

5.- Conduite (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le mélange polymérique présente une dureté D supérieure à 20, préférentiellement supérieure à 30, très préférentiellement supérieure à 40.

15

6.- Conduite (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le mélange polymérique présente un allongement à la rupture supérieur à 80%, l'allongement à rupture étant mesuré à 20°C.

7.- Conduite (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le polymère thermoplastique est choisi parmi les polyoléfinés, les polyamides, les polymères styréniques, les élastomères thermoplastiques et un mélange de ceux-ci.

5

8.- Conduite (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle la composition de silicone comprend et/ou est avantageusement constituée d'une poudre de silicone, la poudre étant de préférence de diamètre inférieur à 100 μm , préférentiellement compris entre 5 μm et 30 μm .

10

9.- Conduite (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle le mélange polymérique est un thermoplastique vulcanisé obtenu par extrusion.

10.- Conduite (10) selon la revendication 9, dans laquelle la composition de silicone comprend :

15

- une gomme de diorganopolysiloxane présentant en moyenne au moins deux groupes alcényles par molécule ; et
- un composé de silicone organohydrure présentant en moyenne au moins deux groupes hydrogène liés au silicium par molécule.

20

11.- Conduite (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle la gaine polymérique présente une épaisseur comprise entre 0,5 mm et 20 mm.

12.- Procédé de fabrication d'une conduite flexible (10) destinée à être immergée dans une étendue d'eau, la conduite flexible (10) comprenant une pluralité de couches concentriques, le procédé comprenant les étapes suivantes :

25

a) fourniture d'une gaine interne (12), définissant un passage de transport d'un fluide, notamment d'hydrocarbures ;

b) assemblage de la gaine interne (12) avec au moins une couche d'armures de traction (16, 17), la couche d'armures de traction (16, 17) étant disposée autour de la gaine interne (12) ;

30

caractérisé en ce que le procédé comporte les étapes suivantes :

c) fourniture d'au moins une gaine polymérique comprenant un mélange polymérique comportant un polymère thermoplastique formant une matrice et au moins une composition de silicone incorporée dans ladite matrice ; et

35

18

d) assemblage de la gaine polymérique autour d'au moins une couche concentrique de la conduite flexible (10), de préférence autour de la gaine interne (12), d'une voûte de pression (14) et/ou d'une couche d'armures de traction (16, 17).

5 13.- Procédé selon la revendication 12, dans lequel la gaine polymérique est obtenue par formation d'un pré-mélange comportant le polymère thermoplastique et la composition de silicone et extrusion dudit pré-mélange.

10 14.- Procédé selon la revendication 13, dans lequel le pré-mélange est obtenu par extrusion de granulés comprenant la composition de silicone vulcanisée et dispersée dans la matrice thermoplastique par extrusion dynamique.

15 15.- Utilisation d'une conduite (10) selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour le transport d'hydrocarbures.

