

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 877 009

21) N° d'enregistrement national : 04 11233

51) Int Cl⁸ : C 08 L 27/16 (2006.01), B 29 D 23/00

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 21.10.04.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 28.04.06 Bulletin 06/17.

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) : SOLVAY — BE.

72) Inventeur(s) : BAERT THIERRY, GOFFAUX BERNARD, BODART VINCENT et HEUSCHLING STEPHANE.

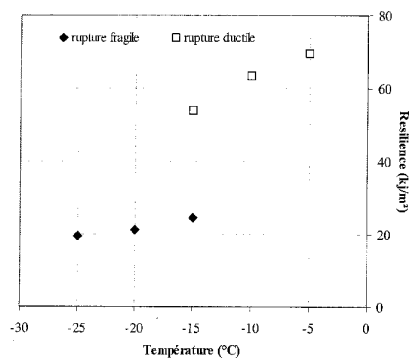
73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : SOLVAY SA.

54) COMPOSITION POLYMERE A BASE DE PVDF HOMOPOLYMERE ET DE COPOLYMERE THERMOPLASTIQUE FLUORE.

57) Composition polymérique à base de PVDF homopolymère et de copolymère thermoplastique fluoré ayant un compromis résilience - processabilité amélioré possédant une viscosité apparente à l'état fondu inférieure ou égale à 60000 Pa x sec à un gradient de vitesse de 1 sec⁻¹, une température de transition ductile-fragile inférieure à +5°C et une perte massique dans l'air à 150°C inférieure ou égale à 5%.

Tuyaux et articles façonnés préparés à partir de cette composition.



FR 2 877 009 - A1



Composition polymérique à base de PVDF homopolymère et de
copolymère thermoplastique fluoré

La présente invention concerne une composition polymérique particulière à base de polymères fluorés permettant de produire des tuyaux ou autres articles capables de résister à des conditions d'utilisation extrêmement sévères, telles que celles rencontrées dans l'industrie pétrolière off-shore. Elle concerne également
5 les tuyaux et les autres articles façonnés au départ de cette composition.

L'exploitation de gisements pétroliers situés en mer soumet à des conditions extrêmes les matériaux mis en œuvre, et en particulier les tuyaux utilisés pour véhiculer les hydrocarbures ainsi extraits. En effet, les hydrocarbures sont généralement transportés à haute température (de l'ordre de
10 135°C) et haute pression (par exemple 700 bars). Lors du fonctionnement des installations, il se pose donc des problèmes aigus de résistance mécanique, thermique et chimique des matériaux. D'autres exigences viennent s'y ajouter avant ou après le service : ainsi, lors de leur installation ou de leur enlèvement (débobinage-bobinage), les tuyaux peuvent subir des chocs, auxquels ils doivent
15 résister jusqu'à des températures fort basses (par exemple - 35°C) et des déformations importantes. Une déformabilité d'au moins 7 % est considérée comme nécessaire pour pouvoir permettre un (dé)bobinage non-préjudiciable aux tuyaux. Enfin, il importe que les propriétés des tuyaux se maintiennent quasi-
20 constantes au fil du temps, afin de leur assurer une longue durée de vie et éventuellement d'en permettre la réutilisation.

Pour tenter de faire face à toutes ces exigences à court terme et à long terme, divers types de tuyaux ont déjà été proposés, comprenant généralement un ou plusieurs éléments métalliques garantissant la rigidité mécanique, par exemple un ruban d'acier spiralé, ainsi que diverses couches à base de
25 compositions polymériques, assurant notamment l'étanchéité et le blindage thermique. Ces compositions polymériques peuvent par exemple être à base de polyéthylène, mais ce choix limite la température d'utilisation des tuyaux à moins de 100°C. Elles peuvent également être à base de polymères fluorés tels que le PVDF (polyfluorure de vinylidène), ce qui en relève la température
30 maximale d'utilisation et leur confère une excellente résistance chimique.

Cependant ces compositions, notamment à base de PVDF semi-cristallin sont souvent plastifiées, pour pallier un manque de souplesse, une faible déformation au seuil d'écoulement plastique et une résilience insuffisante, ce qui a pour inconvénient l'extraction plus ou moins rapide des plastifiants par les hydrocarbures transportés, conduisant progressivement à une perte des propriétés
5 apportées par la plastification (souplesse, résilience, etc).

Enfin, des exigences supplémentaires apparaissent lorsqu'on envisage la fabrication des tuyaux en question. Ainsi, il est évidemment désirable que l'ouvrabilité des compositions polymériques soit aussi bonne que possible, et que
10 celles-ci soient donc d'une viscosité modérée. Toutefois, dans le cas de tuyaux comportant un ruban d'acier spiralé, il est souhaitable que la réalisation d'un revêtement polymérique en contact avec le ruban spiralé ne soit pas trop perturbée par la présence d'interstices entre les spires. En effet, lors de la fabrication des tuyaux, il peut se produire dans ces interstices des projections de
15 résine (« sagging ») constituant des inhomogénéités et donc des amorces de rupture potentielles. A cet effet, il est préférable que la composition utilisée n'ait pas une viscosité trop faible.

Afin de résoudre certains de ces problèmes, dans la demande de brevet EP 608940, les polymères fluorés éventuellement plastifiés ont été remplacés par
20 des compositions polymériques comprenant un homopolymère de PVDF et un copolymère thermoplastique de fluorure de vinylidene (VF₂) et d'au moins un autre monomère fluoré. Dans la demande de brevet EP 608939, on trouve décrite l'adjonction d'un plastifiant aux compositions polymériques sus-mentionnées, dans des proportions comprises entre 5 et 20 % en poids par
25 rapport au poids total des constituants polymériques. Cependant, ces mélanges présentent une résilience limitée à faible température et une extraction du plastifiant éventuel au contact de certaines substances chimiques. L'extraction des plastifiants conduit progressivement à une perte des propriétés apportées par la plastification (souplesse, résilience), limitant par conséquent la durée de vie
30 des articles à base de ces compositions.

Or, il a été trouvé que la composition selon l'invention permet de bénéficier des avantages de la présence de polymères à plus haute masse moléculaire en terme de propriétés choc, sans être pénalisée par une perte de processabilité : la composition selon l'invention peut donc être mise en œuvre
35 dans les équipements ordinaires et dans des conditions ordinaires (extrusion, co-extrusion, etc.).

La présente invention, donc, vise à fournir une composition polymérique aux propriétés mécaniques améliorées aux températures basses et élevées, qui est aisément processible et qui conserve en cours de son utilisation une flexibilité et une résilience suffisante dans une large plage de température de service.

5 En l'occurrence, la présente invention concerne une composition polymérique à base de PVDF homopolymère et de copolymère thermoplastique fluoré ayant un compromis résilience - processabilité amélioré possédant une viscosité apparente à l'état fondu inférieure ou égale à $60000 \text{ Pa} \times \text{sec}$ à un gradient de vitesse de 1 sec^{-1} , une température de transition ductile-fragile
10 inférieure à $+5^\circ\text{C}$ et une perte massique dans l'air à 150°C inférieure ou égale à 5 %.

Par viscosité apparente à l'état fondu, on entend désigner, aux fins de la présente invention, la viscosité apparente (η , exprimé en $\text{kPa} \times \text{sec}$) mesurée à 230°C sur un rhéomètre capillaire équipé d'une filière présentant un $L/r = 40$
15 (diamètre : 1 mm ; longueur : 20 mm), pour une vitesse de cisaillement de 1 sec^{-1} .

Par température de transition ductile-fragile, on entend désigner, aux fins de la présente invention, la température de la transition entre le mode de rupture ductile et le mode de rupture fragile (T_{db}) des compositions polymériques
20 mesurée en choc Charpy sur éprouvettes entaillées selon la norme ISO 179 1Ea.

Par perte massique dans l'air à 150°C , on entend désigner la variation de masse d'un échantillon extrudé de 4 mm d'épaisseur et de masse initiale de 10 g qui a été maintenu pendant un mois à 150°C dans l'air.

Plus précisément, la composition polymérique de l'invention possède une viscosité apparente à l'état fondu inférieure ou égale à $60000 \text{ Pa} \times \text{sec}$,
25 préférablement inférieure ou égale à $55000 \text{ Pa} \times \text{sec}$ et plus préférablement inférieure ou égale à $50000 \text{ Pa} \times \text{sec}$, à un gradient de vitesse de 1 sec^{-1} .

Avantageusement, la composition polymérique de l'invention possède une viscosité apparente à l'état fondu supérieure ou égale à $18000 \text{ Pa} \times \text{sec}$ et
30 préférablement supérieure ou égale à $20000 \text{ Pa} \times \text{sec}$, à un gradient de vitesse de 1 sec^{-1} .

Plus précisément, la composition polymérique de l'invention possède une perte massique dans l'air à 150°C inférieure ou égale à 5 %, préférablement inférieure ou égale à 4,5 %, plus préférablement inférieure ou égale à 4 %, et de
35 façon encore plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 3 %.

En outre, la composition polymérique de l'invention possède une température de transition ductile-fragile inférieure à +5 °C et préférablement inférieure ou égale à 0° C.

5 Avantageusement, la composition polymérique de l'invention possède une température de transition ductile - fragile supérieure ou égale à -40°C, préférablement supérieure ou égale à -35°C, plus préférablement supérieure ou égale à -30°C.

10 Quand la composition polymérique possède une température de transition ductile-fragile supérieure ou égale à +5°C, la résilience et la résistance au choc à faible température n'est pas suffisante et des risques de ruptures fragiles se manifestent.

15 Quand la composition polymérique possède une perte massique dans l'air à 150°C supérieure à 5 %, sa stabilité est compromise, conduisant progressivement à une perte des propriétés apportées par la plastification (souplesse, résilience, etc.) et s'accompagnant en général de phénomènes de retrait et limitant par conséquent la durée de vie des articles à base de cette composition.

20 Quand la composition polymérique possède une viscosité apparente à l'état fondu supérieure à 60000 Pa × sec, il devient difficile de réaliser l'extrusion ou la coextrusion de ces matériaux avec les techniques et installations ordinaires. Donc la mise en œuvre des matériaux devient difficile.

La composition polymérique de l'invention comprend, de préférence:

- (A) au moins un PVDF homopolymère ;
- (B) au moins un copolymère thermoplastique du VF₂ et d'au moins un autre monomère fluoré ; et
- 25 (C) au moins un troisième composant choisi parmi les plastifiants à raison de moins de 5 % en poids par rapport au poids total de (A) et de (B), les polymères perfluorés, les polymères du VF₂ à faible masse moléculaire et les combinaisons de ceux-ci ;

30 le mélange de (A) et de (B), en l'absence de (C), possède une viscosité intrinsèque $[\eta]_{\text{mélange}}$ moyenne inférieure à 2.0 dl/g.

Par viscosité intrinsèque $[\eta]_{\text{mélange}}$ moyenne, on entend désigner aux fins de la présente invention, la moyenne pondérale de la viscosité intrinsèque de (A) et de la viscosité intrinsèque de (B) [mesurées dans le N,N-diméthylformamide (DMF) stabilisé avec 0.1 M de LiBr à 25°C et à 4.0 g/l, en utilisant un

35 viscosimètre Ubbelohde du type B] selon la formule suivante :

$$[\eta]_{\text{mélange}} = \sum_i x_{Ai} \cdot [\eta]_{Ai} + \sum_j x_{Bj} \cdot [\eta]_{Bj}$$

5 où x_{Ai} est la fraction pondérale du composant homopolymère A_i ayant une viscosité intrinsèque $[\eta]_{Ai}$ et x_{Bj} est la fraction pondérale du composant copolymère B_j ayant une viscosité intrinsèque $[\eta]_{Bj}$

Avantageusement, la viscosité intrinsèque $[\eta]_{\text{mélange}}$ moyenne du mélange de (A) et de (B) selon l'invention est inférieure à 2.0 dl/g et plus préférablement inférieure ou égale à 1.95 dl/g.

10 Avantageusement, la viscosité intrinsèque $[\eta]_{\text{mélange}}$ moyenne du mélange de (A) et de (B) selon l'invention est supérieure ou égale à 1.20 dl/g, préférablement supérieure ou égale à 1.3 dl/g, plus préférablement supérieure ou égale à 1.4 dl/g.

15 Par « au moins un PVDF homopolymère » (A), on entend désigner un homopolymère du VF_2 de haute cristallinité ou un mélange de tels homopolymères du VF_2 .

Avantageusement, la fraction pondérale de (A) est comprise entre 45 et 80 % en poids, par rapport au poids total de (A) et de (B).

20 Avantageusement, (A) est présent dans la composition selon l'invention dans des proportions d'au moins 45 %, de préférence d'au moins 50 %, plus préférablement d'au moins 55 % en poids, par rapport au poids total de (A) et de (B).

Avantageusement, la fraction pondérale de (A) ne dépasse pas 80 %, préférablement pas 75 %, plus préférablement pas 70 % en poids, par rapport au poids total de (A) et de (B).

25 Les PVDF homopolymères selon l'invention possèdent avantageusement une viscosité intrinsèque $[\eta]$ d'au moins 1.00 dl/g et ne dépassant pas 2.40 dl/g, quand mesurée à une concentration en solution dans le N,N-diméthylformamide stabilisé avec 0.1 M de LiBr de 4.0 g/l et à une température de 25°C.

30 Des PVDF homopolymères possédant une viscosité intrinsèque $[\eta]$ d'au moins 1.20 dl/g et ne dépassant pas 2.30 dl/g sont préférées.

Des PVDF homopolymères possédant une viscosité intrinsèque $[\eta]$ d'au moins 1.40 dl/g et ne dépassant pas 2.20 dl/g sont particulièrement préférés.

35 Les PVDF homopolymères selon l'invention possèdent avantageusement un indice de fluidité (MFI mesuré selon la norme ASTM D 1238 à 230°C, sous une charge de 5 kg) ne dépassant pas 15 g/10 min.

Des PVDF homopolymères possédant un indice de fluidité ne dépassant pas 3 g/10 min sont préférées. Particulièrement préférés sont les PVDF homopolymères à indice de fluidité ne dépassant pas 1.5 g/10 min.

5 Les PVDF homopolymères selon l'invention présentent avantageusement des défauts, c'est à dire des inversions « tête-tête » et « queue-queue » dans l'enchaînement des unités du fluorure de vinylidene qui ne dépassent pas 6 %, quand mesuré par RMN-¹⁹F. De préférence, les homopolymères de PVDF selon l'invention présentent un taux d'inversion ne dépassant pas 5 %, plus
préférentiellement ne dépassant pas 4.5 %.

10 Ces homopolymères peuvent être avantageusement obtenus par polymérisation radicalaire à l'aide d'amorceurs spécifiques tels que le TAPPI (ter-amyl-pivalate).

Le composant (B) de la composition selon l'invention est avantageusement un copolymère thermoplastique du VF₂ et d'au moins un autre monomère fluoré.
15 Cet autre monomère est avantageusement présent dans ce copolymère en des proportions pondérales d'au moins 5 %, préférentiellement d'au moins 8 %. Cet autre monomère est avantageusement présent dans ce copolymère en des proportions pondérales ne dépassant pas 25 %, de préférence pas 20 %, de manière particulièrement préférée pas 16 %. Des comonomères fluorés donnant
20 de bons résultats sont l'HFP (hexafluoropropylène), le CTFE (chlorotrifluoroéthylène) et le TrFE (trifluoroéthylène).

Le copolymère (B) selon l'invention est avantageusement un copolymère thermoplastique (c'est-à-dire, du moins dans le présent contexte, semi-cristallin), et non élastomérique. Par copolymère élastomérique, on entend désigner aux
25 fins de la présente invention, les polymères servant de constituant de base pour l'obtention des élastomères vrais tels que définis par la norme ASTM, Special Technical Bulletin, n° 184, qui les caractérise comme des matériaux susceptibles d'être étirés, à la température ambiante, jusqu'à deux fois leur propre longueur et qui, une fois relâchés après maintien sous tension pendant 5 minutes, reprennent
30 à 10 % près, leur longueur initiale dans le même temps.

Avantageusement, la fraction pondérale de (B) dans la composition selon l'invention est comprise entre 20 et 55 % en poids, par rapport au poids total de (A) et de (B).

Avantageusement, la fraction pondérale de (B) dans la composition selon
35 l'invention est d'au moins 20 %, préférentiellement d'au moins 25 %, plus

préférentiellement d'au moins 30 % en poids, par rapport au poids total de (A) et de (B).

Avantageusement, la fraction pondérale de (B) dans la composition selon l'invention ne dépasse pas 55 %, préférentiellement pas 50 %, plus préférentiellement pas 45 % en poids, par rapport au poids total de (A) et de (B).

Les compositions selon l'invention comprennent avantageusement un troisième composant (C) choisi parmi les plastifiants à raison de moins de 5 % en poids par rapport au poids total de (A) et de (B), les polymères perfluorés, les polymères du VF_2 à faible masse moléculaire et les combinaisons de ceux-ci.

Par plastifiants, on entend désigner, aux fins de la présente invention, les composants tels que définis dans l'*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley and Sons (1989), pages 568-569. Les plastifiants monomériques et polymériques sont préférés. Les différentes classes de plastifiants polymériques et monomériques sont aussi définies dans la référence citée ci-dessus (*ibidem*, pages 588-593).

Des plastifiants performants sont le DBS (sébaçate de dibutyle, répondant à la formule $C_4H_9-COO-(CH_2)_8-COO-C_4H_9$), le DOP (dioctylphtalate), le NBSA (N-n-butylsulfonamide) et les polyesters polymériques tels ceux dérivés des acides adipique, azélaïque ou sébacique et de diols, et leurs mélanges, à condition toutefois que leur masse moléculaire soit avantageusement d'au moins environ 1500, de préférence d'au moins 1800, et ne dépassant pas avantageusement environ 5000, de préférence pas 2500. Des polyesters de masse moléculaire trop élevée conduisent en effet à des compositions de moindre résistance au choc.

Un plastifiant qui s'est révélé particulièrement avantageux dans le cadre de la présente invention est le DBS.

Avantageusement, la composition polymérique selon l'invention comprend de 0 à 5 % en poids par rapport au poids total de (A) et de (B) d'un plastifiant.

L'adjonction au mélange de (A) et de (B) d'un plastifiant approprié, en des proportions inférieures avantageusement à 5 %, de préférence inférieures ou égales à 4.5 %, plus préférentiellement inférieures ou égales à 4 % et de façon encore plus préférée inférieures ou égales à 3 % en poids, par rapport au poids total de (A) et de (B), permet de faciliter la mise en œuvre des mélanges polymères et d'en améliorer ultérieurement le comportement aux basses températures.

Avantageusement, la proportion de plastifiant est supérieure ou égale à 1 % en poids et plus préférablement supérieure ou égale à 2 % en poids, par rapport au poids total de (A) et de (B).

5 Une proportion de plastifiant de 2 à 3 % en poids par rapport au poids total de (A) et de (B) donne des résultats satisfaisants et une proportion d'environ 2.5 % en poids donne des résultats vraiment très satisfaisants.

Des teneurs en plastifiants supérieures ou égales à 5 % en poids par rapport au poids total de (A) et de (B) sont à éviter, puisqu'elles conduisent à des phénomènes plus exacerbés d'extraction au cours du temps, surtout dans les applications à haute température. L'extraction ou le largage des plastifiants conduit progressivement à la perte des propriétés apportées par la plastification (souplesse, résilience), limitant par conséquent la durée de vie des articles préparés au départ des compositions à teneur en plastifiant supérieure ou égale à 5 % en poids.

15 Les polymères perfluorés de l'invention sont de préférence des homopolymères du TFE (tetrafluoroéthylène) ou des copolymères du TFE avec d'autres monomères fluorés tels que l'hexafluoropropylène, les perfluoro-alkylvinylethers ou le chlorotrifluoroéthylène.

Avantageusement, la composition polymérique selon l'invention comprend 20 de 0 à 10 % par rapport au poids total de (A) et de (B), d'un polymère perfluoré.

L'adjonction au mélange homopolymère-copolymère thermoplastique (A) + (B), d'un polymère perfluoré approprié, en des proportions ne dépassant généralement pas 10 % en poids, de préférence ne dépassant pas 5 % en poids et de manière particulièrement préférée ne dépassant pas 1 % en poids par rapport 25 au poids total de (A) et de (B), permet d'améliorer la processabilité et la mise en œuvre du mélange. Avantageusement, la proportion de polymère perfluoré est supérieure ou égale à 0.05 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 0.2 % en poids et de manière particulièrement préférée supérieure ou égale à 0.5 % en poids par rapport au poids total de (A) et de (B).

30 Une proportion de polymère fluoré de 0.05 à 10 % par rapport au poids total de (A) et de (B) donne des résultats satisfaisants.

Une proportion de polymère fluoré de 0.5 à 1 % en poids par rapport au poids total de (A) et de (B) donne des résultats très satisfaisants.

Avantageusement, la composition polymérique selon l'invention comprend 35 de 0 à 35 % par rapport au poids total de (A) et de (B), d'un polymère du VF_2 à faible masse moléculaire.

L'adjonction au mélange homopolymère-copolymère thermoplastique [(A) + (B)] d'un polymère du VF₂ à faible masse moléculaire, en des proportions ne dépassant généralement pas 35 % en poids, de préférence ne dépassant pas 30 % en poids et de manière particulièrement préférée ne dépassant pas 25 % en poids par rapport au poids total de (A) et de (B), permet d'améliorer la processabilité et la mise en œuvre du mélange. Avantageusement, la proportion de polymère du VF₂ à faible masse moléculaire est supérieure ou égale à 1 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 5 % en poids et de manière particulièrement préférée supérieure ou égale à 10 % en poids par rapport au poids total de (A) et de (B).

Une proportion de polymère du VF₂ à faible masse moléculaire de 1 à 35 % par rapport au poids total de (A) et de (B) donne des résultats satisfaisants.

Une proportion de polymère du VF₂ à faible masse moléculaire de 10 à 25 % en poids par rapport au poids total de (A) et de (B) donne des résultats très satisfaisants.

Par polymères du VF₂ à faible masse moléculaire, on entend désigner aux fins de la présente l'invention, les homopolymères du VF₂ ou les copolymères du VF₂ avec au moins un autre monomère fluoré, ayant une viscosité intrinsèque $[\eta]$ ne dépassant pas 0.8 dl/g, quand mesurée à une concentration en solution dans le N,N-diméthylformamide, stabilisé avec 0.1 M de LiBr, de 4.0 g/l et à une température de 25°C.

Préférentiellement les polymères du VF₂ à faible masse moléculaire de l'invention possèdent une viscosité intrinsèque $[\eta]$ ne dépassant pas 0.6 dl/g, plus préférentiellement ne dépassant pas 0.5 dl/g.

Les comonomères fluorés qui peuvent être avantagement utilisés pour la préparation des polymères du VF₂ à faible masse moléculaire de l'invention sont l'HFP (hexafluoropropylène), le CTFE (chlorotrifluoroéthylène) et le TrFE (trifluoroéthylène).

Outre les constituants A, B et C décrits ci-dessus, la composition selon l'invention peut contenir (D) divers additifs et/ou charges et/ou particules conductrices d'électricité et/ou colorants et/ou pigments organiques ou minéraux, macromoléculaires ou non, bien connus dans la littérature.

A titre d'exemples non limitatifs de charges, on peut citer le mica, l'alumine, le talc, le noir de carbone, les fibres de verre, les fibres de carbone, des composés macromoléculaires et le carbonate de calcium.

A titre d'exemple non limitatifs d'additifs, on peut citer les agents anti-U.V. autre que les agents IRGANOX[®], les agents ignifugeants, les stabilisants chaleur, les « processing aids » autre que les polyoléfines, en particulier les polymères de l'éthylène.

5 La composition de l'invention peut être obtenue par toutes les techniques habituelles de préparation de compositions polymériques, notamment par mélange préalable des différents polymères à l'état de poudre ou de granules (ainsi qu'éventuellement avec les autres additifs ou charges), dans les proportions souhaitées, avant de les soumettre à une technique de mise en œuvre
10 thermomécanique telle que l'extrusion, l'injection, etc.

Ce mode opératoire peut être appliqué soit en vue de fabriquer des produits finis tels que par exemple des tuyaux, soit, en y ajoutant une étape de granulation, en vue de disposer de granules contenant les polymères, additifs et charges souhaités dans les proportions convenables, ce qui facilite une
15 transformation subséquente en produits finis.

Pour les raisons exposées ci-dessus, la composition selon l'invention se révèle particulièrement appropriée à la fabrication, notamment par extrusion, de tuyaux soumis à des conditions d'utilisation sévères, en particulier de tuyaux destinés à véhiculer des hydrocarbures chauds sous pression, mais ceci ne
20 représente que l'une des applications potentielles, d'autres articles fabriqués à partir de ces compositions faisant tout autant l'objet de la présente invention que des tuyaux.

La présente invention concerne ainsi également des tuyaux comprenant au moins une couche constituée de la composition selon l'invention.

25 La présente invention concerne également des articles façonnés constitués totalement ou partiellement de la composition selon l'invention. Préférentiellement, la présente invention concerne des articles à plusieurs couches, dont l'une au moins est constituée d'une composition conforme à l'invention. De tels articles multi-couches peuvent être fabriqués par de nombreuses techniques connues,
30 telle la coextrusion.

La composition polymérique selon l'invention et les articles préparés au départ de cette composition possèdent des propriétés mécaniques améliorées aux températures basses et élevées, sont aisément processibles et conservent en cours de leur utilisation une flexibilité et une résilience suffisantes dans une large plage
35 de température de service.

Exemples

Les exemples dont la description suit servent à illustrer l'invention, sans pour autant la limiter.

Les propriétés rhéologiques à l'état fondu ont été mesurées à 230°C sur un rhéomètre capillaire équipé d'une filière présentant un $L/r = 40$ (diamètre :
5 1 mm ; longueur : 20 mm), pour des vitesses de cisaillement allant de 1000 à 1 s^{-1} : on a ainsi déterminé la viscosité apparente à l'état fondu (η , exprimé en $\text{kPa} \times \text{sec}$) comme la valeur de la viscosité apparente à une vitesse de cisaillement de 1 sec^{-1} .

Des bandes de 4 mm destinées aux évaluations des propriétés mécaniques,
10 de la perte massique à 150°C et de la résilience en choc Charpy ont été extrudées sur une extrudeuse Brabender Plasti Corder monovis 30 mm équipée d'une filière 5 x 25 mm.

La température de transition ductile-fragile (T_{db} , exprimée en °C) des compositions polymériques a été mesurée en choc Charpy sur éprouvettes
15 entaillées selon la norme ISO 179 1eA. Les éprouvettes (dimensions : $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}$) ont été usinées à partir des bandes extrudées susmentionnées et entaillées selon la norme ISO2818. On a ensuite soumis les éprouvettes à des mesures de choc Charpy selon la norme ISO179 1eA à des températures croissantes, allant
20 de -35°C à +25°C et ne différant pas entre elles de plus que 5 °C. Le passage d'un mode de rupture fragile à un mode de rupture ductile a été déterminé sur base du faciès de rupture et du niveau d'énergie (qui croît brusquement en passant du mode fragile au mode ductile). La température de transition ductile-fragile a été interpolée entre la dernière basse température présentant une rupture fragile et la température suivante, plus élevée, présentant une rupture ductile. Si
25 à une température donnée, les deux modes de rupture ont été rencontrés, cette température a été prise comme température de transition T_{db} . La Figure 1 montre les données obtenues pour la composition de l'exemple 8 selon l'invention, pour laquelle une température T_{db} de -15°C a été mesurée.

Les propriétés mécaniques des formulations ont été déterminées selon la
30 norme ISO 527 à -30°C ; on a chaque fois mesuré le module E (exprimé en MPa) à une vitesse de 1 mm/min, les élongations au seuil d'écoulement plastique (E_y , exprimé en %) et à la rupture (E_b , exprimé en %) à -30°C et à une vitesse de 50 mm/min, selon la norme ASTM D638.

Les valeurs de MFI ont été mesurées selon la norme ASTM D 1238, à
35 230°C et sous un poids de 10 kg, 5 kg ou 2.16 kg.

La perte massique à 150°C dans l'air (Δp) a été déterminée en mesurant la variation de masse d'un échantillon extrudé de 4 mm d'épaisseur et de masse initiale de 10 g qui a été maintenu pendant un mois à 150°C dans l'air.

5 La viscosité intrinsèque $[\eta]_{\text{mélange}}$ moyenne du mélange de (A) et de (B) a été calculée comme moyenne pondérale des valeurs de viscosité intrinsèque de (A) et de (B), mesurées dans le N,N-diméthylformamide (DMF) stabilisé avec 0.1 M de LiBr à 25°C et à 4.0 g/l, en utilisant un viscosimètre Ubbelohde du type B.

10 Les caractéristiques principales des PVDF homopolymères et copolymères thermoplastiques du VF₂ utilisés dans les exemples sont reprises au tableau qui suit.

	type	MFI à 230°C (g/10 min)			Viscosité intrinsèque (dl/g)
		10 kg	5 kg	2,16 kg	
SOLEF® 1015	PVDF homopolymère		0,2		1,7
SOLEF® 6003	PVDF homopolymère				0,39
SOLEF® 6012	PVDF homopolymère	5	1,5	0,5	1,41
SOLEF® 6015	PVDF homopolymère		0,2		1,92
SOLEF® 6018	PVDF homopolymère				1,99
SOLEF® 6020	PVDF homopolymère				2,14
SOLEF® 31508	Copolymère VF ₂ -CTFE		15		1,00
SOLEF® 31515	Copolymère VF ₂ -CTFE				1,93
SOLEF® 21216	Copolymère VF ₂ -HFP				2,3
SOLEF® 11008	Copolymère VF ₂ -HFP		24		0,92

Exemples 1R, 2, 3R, 4, 5

15 La composition de l'exemple comparatif 1R a été réalisé en mélangeant du copolymère thermoplastique VF₂-CTFE SOLEF® 31515 et du PVDF homopolymère SOLEF® 6012, dans des proportions pondérales respectives copolymère/homopolymère 1/2, ainsi que 0,1 % en poids de carbonate de calcium SOCAL® 312 par rapport au poids total de (A) et de (B).

La composition selon l'invention de l'exemple 2 a été préparé en ajoutant à la composition de l'exemple comparatif 1R du DBS, à raison de 2.5 % en poids par rapport au poids total de (A) et de (B).

5 La composition de l'exemple comparatif 3R a été réalisé en mélangeant du copolymère thermoplastique VF₂-CTFE SOLEF[®] 31508 et du PVDF homopolymère SOLEF[®] 1015, dans des proportions pondérales respectives copolymère/homopolymère 1/2, ainsi que 0,1 % en poids de carbonate de calcium SOCAL[®] 312, 0.5 % en poids de résine polyéthylène ELTEX[®] A4090 et 0.12 % en poids d'agent IRGANOX[®] 1076, par rapport au poids total de (A) et de (B).

10 La composition de l'exemple 4, selon l'invention, a été réalisé en mélangeant du copolymère thermoplastique VF₂-CTFE SOLEF[®] 31508 et du PVDF homopolymère SOLEF[®] 6018, dans des proportions pondérales respectives copolymère/homopolymère 1/2, ainsi que 0,1 % en poids de carbonate de calcium SOCAL[®] 312 et 2.5 % en poids de DBS, par rapport au poids total de (A) et de (B).

15 La composition de l'exemple 5, selon l'invention, a été réalisée comme la composition de l'exemple 4, sauf qu'un mélange 1/1 en poids de PVDF homopolymère SOLEF[®] 6015 et de PVDF homopolymère SOLEF[®] 6020 a été utilisé à la place de l'homopolymère SOLEF[®] 6018 seul.

20 Le tableau ci-après reprend les valeurs de $[\eta]_{\text{mélange}}$, E_y , E_b , T_{db} , Δp et η mesurées comme expliqué ci-dessus pour les compositions des exemples 1 à 5.

Mélange	$[\eta]_{\text{mélange}}$ (dl/g)	DBS (% wt)	T_{db} (°C)	η (kPa × sec)	E_y (%)	E_b (%)	\bar{E} (MPa)	Δp (%)
1R	1.58	-	+ 5	37.77	8.3	12.2	2575	n.d.
2	1.58	2.5	- 20	46.2	7	35.5	2086	2.5
3R	1.47	-	+ 5	32.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4	1.64	2.5	- 15	44.5	n.d.	n.d.	n.d.	2.5
5	1.69	2.5	- 25	49.2	7.3	51.6	1982	2.5

n.d. = non déterminé

25 La composition de l'exemple 2 selon l'invention a été soumise à un test de vieillissement : la température de transition ductile-fragile a été ainsi mesurée sur des éprouvettes maintenues au préalable pendant 1 mois à 150°C. Après vieillissement, on a mesuré une T_{db} de - 15°C.

Exemples 6, 7R et 8

30 La composition de l'exemple 6 selon l'invention a été préparé en mélangeant du copolymère thermoplastique VF₂-CTFE SOLEF[®] 31515, du copolymère VF₂-HFP SOLEF[®] 21216 et du PVDF homopolymère SOLEF[®]

6012, dans des proportions pondérales respectives 1/1/3, ainsi que 2.5 % en poids de DBS, par rapport au poids total de (A) et de (B).

La composition de l'exemple comparatif 7R a été réalisée conformément à l'exemple 6, sauf que le PVDF homopolymère SOLEF® 6015 a été utilisé à la place de l'homopolymère SOLEF® 6012.

La composition de l'exemple 8 selon l'invention a été réalisée conformément à l'exemple 7R, sauf que le copolymère VF₂-CTFE employé est le SOLEF® 31508 et le copolymère VF₂-HFP employé est le SOLEF® 11008.

Le tableau ci-après reprend les valeurs de $[\eta]_{\text{mélange}}$, E, E_y, E_b, T_{db}, Δp et η mesurées comme expliqué ci-dessus pour les compositions des exemples 6 à 8.

	$[\eta]_{\text{mélange}}$ (dl/g)	T _{db} (°C)	η (kPa × sec)	E _y (%)	E _b (%)	E (MPa)	Δp (%)
6	1.69	-20	46.42	7.4	29.3	2361	2.5
7R	2.00	-30	110	7.6	12.6	1788	n.d.
8	1.54	-15	30.68	7	29.8	2327	2.5

Les compositions des exemples 6 et 8 selon l'invention ont été soumises à un test de vieillissement : la température de transition ductile-fragile a été ainsi mesurée sur des éprouvettes maintenues au préalable pendant 1 mois à 150°C.

Après vieillissement, on a mesuré pour la composition de l'exemple 6 une T_{db} de -10°C et pour la composition de l'exemple 8 une T_{db} de 3°C.

Exemples 9 et 10R

La composition de l'exemple 9 selon l'invention a été préparé en mélangeant du copolymère thermoplastique VF₂-HFP SOLEF® 21216 et du PVDF homopolymère SOLEF® 6012, dans des proportions pondérales respectives 1/1.5, ainsi que 2.5 % en poids de DBS, par rapport au poids total de (A) et de (B).

La composition de l'exemple comparatif 10R a été préparé conformément à l'exemple 9, sauf que le PVDF homopolymère SOLEF® 6015 a été utilisé à la place de l'homopolymère SOLEF® 6012.

Le tableau ci-après reprend les valeurs de $[\eta]_{\text{mélange}}$, E, E_y, E_b, T_{db}, Δp et η mesurées comme expliqué ci-dessus pour les compositions des exemples 9 et 10R.

	$[\eta]_{\text{mélange}}$ (dl/g)	T _{db} (°C)	η (kPa × sec)	E _y (%)	E _b (%)	E (MPa)	Δp (%)
9	1.77	-15	50	9.6	20.9	2307	2.5
10R	2.07	-20	105	7.8	8.2	1863	n.d.

La composition de l'exemple 9 selon l'invention a été soumise à un test de vieillissement : la température de transition ductile-fragile a été ainsi mesurée sur des éprouvettes maintenues au préalable pendant 1 mois à 150°C. Après vieillissement, on a mesuré une T_{db} de -7°C.

5 Exemples 11 à 13

La composition de l'exemple 11 selon l'invention a été préparée conformément à l'exemple comparatif 1R, c'est-à-dire en mélangeant du copolymère thermoplastique VF₂-CTFE SOLEF® 31515 et du PVDF homopolymère SOLEF® 6012, dans des proportions pondérales respectives 1/2, ainsi que 0.1 % en poids de carbonate de calcium SOCAL® 312, par rapport au poids total de (A) et de (B), sauf que du PTFE HOSTAFLON® TF9201 a été ajouté à raison de 1 % en poids par rapport au poids total de (A) et de (B).

La composition de l'exemple 12 selon l'invention a été préparée en mélangeant du copolymère thermoplastique VF₂-CTFE SOLEF® 31508 et du PVDF homopolymère SOLEF® 6015, dans des proportions pondérales respectives de 1/2, ainsi que 0.1 % en poids de carbonate de calcium SOCAL® 312 et 0.5 % en poids de PTFE HOSTAFLON® TF9201, par rapport au poids total de (A) et de (B).

La composition de l'exemple 13 selon l'invention a été préparée en mélangeant du copolymère thermoplastique VF₂-CTFE SOLEF® 31508, du PVDF homopolymère SOLEF® 6012 et du PVDF homopolymère SOLEF® 6020 dans des proportions pondérales respectives 1/1/1, ainsi que 0.1 % en poids de carbonate de calcium SOCAL® 312 et 0.5 % en poids de PTFE HOSTAFLON® TF9201, par rapport au poids total de (A) et de (B).

Le tableau ci-après reprend les valeurs de $[\eta]_{\text{mélange}}$, E , E_y , E_b , T_{db} , Δp et η mesurées comme expliqué ci-dessus, pour les compositions de l'exemple 1R ainsi que des exemples de 11 à 13.

	$[\eta]_{\text{mélange}}$ (dl/g)	T_{db} (°C)	η (kPa × sec)	E_y (%)	E_b (%)	E (MPa)	Δp (%)
1R	1.58	+5	37.77	8.3	12.2	2575	n.d.
11	1.58	-5	37.34	9.2	18.4	2155	< 1
12	1.62	0	33.58	9.3	22.8	2460	< 1
13	1.52	-5	59.73	8.4	15.9	2814	< 1

Exemples 14R et 15

La composition de l'exemple comparatif 14R a été préparée en mélangeant du copolymère thermoplastique VF₂-CTFE SOLEF® 31515 et du PVDF homopolymère SOLEF® 6015, dans des proportions pondérales respectives de

1/2, ainsi que 0.1 % en poids de carbonate de calcium SOCAL[®] 312, par rapport au poids total de (A) et de (B).

5 La composition de l'exemple 15 a été préparée conformément à l'exemple 14R, sauf qu'un mélange du PVDF homopolymère SOLEF[®] 6015 et du PVDF homopolymère de faible masse moléculaire SOLEF[®] 6003 dans des proportions pondérales respectives de 2.35/1 a été utilisé à la place du PVDF homopolymère SOLEF[®] 6015 seul.

Le tableau ci-après reprend les valeurs de $[\eta]_{\text{mélange}}$, T_{db} , Δp et η mesurées comme expliqué ci-dessus pour les compositions des exemples de 14R et 15.

	$[\eta]_{\text{mélange}}$ (dl/g)	T_{db} (°C)	η (kPa × sec)	Δp (%)
14R	1.92	-10	134.37	n.d.
15	1.92	-5	53.9	< 1

REVENDEICATIONS

1 - Composition polymérique à base de PVDF homopolymère et de copolymère thermoplastique fluoré, caractérisée en ce qu'elle possède une viscosité apparente à l'état fondu inférieure ou égale à 60000 Pa × sec à un gradient de vitesse de 1 sec⁻¹, une température de transition ductile-fragile inférieure à +5°C, et une perte massique dans l'air à 150°C inférieure ou égale à 5 %.

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend:

10 (A) au moins un PVDF homopolymère ;

(B) au moins un copolymère thermoplastique du VF₂ et d'au moins un autre monomère fluoré ; et

15 (C) au moins un troisième composant choisi parmi les plastifiants à raison de moins de 5 % en poids par rapport au poids total de (A) et de (B), les polymères perfluorés, les polymères du VF₂ à faible masse moléculaire et les combinaisons de ceux-ci ;

le mélange de (A) et de (B), en l'absence de (C), possédant une viscosité intrinsèque $[\eta]_{\text{mélange}}$ moyenne inférieure à 2.0 dl/g.

20 3 - Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la fraction pondérale de (A) est comprise entre 45 et 80 % en poids, par rapport au poids total de (A) et de (B).

4 - Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comprend de 2 à 3 % en poids par rapport au poids total de (A) et de (B) d'un plastifiant.

25 5 - Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0.05 à 10 % en poids par rapport au poids total de (A) et de (B) d'un polymère perfluoré.

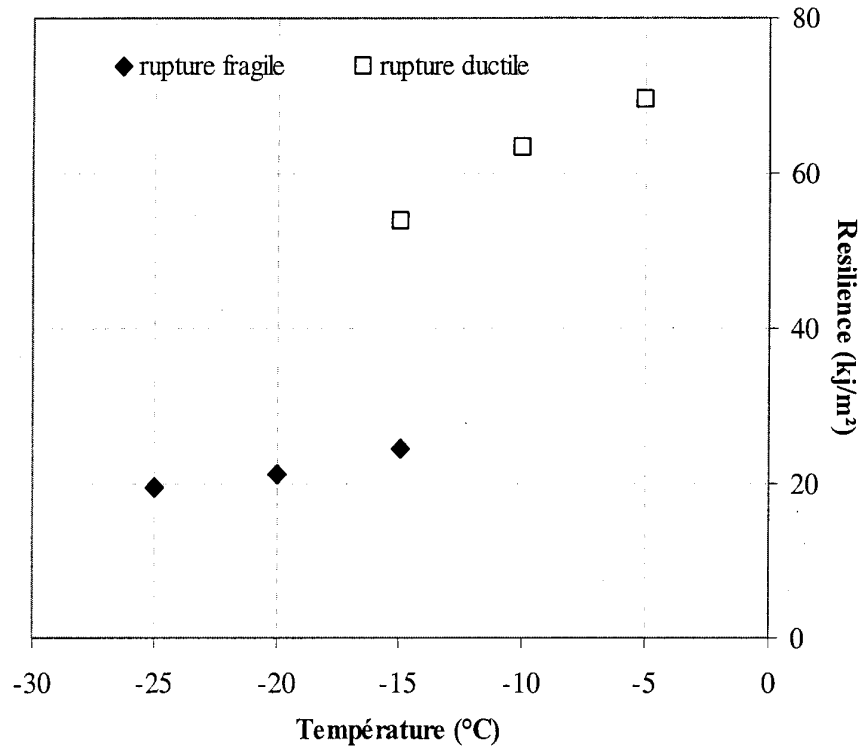
6 - Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comprend de 1 à 35 % en poids par rapport au poids total de (A) et de (B) d'un polymère du VF₂ à faible masse moléculaire.

5 7 - Tuyaux comprenant au moins une couche constituée d'une composition selon l'une quelconque des revendications de 1 à 6.

8 - Articles façonnés constitués totalement ou partiellement d'une composition selon l'une quelconque des revendications de 1 à 6.

- 1/1 -

Figure 1





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 657190
FR 0411233

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		
D,X	EP 0 608 939 A (SOLVAY) 3 août 1994 (1994-08-03) * revendications; exemples 12,13 * -----	1-8	B29D23/00 C08L27/16 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C08L C08K
D,X	EP 0 608 940 A (SOLVAY) 3 août 1994 (1994-08-03) * revendications; exemple 5 * -----	1-8	
X	US 6 306 971 B1 (BETREMIEUX ISABELLE ET AL) 23 octobre 2001 (2001-10-23) * revendications * -----	1-8	
X	WO 96/26980 A (ELF ATOCHEM S.A; KURATSUJI, TAKATOSHI; MIYAKI, YOSHIYUKI; OHASHI, KAZU) 6 septembre 1996 (1996-09-06) * revendications * -----	1-8	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 juin 2005		Baekelmans, D	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0411233 FA 657190**

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 10-06-2005

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0608939	A	03-08-1994	BE 1006614 A3	03-11-1994
			EP 0608939 A1	03-08-1994
			JP 3568977 B2	22-09-2004
			JP 6287390 A	11-10-1994
			US 6271294 B1	07-08-2001
			US 2001055658 A1	27-12-2001

EP 0608940	A	03-08-1994	BE 1006615 A3	03-11-1994
			EP 0608940 A1	03-08-1994
			JP 6299029 A	25-10-1994
			JP 2005120369 A	12-05-2005
			US 5429849 A	04-07-1995

US 6306971	B1	23-10-2001	CA 2224500 A1	17-07-1998
			CN 1192454 A	09-09-1998
			EP 0854173 A1	22-07-1998
			JP 10204215 A	04-08-1998

WO 9626980	A	06-09-1996	JP 8239537 A	17-09-1996
			AU 4831796 A	18-09-1996
			WO 9626980 A1	06-09-1996
