

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 19.10.04.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.04.06 Bulletin 06/16.

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 Société anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : BONNET ANTHONY.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) :

54 TUYAU A BASE D'ELASTOMERE VULCANISE ET DE POLYMERE FLUORE MODIFIE.

57 La présente invention concerne un tube ayant dans sa
direction radiale, de l'intérieur vers l'extérieur:

1) une couche dite intérieure destinée à entrer en con-
tact avec un fluide circulant, la dite couche intérieure com-
prenant (i) un polymère fluoré modifié (B1) par un greffage
par irradiation d'un composé greffable éventuellement mé-
langé à un polymère fluoré (B2), (ii) éventuellement un pro-
duit électroconducteur,

2) éventuellement une couche de liant,

3) une couche d'élastomère vulcanisé.

Selon une forme particulière de l'invention, la couche in-
térieure comprend outre le polymère fluoré modifié (B1)
éventuellement mélangé à un polymère fluoré (B2), et éven-
tuellement un produit électroconducteur, un polyéthylène
portant des fonctions époxy et un modifiant choc choisi par-
mi les élastomères et les polyéthylènes de très basse den-
sité.



Domaine de l'invention

La présente invention concerne des tubes à base d'élastomère vulcanisé et de polymère fluoré qui a été modifié par un greffage sous irradiation, plus particulièrement des tubes ayant une couche intérieure comprenant un polymère fluoré modifié (B1) par un greffage sous irradiation et une couche
5 extérieure en élastomère vulcanisé.

Ces tubes sont utiles la fabrication d'éléments de circuit de carburant par exemple pour les tuyaux d'alimentation en carburant, amenant l'essence du réservoir jusqu'au système d'injection, pour la tubulure entre le réservoir
10 d'essence et l'orifice de remplissage ainsi que pour les tubulures de retour des vapeurs d'essence. Ils peuvent aussi être utilisés pour transporter le liquide de refroidissement ainsi que pour transférer les fluides d'une pile à combustible (*fuel-cell*).

15

Le greffage d'un composé greffable sur une chaîne de polymère est une opération bien connue qui est déjà employée à grande échelle pour modifier les propriétés physicochimiques des polymères. Ainsi, de l'anhydride maléïque est greffé sur une polyoléfine (polyéthylène, polypropylène) à l'état fondu dans une
20 extrudeuse. Pour ce faire, un amorceur radicalaire dont la température de décomposition doit être judicieusement choisie est ajouté au mélange fondu. Le greffage à l'aide d'un amorceur radicalaire sur un polymère fluoré qui comporte des atomes d'hydrogène dans sa structure est beaucoup moins aisé. Ainsi, ceci explique que le greffage d'anhydride maléïque sur du PVDF a été peu décrit.

25 De plus, les teneurs en anhydride maléïque greffé sur du PVDF sont généralement faibles, le rendement de greffage est donc mauvais. Il reste donc ainsi une grande partie d'anhydride maléïque non greffé qu'il est nécessaire d'éliminer dans une autre étape. La technique de greffage par extrusion utilise en outre des températures et un cisaillement élevés susceptibles de dégrader
30 les chaînes de polymère fluoré et de libérer de l'acide fluorhydrique qui, s'il n'est pas soigneusement éliminé, peut être gênant. Dans la suite de l'exposé,

on parlera de « polymère fluoré modifié », aussi noté (B1), pour désigner un polymère fluoré modifié par un greffage sous irradiation.

5 Il a maintenant été trouvé que le greffage à l'aide irradiation permet d'obtenir un greffage plus efficace que le greffage à l'aide d'un amorceur radicalaire, ce qui conduit à une très bonne adhérence entre la couche comprenant le polymère fluoré modifié et la couche d'élastomère vulcanisé.

l'art antérieur et le problème technique

10 La demande internationale **WO 99/48678** décrit un procédé d'adhésion d'un polymère fluoré sur un élastomère par incorporation de trioxyde d'antimoine et d'agents d'adhésion tels que des sels d'organophosphonium à l'élastomère.

15 On a décrit dans le brevet **EP 683725** des tubes constitués successivement d'une couche intérieure en PVDF (polyfluorure de vinylidène), d'un liant de coextrusion et d'une couche extérieure en élastomère vulcanisé. Ils ont l'avantage de présenter une bonne résistance aux fluides chimiques agressifs et d'être barrière à de nombreux fluides, en particulier l'essence et les
20 fluides utilisés dans les circuits de climatisation. Cependant ils peuvent être fragiles à basse température. On sait améliorer la résistance au choc du PVDF mais c'est au détriment de sa résistance chimique et de ses propriétés barrière.

Dans la fabrication de tubes multicouches, il est nécessaire qu'il y ait une
25 bonne adhésion interfaciale entre les couches de façon à avoir une bonne flexibilité et une diminution du croquage des tubes.

On a maintenant trouvé qu'un tube présentant une couche extérieure en élastomère vulcanisé et une couche intérieure comprenant un polymère fluoré
30 modifié (B1), éventuellement mélangé à un polymère fluoré (B2), possède un bon compromis de propriétés à savoir une bonne résistance chimique de la

couche intérieure dans laquelle circule le fluide ainsi qu'une bonne adhérence entre les deux couches.

De plus, il est parfois nécessaire que la couche intérieure soit conductrice. Le frottement d'un solvant sur la couche intérieure d'un tube peut générer en effet des charges électrostatiques, dont l'accumulation peut conduire à une décharge électrique (étincelle) capable d'enflammer le solvant avec des conséquences catastrophiques (explosion). Aussi, est-il parfois nécessaire de rendre ces pièces conductrices.

10

Il est connu d'abaisser la résistivité superficielle de résines ou matériaux polymériques en leur incorporant des matériaux conducteurs et/ou semi-conducteurs tels que le noir de carbone, les fibres en acier, les fibres de carbone, les particules (fibres, plaquettes, sphères) métallisées avec de l'or, de l'argent ou du nickel. Parmi ces matériaux, le noir de carbone est plus particulièrement employé, pour des raisons économiques et de facilité de mise en oeuvre. En dehors de ses propriétés électroconductrices particulières, le noir de carbone se comporte comme une charge telle que par exemple le talc, la craie, le kaolin. Ainsi, l'homme de l'art sait que lorsque le taux de charges augmente, la viscosité du mélange polymère / charge augmente. De même, lorsque le taux de charge augmente, le module de flexion du polymère chargé augmente et sa résistance au choc diminue. Ces phénomènes connus et prévisibles sont explicités dans "Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics" édité par H.S. Katz et J.V. Milewski - Van Nostrand Reinhold Company - ISBN 0-442-25372-9, voir en particulier le chapitre 2, section II pour les charges en général et le chapitre 16, Section VI pour le noir de carbone en particulier. Quant aux propriétés électriques du noir de carbone, le bulletin technique "Ketjenblack EC - BLACK 94/01" de la société AKZO NOBEL indique que la résistivité de la formulation chute très brutalement lorsqu'un taux critique de noir de carbone, appelé seuil de percolation, est atteint. Lorsque le taux de noir de carbone augmente encore, la résistivité diminue rapidement jusqu'à atteindre un niveau stable (zone de plateau). On préfère donc, pour une résine

20
25
30

donnée, opérer dans la zone de plateau, où une erreur de dosage n'aura qu'une faible influence sur la résistivité du compound.

Le PVDF a un comportement fragile en choc multiaxial. L'addition d'un agent permettant de le rendre électroconducteur comme un noir de carbone va le rendre encore plus fragile. Les différentes façons d'améliorer les propriétés de résistance au choc supposent la plupart du temps l'incorporation de phases élastomériques molles qui peuvent présenter des morphologies de types « core-shell » dans une matrice PVDF. L'inconvénient majeur d'une telle association est une forte diminution de la résistance chimique notamment à chaud.

On a maintenant trouvé qu'il est possible d'augmenter la résistance au choc d'un tube ayant une couche intérieure en polymère fluoré modifié et une couche extérieure en élastomère vulcanisé en utilisant pour la couche intérieure une composition particulière comprenant, outre le polymère fluoré modifié (B1) éventuellement mélangé à un polymère fluoré (B2), un polyéthylène portant des fonctions époxy et un modifiant choc choisi parmi les élastomères et les polyéthylènes de très basse densité.

Figures

Les figures 1/2 et 2/2 sont des vues de tubes selon l'invention.

Sur la figure 1/2, un tube 1 comprend une couche intérieure 2 et une couche extérieure 3.

Sur la figure 2/2, un tube 4 comprend une couche intérieure 5, une couche de liant 6 et une couche extérieure 7.

Description de l'invention

La présente invention concerne un tube ayant dans sa direction radiale, de l'intérieur vers l'extérieur :

- 1) une couche dite intérieure destinée à entrer en contact avec un fluide circulant, la dite couche intérieure comprenant (i) un polymère fluoré modifié (B1) par un greffage par irradiation d'un composé greffable éventuellement mélangé à un polymère fluoré (B2), (ii) éventuellement un produit électroconducteur,
- 2) éventuellement une couche de liant,
- 3) une couche d'élastomère vulcanisé.

Selon une forme particulière de l'invention, la couche intérieure comprend outre le polymère fluoré modifié (B1) éventuellement mélangé à un polymère fluoré (B2), et éventuellement un produit électroconducteur, un polyéthylène portant des fonctions époxy et un modifiant choc choisi parmi les élastomères et les polyéthylènes de très basse densité.

- Les tubes de l'invention présentent de nombreux avantages ;
- ils résistent au choc à froid (- 40°C),
 - ils présentent une excellente souplesse,
 - ils peuvent être rendus antistatiques,
 - ils ont une très bonne résistance aux produits chimiques et donc peuvent transporter des fluides agressifs,
 - ils sont barrière à de très nombreux fluides tels que par exemple l'essence des automobiles, les fluides de climatisation, même pour une faible épaisseur de la couche intérieure,
 - ils sont propres c'est-à-dire que la couche intérieure ne contient essentiellement pas de produit pouvant migrer tels que des oligomères ou des plastifiants, il n'y a donc pas de risque que le fluide circulant dans le tube entraîne ces produits qui pourraient boucher des dispositifs placés sur le circuit de ce fluide,
 - les couches intérieure et extérieure ne se délaminent pas sous l'effet d'une sollicitation mécanique et/ou thermique.

Le procédé utilisé pour obtenir le polymère fluoré modifié (B1) consiste :

- a) à mélanger à l'état fondu un polymère fluoré et au moins un composé greffable,
- b) le mélange obtenu est mis sous forme de films, de plaques, de
5 granulés ou de poudre,
- c) à irradier ce mélange à l'état solide grâce à une irradiation (pouvant être un rayonnement γ , β ou λ) sous une dose comprise entre 1 et 15 Mrad, éventuellement après avoir éliminé l'oxygène résiduel,
- d) à éliminer le composé greffable non greffé ainsi que les résidus libérés
10 par le greffage, notamment le HF.

Les couches intérieure et extérieure peuvent être coextrudées ou extrudées séquentiellement. Par coextrusion, chaque couche est introduite à l'état fondu à l'aide d'une extrudeuse dans une tête de coextrusion qui produit
15 des flux concentriques formant le tube. Cette technique est connue en elle-même. Le tube est ensuite passé dans un four ou un tunnel chauffant pour effectuer la vulcanisation (*cross-linking*) de l'élastomère. Il est recommandé au cours de la coextrusion d'utiliser une tête de coextrusion dans laquelle le flux d'élastomère reste à une température suffisamment basse (en général de
20 l'ordre de 80 à 120°C) pour ne pas provoquer la vulcanisation avant la formation du tube et surtout boucher l'extrudeuse. On peut aussi fabriquer par coextrusion un tube ne comprenant pas la couche d'élastomère puis ultérieurement faire passer ce tube dans un dispositif dit « de gainage » ou « en tête d'équerre » pour le recouvrir de la couche d'élastomère. Il suffit ensuite
25 comme ci dessus de passer le tube dans un four ou un tunnel chauffant pour effectuer la vulcanisation de l'élastomère.

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

A titre d'exemple de monomère on peut citer le fluorure de vinyle ; le fluorure de vinylidène (VF2) ; le trifluoroéthylène (VF3) ; le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) ; le 1,2-difluoroéthylène ; le tétrafluoroéthylène (TFE) ; l'hexafluoropropylène (HFP) ; les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE) ; le perfluoro(1,3 -dioxole) ; le perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole) (PDD) ; le produit de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ dans laquelle X est SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN ou $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$; le produit de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$; le produit de formule $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5 ; le produit de formule $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle R1 est l'hydrogène ou $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ et z vaut 1, 2, 3 ou 4 ; le produit de formule $\text{R}_3\text{OCF}=\text{CH}_2$ dans laquelle R3 est $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ - et z est 1, 2, 3 ou 4 ; le perfluorobutyl éthylène (PFBE) ; le 3,3,3-trifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro- 1 -propène.

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

- 20 Avantageusement, le polymère fluoré est choisi parmi :
- les homo- et copolymères du fluorure de vinylidène (VF2) contenant de préférence au moins 50% en poids de VF2, le copolymère étant choisi parmi le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF3) et le tétrafluoroéthylène (TFE),
 - 25 - les homo- et copolymères du trifluoroéthylène (VF3),
 - les copolymères, et notamment terpolymères, associant les restes des motifs chlorotrifluoroéthylène (CTFE), tétrafluoroéthylène (TFE), hexafluoropropylène (HFP) et/ou éthylène et éventuellement des motifs VF2 et/ou VF3.
 - 30 De préférence, le polymère fluoré est du poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) homopolymère. Avantageusement, le PVDF a une viscosité allant de 100 Pa.s à 2000 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de

cisaillement de 100 s^{-1} à l'aide d'un rhéomètre capillaire. En effet, ces PVDF sont bien adaptés à l'extrusion et à l'injection. De préférence, le PVDF a une viscosité allant de 300 Pa.s à 1200 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C , à un gradient de cisaillement de 100 s^{-1} à l'aide d'un rhéomètre capillaire.

5

De préférence, le polymère fluoré est un PVDF homopolymère ou un copolymère VF2-HFP contenant au moins 50% en poids de VF2, avantageusement au moins 75% en poids de VF2 et de préférence au moins 85% en poids de VF2.

10

Le MFI (abréviation de Melt Flow Index ou indice de fluidité à l'état fondu) du polymère fluoré est avantageusement compris 5 et 30 g/10min (à 230°C sous une charge de 5 kg) pour un PVDF homopolymère et entre 5 et 30 g/10min (à 230°C sous une charge de 5kg) pour un copolymère de VF2 et d'HFP.

15

Les PVDF commercialisés sous la marque KYNAR[®] 710, KYNAR[®] 720, KYNARFLEX[®] 2850, KYNAR SUPER FLEX[®] 2500 sont parfaitement adaptés pour cette formulation.

20

S'agissant du polymère fluoré modifié (B1), celui-ci est obtenu par un greffage sous irradiation d'un composé greffable sur un polymère fluoré. Le polymère fluoré est modifié par greffage du composé greffable par irradiation (rayonnements γ , β ou λ) sous une dose d'irradiation comprise entre 10 et 200 kGray, de préférence entre 10 et 150 kGray. Ledit polymère fluoré est au préalable mélangé à l'état fondu au composé greffable par toutes les techniques de mélange en milieu fondu connues de l'art antérieur, de préférence à l'aide d'une extrudeuse.

25

Puis, le mélange du polymère fluoré et du composé greffable est irradié (rayonnements γ , β ou λ) permettant le greffage de la fonction réactive sur le polymère fluoré. Il en résulte un greffage du composé greffable à hauteur de 0,1 à 5% en poids (c'est-à-dire que le composé greffable greffé correspond à 0,1 à

30

5 parts pour 99,9 à 95 parts de polymère fluoré), avantageusement de 0,5 à 5%, de préférence de 1 à 5%. La teneur en composé greffable greffé dépend de la teneur initiale du composé greffable dans le mélange polymère fluoré / composé greffable à irradier. Elle dépend aussi de l'efficacité du greffage, donc de la durée et de l'énergie de l'irradiation. L'irradiation grâce à une bombe au cobalt est préféré.

Le composé greffable qui n'a pas été greffé ainsi que les résidus libérés par le greffage notamment le HF sont ensuite éliminés. Cette opération peut être réalisée selon les techniques connues de l'homme de l'art. Un dégazage sous vide peut être appliqué, éventuellement en appliquant en même temps un chauffage. Il est également possible de dissoudre le polymère fluoré modifié dans un solvant adéquat tel que par exemple la N-méthyl pyrrolidone, puis de précipiter le polymère dans un non-solvant, par exemple dans l'eau ou bien dans un alcool.

C'est là l'un des avantages de ce procédé de greffage par irradiation que de pouvoir obtenir des teneurs en composé greffable greffé plus élevées qu'avec les procédés de greffage classiques utilisant un amorceur radicalaire. Ainsi, typiquement, avec le procédé de greffage par irradiation, il est possible d'obtenir des teneurs supérieures à 1% (1 part de composé greffable pour 99 parts du polymère fluoré), voire même supérieure à 1,5%, alors qu'avec un procédé de greffage classique en extrudeuse, la teneur est de l'ordre de 0,1 à 0,4%.

D'autre part, le greffage par irradiation a lieu à « froid », typiquement à des températures inférieures à 100°C, voire 70°C, de sorte que le mélange du polymère fluoré et du composé greffable n'est pas à l'état fondu comme pour un procédé de greffage classique en extrudeuse. Une différence essentielle est donc que, dans le cas d'un polymère fluoré semi-cristallin (comme pour le PVDF par exemple), le greffage a lieu dans la phase amorphe et non dans la phase cristalline alors qu'il se produit un greffage homogène dans le cas d'un greffage en extrudeuse. Le composé greffable ne se répartit donc pas identiquement sur les chaînes du polymère fluoré dans le cas du greffage par

irradiation et dans le cas du greffage en extrudeuse. Le produit fluoré modifié présente donc une répartition différente du composé greffable sur les chaînes du polymère fluoré par rapport à un produit qui serait obtenu par un greffage en extrudeuse.

5

Durant cette étape de greffage, il est préférable d'éviter la présence d'oxygène. Un balayage à l'azote ou à l'argon du mélange polymère fluoré / composé greffable est donc possible pour éliminer l'oxygène.

10 **S'agissant du composé greffable**, celui-ci possède au moins une double liaison C=C ainsi qu'au moins une fonction polaire qui peut être une fonction :

- acide carboxylique,
- sel d'acide carboxylique,
- 15 - anhydride d'acide carboxylique,
- époxyde,
- ester carboxylique,
- silyle,
- amide carboxylique,
- 20 - hydroxy,
- isocyanate.

Des mélanges de plusieurs composés greffables sont également envisageables.

25 Citons à titre d'exemples de composés greffables l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acide undécylénique, l'undécylénate de zinc, de calcium ou de sodium, l'anhydride maléïque, l'anhydride itaconique, l'anhydride crotonique, l'acrylate ou le méthacrylate de glycidile, l'allyl glycidyl éther, les vinyles silanes tel que le vinyl triméthoxysilane, le vinyl triéthoxysilane, le vinyl triacétoxysilane,

30 le γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane.

De préférence, pour obtenir une bonne adhésion entre les couches intérieure et extérieure du tube, on choisira l'anhydride maléïque ou bien les

undécylénates de zinc, de calcium ou de sodium. Ces composés greffables présentent de plus l'avantage d'être solides ce qui facilite leur introduction dans une extrudeuse. L'anhydride maléïque est tout particulièrement préféré car il permet d'obtenir une excellente adhésion entre les couches intérieure et
5 extérieure du tube.

De par la présence d'une double liaison $C=C$ sur le composé greffable, il n'est pas exclu que le composé greffable polymérise pour donner des chaînes de polymère greffées sur le polymère fluoré ou libres c'est-à-dire non-attachées
10 au polymère fluoré. On entend par chaîne de polymère un enchaînement de plus de 10 unités du composé greffable. Dans le cadre de l'invention, il est préférable de limiter la présence de chaînes de polymère greffées ou libres, donc de chercher à obtenir des chaînes de moins de 10 unités du composé greffable. De préférence, on se limitera à des chaînes de moins de 5 unités de
15 composés greffables, et de manière encore plus préférée de moins de 2 unités de composé greffable.

De même, il n'est pas exclu qu'il y ait plus d'une double liaison $C=C$ sur le composé greffable. Ainsi par exemple, des composés greffables tels que le méthacrylate d'allyle, le triméthacrylate de triméthylolpropane ou bien le
20 diméthacrylate d'éthylène glycol peuvent être utilisés. Cependant, la présence de plus d'une double liaison sur le composé greffable peut conduire à une réticulation du polymère fluoré, donc à une modification des propriétés rhéologiques voire même à la présence de gels, ce qui n'est pas souhaité. Il peut alors être difficile d'obtenir un bon rendement du greffage tout en limitant la
25 réticulation. Aussi, les composés greffables ne contenant qu'une seule double liaison $C=C$ sont préférés. Les composés greffables préférés sont donc ceux possédant une seule double liaison $C=C$ et au moins une fonction polaire.

De ce point de vue, l'anhydride maléïque tout comme les undécylénates
30 de zinc, calcium et sodium constituent de bons composés greffables car ils ont peu tendance à polymériser ni même à donner lieu à une réticulation. L'anhydride maléïque est tout particulièrement préféré.

Le polymère fluoré modifié présente toutes les caractéristiques du polymère fluoré avant modification, notamment sa très bonne résistance chimique et sa très bonne résistance à l'oxydation, ainsi que sa tenue thermomécanique.

S'agissant du produit électroconducteur ce sont tous les conducteurs de l'électricité. On peut citer à titre d'exemple les métaux et les produits à base de carbone. A titre d'exemple de produits à base de carbone on peut citer le graphite, le noir de carbone, les nanotubes de carbone et les fibres de carbone. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant plusieurs éléments électroconducteurs. Les produits à base de carbone pouvant être utilisés sont décrits dans Handbook of fillers 2nd Edition published by Chem Tec Publishing 1999 page 62 § 2.1.22, page 92 § 2.1.33 et page 184 § 2.2.2.

Avantageusement le produit électroconducteur est choisi parmi les noirs de carbone. Les noirs de carbone, peuvent être des noirs semi-conducteurs, conducteurs, ces noirs de carbone, présentent une surface BET faible. Parmi les noirs de carbone utilisables, ceux de la société MMM Carbon sont particulièrement satisfaisants. On retiendra particulièrement les noirs dont la surface d'adsorption azote est inférieure à 500 m²/g. Avantageusement ces noirs de carbone présentent une surface d'adsorption azote inférieure à 100 m²/g. Parmi ces différents types l'ENSACO[®] 250 convient particulièrement à l'application car il se disperse bien et assure une bonne conduction électrique.

S'agissant de la couche de liant, on désigne ainsi tout produit qui permet une adhésion entre la couche intérieure et la couche d'élastomère vulcanisé. A titre d'exemple on peut citer les mélanges de polymère fluoré, de PMMA et éventuellement d'élastomère acrylique du type core shell (cœur écorce) ; le PMMA peut comprendre de l'acide (méth)acrylique copolymérisé. Ces liants sont décrits dans le brevet US 5242976. On peut encore citer les mélanges à base de poly(méth)acrylates modifiés par imidisation et contenant

éventuellement un polymère fluoré ; ils sont décrits dans les brevets US 5939492, US 6040025, US 5795939 et EP 726926.

Cette couche est optionnelle dans le cas où la couche intérieure présente d'elle-même une très bonne adhésion sur la couche extérieure.

5

S'agissant de la couche d'élastomère vulcanisé les élastomères synthétiques ou naturels vulcanisables convenant pour la mise en oeuvre de la présente invention sont bien connus de l'homme de métier, le terme élastomère dans la définition de la présente invention signifiant que celui-ci peut être
10 constitué de mélanges de plusieurs élastomères.

Ces élastomères ou mélanges d'élastomères présentent une déformation rémanente à la compression (D.R.C.) à 100° C inférieure à 50 % généralement entre 5 et 40 % et de préférence inférieure à 30 %.

15 Parmi ceux-ci, on peut citer le caoutchouc naturel, le polyisoprène ayant un taux élevé de double liaison en position *cis*, une émulsion polymérisée à base de copolymère styrène/butadiène, un polybutadiène ayant un taux élevé de double liaison en position *cis* obtenu par catalyse au nickel, cobalt, titane ou néodymium, un terpolymère éthylène halogéné/propylène/diène, un caoutchouc
20 butyle halogéné, un copolymère séquencé styrène/butadiène, un copolymère séquencé styrène/isopropène, les produits halogénés des polymères ci-dessus, un copolymère acrylonitrile/butadiène, un élastomère acrylique, un élastomère fluoré, le chloroprène, les caoutchoucs nitriles avec incorporation de paraffines chlorées, notamment les caoutchoucs NBR, les polymères chlorés tels que le
25 polyéthylène chlorosulfoné (CSM), le polyéthylène chloré (CPE), les caoutchoucs PVC-nitriles (notamment NBR-PVC). Il peut s'agir aussi d'un caoutchouc d'épichlorhydrine, un copolymère d'épichlorhydrine et d'oxyde d'éthylène (équimolaire ou non) ou, de préférence, un terpolymère d'épichlorhydrine, d'oxyde d'éthylène et d'allylglycidylether.

30

Si le tube de l'invention ne comprend pas de couche de liant, il est recommandé que l'élastomère soit choisi parmi les élastomères fonctionnalisés,

les élastomères ayant des motifs acrylates, les élastomères halogénés et les caoutchoucs épichlorhydrine. S'agissant des élastomères fonctionnalisés, cette fonction est avantageusement une fonction acide carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique. Dans le cas où les élastomères mentionnés plus haut ne
5 comportent pas de radicaux acide carboxylique ou anhydride desdits acides (ce qui est le cas de la plupart de ceux-ci), lesdits radicaux seront apportés par greffage, de façon connue, des élastomères mentionnés ci-dessus où par des mélanges d'élastomères, par exemple avec des élastomères à motifs acryliques tels que l'acide acrylique. De préférence, les élastomères
10 vulcanisables précités comportent un taux en poids de radicaux acide carboxylique ou anhydride de diacide carboxylique compris entre 0,3 et 10 % par rapport auxdits élastomères.

De même, on peut mélanger des élastomères n'ayant pas ni fonctions, ni
15 motifs acrylates, qui ne sont pas halogénés et qui ne sont pas des caoutchoucs épichlorhydrine avec au moins un élastomère choisi parmi les élastomères fonctionnalisés, les élastomères ayant des motifs acrylates, les élastomères halogénés et les caoutchoucs épichlorhydrine.

20 Parmi les élastomères mentionnés ci-dessus, on peut choisir ceux compris dans le groupe suivant : les élastomères nitriles carboxylés, les élastomères acryliques, les polybutadiènes carboxylés, les terpolymères éthylène/propylène/diène greffés ou les mélanges de ces polymères avec les mêmes élastomères mais non greffés comme les caoutchoucs nitriles, les
25 polybutadiènes, les terpolymères éthylène/propylène/diène, seuls ou en mélange.

Les systèmes de vulcanisation convenant pour la présente invention sont bien connus de l'homme de métier et en conséquence, l'invention n'est pas
30 limitée à un type particulier de systèmes.

Lorsque l'élastomère est à base de monomère insaturé (butadiène, isoprène, vinylidène-norbornène...), on peut citer quatre types de systèmes de vulcanisation :

- systèmes au soufre constitués de soufre associé aux accélérateurs usuels
5 tels que les sels métalliques de dithiocarbamates (diméthyl dithiocarbamate de zinc, de tellure, etc.), les sulféramides, etc. Ces systèmes peuvent contenir également de l'oxyde de zinc associé à de l'acide stéarique.
- systèmes donneurs de soufre dans lesquels la majorité du soufre utilisé
10 pour les pontages, provient de molécules soufrées telles que les composés organosoufrés cités plus haut.
- systèmes aux résines phénoliques constitués de résines formophénoliques difonctionnelles pouvant être halogénées associées à des accélérateurs tels que le chlorure stanneux, l'oxyde de zinc.
- systèmes aux peroxydes. Tous les donneurs de radicaux libres peuvent être
15 utilisés (peroxydes de dicumyle, etc.) en association avec l'oxyde de zinc et l'acide stéarique.

Lorsque l'élastomère est acrylique (polyacrylate de butyle avec fonctions acides ou époxy ou toute autre fonction réactive permettant la réticulation), on
20 utilise les réticulants habituels à base de diamines (orthotoluidyl guanidine, diphenylguanidine, etc.) ou de diamines bloquées (carbamate d'hexaméthylène diamine, etc.).

Les compositions élastomériques peuvent être modifiées pour certaines
25 propriétés particulières (amélioration des propriétés mécaniques par exemple) par l'addition de charges telles que le noir de carbone, la silice, le kaolin, l'aluminium, l'argile, le talc, la craie, etc. Ces charges peuvent être traitées en surface par des silanes, des polyéthylèneglycols ou toute autre molécule de couplage. En général, le taux de charges en parties en poids est compris entre
30 5 et 100 pour 100 parties d'élastomères.

En outre, les compositions peuvent être assouplies par des plastifiants tels que les huiles minérales dérivées du pétrole, les esters de l'acide phtalique ou de l'acide sébacique, les plastifiants polymères liquides tels que le polybutadiène de faible masse éventuellement carboxylé, et d'autres plastifiants bien connus de l'homme de métier.

Les combinaisons d'agent de vulcanisation utilisées sont telles qu'elles doivent permettre une réticulation complète de l'élastomère selon une cinétique conduisant à de bonnes propriétés de résistance à la séparation de la couche d'élastomère et de la couche intérieure ou de la couche de liant.

S'agissant de la couche intérieure, celle-ci comprend (i) un polymère fluoré modifié (B1) éventuellement mélangé à un polymère fluoré (B2), (ii) éventuellement un produit électroconducteur.

15

Cette couche intérieure comprend de 100 à 5 parts, de préférence de 100 à 50 parts, de polymère fluoré modifié (B1) pour 0 à 95 parts, de préférence 0 à 50 parts, de polymère fluoré (B2).

Le polymère fluoré (B2) est tout polymère fluoré décrit plus haut. (B1) peut être obtenu à partir d'un polymère fluoré qui n'est pas nécessairement de même nature que le polymère fluoré (B2). Par exemple, (B1) pourra être un homo- ou copolymère de VF₂ modifié et (B2) pourra être un polytétrafluoroéthylène.

On peut envisager aussi que (B1) soit un polymère fluoré modifié obtenu à partir d'un élastomère fluoré et que (B2) soit un polymère fluoré thermoplastique. A l'inverse, (B1) pourra être un polymère fluoré modifié obtenu à partir d'un thermoplastique fluoré et (B2) un polymère fluoré élastomère.

La proportion de produit électroconducteur est comprise entre 0 et 25% en poids par rapport au polymère fluoré modifié éventuellement mélangé avec un polymère fluoré.

Selon une forme particulière de l'invention, la couche intérieure comprend outre le polymère fluoré modifié (B1) éventuellement mélangé à un polymère fluoré (B2), et éventuellement un produit électroconducteur, un polyéthylène portant des fonctions époxy et un modifiant choc choisi parmi les
5 élastomères et les polyéthylènes de très basse densité.

Plus précisément, la couche intérieure comprend alors :

5 à 30% en poids d'un mélange (A) comprenant :

- un polyéthylène portant des fonctions époxy,
- 10 - un modifiant choc choisi parmi les élastomères et les polyéthylènes de très basse densité, ledit modifiant choc étant en tout ou partie fonctionnalisé,

95 à 70% en poids d'un mélange (B) comprenant :

- un polymère fluoré modifié (B1),
- 15 - un polymère fluoré (B2).

Elle peut aussi comprendre un produit électroconducteur.

S'agissant du mélange (A) et d'abord du polyéthylène portant des fonctions époxy, il peut s'agir d'un polyéthylène sur lequel on a greffé des
20 fonction époxy ou d'un copolymère de l'éthylène et d'un époxyde insaturé.

S'agissant des copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé on peut citer par exemple les copolymères de l'éthylène d'un (méth)acrylate d'alkyle et d'un époxyde insaturé ou les copolymères de l'éthylène, d'un ester
25 vinylique d'acide carboxylique saturé et d'un époxyde insaturé. La quantité d'époxyde peut être jusqu'à 15 % en poids du copolymère et la quantité d'éthylène d'au moins 50 % en poids. Avantageusement la proportion d'époxyde est comprise entre 2 et 12% en poids. Avantageusement la proportion de (méth)acrylate d'alkyle est comprise entre 0 et 40% en poids et
30 de préférence entre 5 et 35% en poids.

Avantageusement c'est un copolymère de l'éthylène d'un (méth)acrylate d'alkyle et d'un époxyde insaturé.

De préférence le (méth)acrylate d'alkyle est tel que l'alkyle possède 1 à 10 atomes de carbone.

Le MFI (indice de fluidité à l'état fondu) peut être par exemple entre 0,1 et 50 (g/10 min à 190°C sous 2,16 kg).

Des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle utilisables sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle. Des exemples d'époxydes insaturés utilisables sont notamment :

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allylglycidyléther, le vinylglycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, l'acrylate et le méthacrylate de glycidyle, et
- les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidylcarboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et endocis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

S'agissant du mélange (A) et maintenant du modifiant choc et d'abord des élastomères on peut citer les polymères à blocs du type SBS, SIS, SEBS, et les élastomères éthylène / propylène (EPR) ou éthylène / propylène / diène (EPDM). Quant aux polyéthylènes de très basse densité, ce sont par exemple les polyéthylènes obtenus par une catalyse métallocène ayant une densité par exemple entre 0,860 et 0,900. On peut citer en exemples les polyéthylènes commercialisés par Dow Chemical sous la marque Affinity®, notamment l'Affinity EG 8100 G, l'Affinity EG 8150 G, l'Affinity KC 8852 G.

30

Les élastomères acryliques ne conviennent pas car ils provoquent une perméabilité à l'essence. On désigne par élastomères acryliques les

Les élastomères acryliques ne conviennent pas car ils provoquent une perméabilité à l'essence. On désigne par élastomères acryliques les élastomères à base d'au moins un monomère choisi parmi l'acrylonitrile, les (méth)acrylates d'alkyle et les core shell (cœur écorce). S'agissant du
 5 copolymère cœur – écorce, il se présente sous la forme de fines particules ayant un cœur en élastomère et au moins une écorce thermoplastique (le plus souvent en PMMA), la taille des particules est en général inférieure au μm et avantageusement comprise entre 50 et 300 nm.

10 On utilise avantageusement un élastomère éthylène / propylène (EPR) ou éthylène / propylène / diène (EPDM). La fonctionnalisation peut être apportée par greffage ou copolymérisation avec un acide carboxylique insaturé. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un dérivé fonctionnel de cet acide. Des exemples d'acide carboxylique insaturés sont ceux ayant 2 à 20
 15 atomes de carbone tels que les acides acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique et itaconique. Les dérivés fonctionnels de ces acides comprennent par exemple les anhydrides, les dérivés esters, les dérivés amides, les dérivés imides et les sels métalliques (tels que les sels de métaux alcalins) des acides carboxyliques insaturés. On préfère parmi ces dérivés fonctionnels les
 20 anhydrides d'acide notamment l'anhydride maléïque.

Les produits de la gamme EXXELOR® VA, notamment l' EXXELOR® VA 1803 sont préférés.

Des acides dicarboxyliques insaturés ayant 4 à 10 atomes de carbone et
 25 leurs dérivés fonctionnels, particulièrement leurs anhydrides, sont des monomères de greffage particulièrement préférés. Ces monomères de greffage comprennent par exemple les acides maléique, fumarique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4-méthyl-
 cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)-hept-5-ène-2,3-
 30 dicarboxylique, x-méthylbicyclo(2,2,1)-hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4-méthylènenecyclohex-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. On utilise avantageusement l'anhydride maléique.

Divers procédés connus peuvent être utilisés pour greffer un monomère de greffage sur un polymère. Par exemple, ceci peut être réalisé en chauffant les polymères à température élevée, d'environ 150° à environ 300°C, en présence ou en l'absence d'un solvant avec ou sans générateur de radicaux. La quantité du monomère de greffage peut être choisie d'une façon appropriée mais elle est de préférence de 0,01 à 10 %, mieux de 600 ppm à 2 % par rapport au poids du polymère sur lequel on fixe le greffon.

S'agissant des proportions pour la forme particulière de l'invention, celles du mélange (A) sont de 5 à 30%, avantageusement de 5 à 10%, pour respectivement 95 à 70%, avantageusement de 95 à 90%, de (B). La proportion du polyéthylène portant des fonctions époxy peut être de 1 à 2 parties pour 5 parties du modifiant choc.

Pour le mélange (B), il y a 100 à 5 parts, de préférence de 100 à 50 parts, de polymère fluoré modifié (B1) pour 0 à 95 parts, de préférence 0 à 50 parts, de polymère fluoré (B2).

La proportion de produit électroconducteur est comprise entre 0 et 25% en poids par rapport à la totalité du mélange (A) et du mélange (B).

S'agissant de la préparation des compositions de l'invention elles peuvent être préparées par mélange à l'état fondu des constituants selon les techniques habituelles des matières thermoplastiques.

Les couches intérieure et extérieure peuvent aussi contenir des additifs pouvant être :

- les colorants ;
- les pigments ;
- les anti-oxydants ;
- les ignifugeants ;

- les stabilisants UV ;
- les nanocharges ;
- les agents nucléants.

5 Les tubes de l'invention peuvent être de diamètre extérieur compris entre 8 mm et 25 cm. L'épaisseur de la couche intérieure peut être comprise entre 15 et 400 μm , de préférence entre 15 et 200 μm , celle du liant éventuel entre 5 et 100 μm .

10 Exemples

La perméabilité à l'essence des tubes est mesurée par une méthode statique à 23°C avec du fuel C contenant 15% de méthanol (méthode en statique).

15 PRODUITS UTILISES

KYNAR® 720 : PVDF homopolymère commercialisé par la société ARKEMA de MFI = 14 g/10min à 230°C sous 5 kg et de point de fusion 169°C..

HYDRIN® 2000 : copolymère de l'épichlorhydrine avec l'oxyde d'éthylène de ZEON CHEMICAL.

20 **KYNAR® ADX 120** : PVDF modifié contenant 1% d'anhydride maléïque greffé obtenu suivant le mode opératoire décrit plus loin, à partir d'un KYNAR® 720.

EXXELOR® VA 1803 : élastomère EPR greffé par l'anhydride maléïque, de MFI 3 g/ 10 min (230°C- 2,16 kg).

25 **LOTADER® 8840** : copolymère de l'éthylène et du méthacrylate de glycidyle de la société ARKEMA et de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 5 $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ (190°C 2,16 kg). Il contient 92% d'éthylène et 8% de méthacrylate de glycidyle en poids.

Préparation du KYNAR® ADX 120 :

30 On prépare un mélange de PVDF Kynar 720 de la société ARKEMA et de 2% en masse d'anhydride maléïque. Ce mélange est préparé en utilisant une extrudeuse bi-vis fonctionnant à 230°C et 150 tr/minute à un débit de 10 kg/h.

- Le produit granulé ainsi préparé et ensaché dans des sacs étanches en aluminium, puis l'oxygène est éliminé à l'aide d'un balayage avec un courant d'argon. Ces sacs sont ensuite irradiés par un rayonnement gamma (bombe au Cobalt 60) sous 3 Mrad (accélération de 10 MeV) pendant 17 heures. Un taux
- 5 de greffage de 50 % est déterminé, ce taux est vérifié après une étape de solubilisation dans la N-méthyl pyrrolidone puis précipitation dans un mélange eau/THF (50/50 en poids). Le produit obtenu après l'opération de greffage est alors placé sous vide pendant une nuit à 130°C pour évacuer l'anhydride maléique résiduel et l'acide fluorhydrique libéré lors de l'irradiation.
- 10 La teneur finale en anhydride maléique greffé est de 1% (analyse par spectroscopie infrarouge sur la bande C=O vers 1780 cm⁻¹).

Préparation de l'élastomère :

- Une composition est réalisée en mélangeur interne comprenant en
- 15 parties en poids :
- | | |
|------------------------------|-----|
| HYDRIN 2000 | 100 |
| acide stéarique | 1 |
| noir de carbone FEF N550 | 30 |
| Extrasil (silice de Degussa) | 20 |
| 20 MgO | 3 |
| CaCO ₃ | 5 |

Cette composition est mélangée sur cylindre avec 1 part de ZISNET F (triazine de ZEON CHEMICAL).

25

Exemple 1 :

- Un tube à base de 70% en poids de KYNAR® 720 et de 30% en poids d'ADX 120 est extrudé (sur une extrudeuse Werner 40) en diamètre 6/7 mm (couche interne), puis repris sur une installation de gainage d'élastomère,
- 30 extrudant la composition à base d'HYDRIN à 90°C à travers une filière de gainage (couche externe).

Le tube est placé dans une étuve à 170°C pendant 20 minutes.

Exemple 2 (comparatif) :

On reprend les conditions de l'exemple 1 mais on n'utilise pas d'ADX 120. La couche intérieure n'est donc composée que de KYNAR® 720.

5

Exemple 3 :

On reprend les conditions de l'exemple 1 mais on utilise pour la couche interne un mélange comprenant un mélange de KYNAR® 720 (64% en masse), avec 30% de Kynar ADX 120, 1 % de LOTADER 8840 et 5% d'EXXELOR VA 1803. Ce mélange une fois réalisé présente une morphologie de type nodulaire avec une taille moyenne de phase dispersée inférieure à 5 µm.

10

1. Tube ayant dans sa direction radiale, de l'intérieur vers l'extérieur :

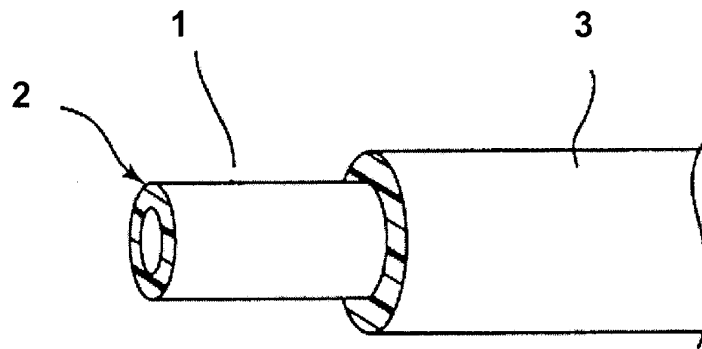
- 5 1) une couche dite intérieure destinée à entrer en contact avec un fluide circulant, la dite couche intérieure comprenant (i) un polymère fluoré modifié (B1) par un greffage par irradiation d'un composé greffable éventuellement mélangé à un polymère fluoré (B2), (ii) éventuellement un produit électroconducteur,
- 10 2) éventuellement une couche de liant,
- 3) une couche d'élastomère vulcanisé.
2. Tube selon la revendication 1 dans lequel le polymère fluoré possède dans sa chaîne au moins un monomère choisi parmi les
- 15 composés contenant un groupe vinyle capable de s'ouvrir pour se polymériser et qui contient, directement attaché à ce groupe vinyle, au moins un atome de fluor, un groupe fluoroalkyle ou un groupe fluoroalkoxy.
- 20 3. Tube selon la revendication 2 dans lequel le polymère fluoré qui est modifié est un PVDF homopolymère ou un copolymère VF2-HFP.
4. Tube selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le composé greffable possède au moins une double liaison C=C ainsi qu'au moins
- 25 une fonction polaire qui peut être une fonction acide carboxylique, sel d'acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, époxyde, ester d'acide carboxylique, silyle, amide carboxylique, hydroxy et isocyanate.
5. Tube selon la revendication 4 dans lequel le composé greffable ne
- 30 contient qu'une seule double liaison C=C.

6. Tube selon la revendication 5 dans lequel le composé greffable est l'anhydride maléïque.
- 5 7. Tube selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le produit électroconducteur est un noir de carbone.
8. Tube selon la revendication 7 dans lequel le noir de carbone présente une surface d'adsorption d'azote inférieure à 100 m²/g.
- 10 9. Tube selon la revendication 8 dans lequel le noir de carbone est de l'ENSACO[®] 250.
- 15 10. Tube selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la couche intérieure comprend un polyéthylène portant des fonctions époxy et un modifiant choc choisi parmi les élastomères et les polyéthylènes de très basse densité.
- 20 11. Tube selon la revendication 10 dans lequel la couche intérieure comprend :
- 5 à 30% en poids d'un mélange (A) comprenant :
- un polyéthylène portant des fonctions époxy,
 - un modifiant choc choisi parmi les élastomères et les polyéthylènes de très basse densité, ledit modifiant choc étant en tout ou partie fonctionnalisé,
- 25 95 à 70% en poids d'un mélange (B) comprenant :
- un polymère fluoré modifié (B1),
 - un polymère fluoré (B2).
- et éventuellement un produit électroconducteur.

27

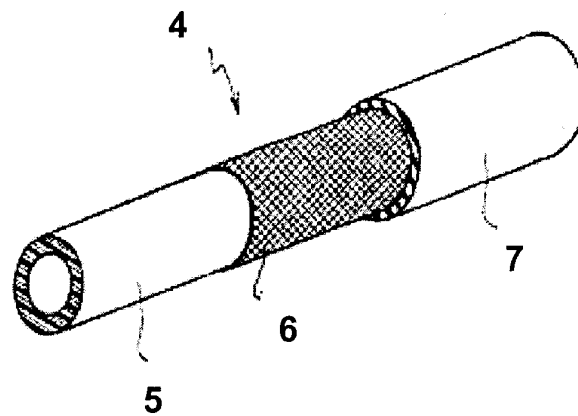
PL 1/1

Fig.1/2



5

Fig.2/2





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 658471
FR 0411069

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		
A	WO 99/61227 A (DAYCO PRODUCTS, INC) 2 décembre 1999 (1999-12-02) * page 9, ligne 21-25; revendications 1,4,10; figures *	1,2	B60K15/01 B32B1/08 F16L11/04
A	EP 0 976 804 A (SOLVAY) 2 février 2000 (2000-02-02) * revendications 1-3,5,7-9,13,15; exemple 1 *	1,2	
A	EP 1 125 982 A (SOLVAY SOLEXIS S.P.A) 22 août 2001 (2001-08-22) * revendications 1,3,6,9,19-21,33,34 *	1	
A	WO 96/18500 A (ELF ATOCHEM S.A; BUSSI, PHILIPPE; RENOUEAU, PHILIPPE) 20 juin 1996 (1996-06-20) * revendications 1,10 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			B32B C08F C08L C09D C09J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 octobre 2005		Derz, T	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons	
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		& : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0411069 FA 658471**

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 **05-10-2005**

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
WO 9961227	A	02-12-1999	AU 759941 B2	01-05-2003
			AU 4407099 A	13-12-1999
			BR 9910647 A	30-01-2001
			CA 2331282 A1	02-12-1999
			EP 1124677 A1	22-08-2001
			JP 2002516197 T	04-06-2002
			US 6203873 B1	20-03-2001
			US 2001001395 A1	24-05-2001

EP 0976804	A	02-02-2000	BE 1012088 A3	04-04-2000
			JP 2000096016 A	04-04-2000
			US 6277914 B1	21-08-2001

EP 1125982	A	22-08-2001	CA 2337297 A1	15-08-2001
			IT MI20000247 A1	16-08-2001
			JP 2001226552 A	21-08-2001
			US 2001023283 A1	20-09-2001

WO 9618500	A	20-06-1996	AU 4349996 A	03-07-1996
			CA 2208250 A1	20-06-1996
			DE 69507902 D1	25-03-1999
			DE 69507902 T2	16-09-1999
			EP 0797506 A1	01-10-1997
			FR 2731004 A1	30-08-1996
			JP 10510572 T	13-10-1998
