(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 935 706**

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **08 56031**

(51) Int Cl[8] : ***C 08 L 27/16*** *(2006.01), C 08 L 51/06, C 08 K 5/11, F 16 L 11/04, 11/14, 58/10, F 16 J 12/00*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 08.09.08.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 12.03.10 Bulletin 10/10.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

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

(72) **Inventeur(s) :** HOCHSTETTER GILLES, HUGON LIONEL, LAPPRAND AUDE, LABOUR THOMAS, WERTH MICHAEL et BONNET ANTHONY.

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

(74) **Mandataire(s) :** ARKEMA FRANCE.

(54) COMPOSITION FLUOREE POUR TUYAU OFFSHORE.

(57) La présente invention est relative à une polymérique fluorée comprenant pour 100 parts en poids de composition:

• éventuellement de 1 à 6 parts, de préférence de 2 à 5 parts, d'au moins un plastifiant compatible avec le polymere fluoré;

• de 4 à 10 parts, de préférence de 5 à 8 parts de particules d'un modifiant choc de type coeur-écorce qui comprend au moins une couche interne en un polymère mou présentant une T_g<-25°C, avantageusement <-40°C et de préférence <-60°C et une écorce acrylique;

• le complément à 100 parts d'au moins un homopolymère ou copolymère de VDF; caractérisée en ce que les particules du modifiant choc présentent une distance interparticulaire DI d'au plus 150 nm, de préférence d'au plus 100 nm.

Cette composition peut être utilisée pour la fabrication:

• de tuyaux destinés à véhiculer un fluide sous pression et/ou corrosif;

• ou de corps creux destinés à stocker un fluide sous pression et/ou corrosif;

• ou d'un film monocouche ou multicouche;

ou pour fabriquer une gaine d'étanchéité d'une conduite offshore.

FR 2 935 706 - A1

[Domaine de l'invention]

La présente invention concerne une composition polymérique fluorée 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 offshore. Elle concerne également les tuyaux et autres articles façonnés comprenant au moins une couche obtenue à partir de la composition à base de polymère fluoré mentionnée ci-avant.

[Le problème technique]

L'exploitation de gisements pétroliers situés en mer soumet à des conditions extrêmes les appareillages et matériaux utilisés, et en particulier les conduites ou tuyaux utilisés pour véhiculer les hydrocarbures ainsi extraits. En effet, les hydrocarbures sont généralement transportés à haute température (jusqu'à 135°C) et haute pression (par exemple 700 bars). Lors du fonctionnement des installations, il se pose donc des problèmes aigus de résistance mécanique (résistance à la pression, au frottement), thermique et chimique des matériaux utilisés. De telles conduites et tuyaux doivent en particulier résister au pétrole chaud, au gaz, à l'eau salée environnante et aux mélanges d'au moins deux de ces produits pendant des durées pouvant atteindre 20 ans.

De manière classique, ces tuyaux comprennent une couche intérieure métallique non étanche au pétrole et à l'eau, formée d'une bande en métal profilée, enroulée en hélice telle qu'un feuillard agrafé. Cette couche intérieure métallique, qui donne la forme au tuyau, est revêtue, en général par extrusion, d'une couche de polymère destinée à conférer l'étanchéité. D'autres couches de protection et/ou de renfort telles que des nappes de fibres métalliques et des caoutchoucs peuvent également être disposées autour de la couche de polymère étanche.

Pour des températures de service en dessous de 60°C, le polymère généralement utilisé est du HDPE (polyéthylène haute densité). Pour des températures comprises entre 60°C et 90°C on utilise couramment du polyamide ; jusqu'à 90°C on peut également utiliser du polyéthylène réticulé (PEX) lorsque la pression n'est pas trop importante. Pour des températures supérieures à 90°C, on utilise généralement des polymères fluorés comme du PVDF (polyfluorure de vinylidène) ou un copolymère de fluorure de vinylidène (VDF).

Les polymères fluorés et notamment le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) sont connus pour leur bonne tenue thermique, leur résistance chimique, notamment aux solvants, leur résistance aux intempéries et aux rayonnements (UV, etc.), leur imperméabilité aux gaz et aux liquides et leur qualité d'isolants électriques. Ils sont notamment utilisés pour la fabrication de tuyaux ou conduites, destinés à véhiculer des hydrocarbures extraits de gisements pétroliers situés sous la mer (offshore) ou non (on-shore).

D'autres exigences viennent s'ajouter à celles indiquées ci-dessus, avant ou après l'exploitation pétrolière : ainsi, lors de leur installation ou de leur démontage (débobinage-bobinage), les tuyaux ou conduites peuvent subir des chocs, auxquels ils doivent résister, à des températures variants selon la profondeur d'installation de ces tuyaux ou conduites et pouvant atteindre des valeurs assez basses (par exemple -35°C), et des déformations importantes. Une déformabilité d'au moins 7% (entre l'état initial et la déformation) est considérée comme nécessaire pour permettre un (dé)bobinage non-préjudiciable aux tuyaux. Enfin, il est important que les propriétés des tuyaux ou conduites se maintiennent quasi-constantes au cours du temps, afin

de leur assurer une longue durée de vie et éventuellement d'en permettre leur 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 compositions polymériques, assurant notamment l'étanchéité aux fluides extraits et à l'eau de mer ainsi que 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 au plus 60°C. Elles peuvent également être à base de polymères fluorés tels que le PVDF (polyfluorure de vinylidène), ce qui permet une température maximale d'utilisation pouvant être plus élevée ; et confèrent une excellente résistance chimique. Toutefois le PVDF est très rigide et pour cette raison les homopolymères de VDF sont souvent formulés ou utilisés en mélange avec des copolymères de VDF pour améliorer la flexibilité.

Enfin, des exigences supplémentaires apparaissent lors de la fabrication des tuyaux ou conduites. Ainsi, il est souhaitable que la mise en œuvre des compositions polymériques soit aussi facile que possible, ce qui impose une viscosité adaptée au procédé de transformation (typiquement l'extrusion). En particulier, il est préférable que la composition utilisée ne présente pas une viscosité trop faible (par exemple un indice de fluidité mesuré à chaud selon la norme ASTM D-1238 (à 230°C avec 5 kg) inférieur à 15g/10min).

La sélection d'une composition polymérique est donc cruciale pour supporter sans dommage les conditions de la fabrication, de manutention, de pose des tuyaux flexibles offshore les contenant et également de bon usage. La construction des flexibles est complexe. La juxtaposition des couches polymériques et des éléments métalliques (carcasse, renforts spiralés etc..) conduit le polymère utilisé à être soumis à des contraintes et des déformations localement triaxiales, en particulier lorsque les flexibles sont cintrés. Ceci se produit cycliquement, lors des différentes opérations de manutention et pose des flexibles. C'est également le cas lors de l'utilisation de ces compositions notamment pour les applications dynamiques comme pour la constitution des flexibles faisant le lien entre le fond de la mer et la surface (riser en terminologie anglaise) et qui sont soumis à la houle.

La Demanderesse a mis au point une composition qui présente des caractéristiques techniques intéressantes, à savoir notamment :

1. une variation de volume lors d'un maintien prolongé à une température de 130°C inférieure à 10% ;
2. une résistance à la fatigue multiaxiale se traduisant par un nombre de cycles à rupture (NCR) >5000, de préférence >10000 selon le test de fatigue décrit ci-dessous ;
3. une température de transition ductile-fragile au choc Charpy < -15°C ;
4. une résistance au fluage à chaud > 130°C sous 6 MPa.

[L'art antérieur]

La demande européenne EP 166385 décrit une composition polymérique fluorée comprenant un copolymère VDF-HFP contenant de 5 à 10% molaire d'HFP

(hexafluoropropylène). Ce copolymère améliore la flexibilité des tuyaux mais n'est pas adapté aux basses températures.

La demande française FR 2 592 655 décrit une composition à base de polyfluorure de vinylidène à tenue améliorée au contact d'hydrocarbures par incorporation des particules d'élastomère possédant la capacité d'adsorber les hydrocarbures. Rien n'est dit sur la qualité de la dispersion des particules dans la composition, ni sur la morphologie des particules ou la nature de l'écorce acrylique.

La demande EP 1342752 décrit une composition polymérique fluorée comprenant au moins un homo- ou copolymère de PVDF, au moins un élastomère fluoré et éventuellement un plastifiant. Des exemples comparatifs décrivent des compositions polymériques fluorées où l'élastomère fluoré est remplacé par un élastomère acrylique du type cœur-écorce à écorce acrylique. La composition est obtenue par mélange à l'aide d'une extrudeuse monovis. Rien n'est dit sur la qualité de la dispersion ni sur la nature de l'écorce acrylique.

La demande GB 2242906 décrit une composition polymérique fluorée comprenant un PVDF et un modifiant choc de type cœur-écorce comprenant un cœur élastomérique et une écorce acrylique. La composition ne comprend pas de plastifiant. Il n'est pas fait mention d'utilisations particulières de la composition.

La demande EP 1541603 décrit un modifiant choc de type cœur-écorce comprenant une écorce à base d'un monomère hydrophile. Ce modifiant choc est incorporé dans un polymère thermoplastique qui peut être un PVDF (rev.10). La proportion de

modifiant choc dans le thermoplastique varie de 0,5 à 77%, de préférence de 1 à 70% et encore plus préférentiellement de 3 à 60%.

La demande WO2006/045753 décrit une composition polymérique fluoré comprenant une homopolymère de VDF une copolymère thermoplastique fluoré et une plastifiant ladite composition à une température de transition ductile-fragile inférieur à 5°C. La composition ne contient pas de modifiant choc.

Aucun des ces documents ne décrit ni ne suggère la composition polymérique fluorée selon l'invention qui sont destinées notamment à l'utilisation dans des tuyaux de transports d'hydrocarbures ou pétrole.

[Brève description de l'invention]

De façon plus précise, la présente invention est relative à une composition polymérique fluorée comprenant pour 100 parts de composition :

- éventuellement de 1 à 6 parts, de préférence de 2 à 5 parts, d'au moins un plastifiant compatible;
- de 4 à 10 parts, de préférence de 5 à 8 parts de particules d'un modifiant choc de type cœur-écorce qui comprend au moins une couche interne en un polymère mou présentant une T_g<–25°C, de préférence <–40°C et une écorce à base d'un polymère (meth)acrylique;
- le complément à 100 parts d'au moins un homopolymère ou copolymère de VDF;

caractérisée en ce que les particules du modifiant choc présentent une distance interparticulaire DI d'au plus 150 nm, de préférence d'au plus 100 nm.

Cette composition peut être utilisée pour la fabrication :

- de tuyaux destinés à véhiculer un fluide sous pression et/ou corrosif ;
- ou de corps creux destinés à stocker un fluide sous pression et/ou corrosif ;
- ou d'un film monocouche ou multicouche ;
- ou pour fabriquer une gaine d'étanchéité d'une conduite offshore.

Cette composition ne présente pas les inconvénients des compositions de l'art antérieur.

[Figures]

La Fig. 1 représente des clichés de microscopie électronique à balayage des compositions qui comprennent un modifiant choc de type cœur-écorce :

cliché A (échelle 1 µm) : correspond à la composition de l'exemple 3 ;

cliché B (échelle 1 µm) : correspond à la composition de l'exemple 2.

La Fig. 2 représente une vue en coupe d'une conduite métallique flexible comprenant une couche de la composition 1 recouvrant une carcasse métallique 3, le tout renforcé par une armure 2.

La Fig. 3 représente un graphique donnant la température ductile-fragile au choc Charpy de différentes compositions en fonction de la distance interparticulaire D en nm.

La Fig. 4 représente une éprouvette axisymétrique destiné à un test de fatigue en traction permettant d'imposer un champ de contraintes triaxial au matériau sollicité :

l'éprouvette comporte un axe longitudinal *z*, une entaille courbe de rayon courbure R, un diamètre minimum *a* et un diamètre maximum *d* -.

[Description détaillée de l'invention]

T_g désigne la température de transition vitreuse d'un polymère mesurée par DSC selon la norme ISO 11357-2:1999. On parle aussi de la T_g d'un monomère pour désigner la T_g de l'homopolymère fait à partir du ce monomère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre M_n d'au moins 10000 g/mol, obtenu par exemple par polymérisation radicalaire dudit monomère. Ainsi, on dira que l'acrylate d'éthyle a une T_g de –24°C car l'homopolyacrylate d'éthyle a une T_g de -24°C.

Tous les pourcentages sont donnés en poids, sauf mention contraire.

S'agissant du PVDF selon l'invention, il s'agit d'un homopolymère du fluorure de vinylidène (VDF de formule $CH_2=CF_2$) ou d'un copolymère de PVDF, c'est-à-dire un copolymère du VDF comprenant en poids au moins 90% de VDF et au moins un autre monomère copolymérisable avec le VDF. La teneur en VDF doit être supérieure à 90%, voire mieux 95%, pour assurer une résistance mécanique suffisante à chaud (c'est-à-dire une bonne tenue au fluage à 130°C).

Le comonomère selon l'invention peut être un monomère fluoré choisi par exemple parmi le fluorure de vinyle; 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). De

préférence, le comonomère éventuel est choisi parmi le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF3) et le tétrafluoroéthylène (TFE). Le comonomère peut aussi être une oléfine telle que l'éthylène ou le propylène. Le comonomère préféré est l'HFP.

L'indice de fluidité à chaud (ASTM D-1238, 230°C, 5 kg) du PVDF ne doit pas excéder 15 g/10 min, avantageusement 3 g/10 min et encore mieux 1,5 g/10 min, pour garantir de bonnes propriétés de résistance mécanique. De préférence, la nombre de défauts correspondant à des enchaînements « tête-tête » ou « queue-queue » mesurée à l'aide de la RMN ^{19}F ne doit pas dépasser 6%, voire mieux 4,5%.

Un PVDF se caractérisant par une fraction de chaînes polymère de très haute masses molaires, fraction présentant une viscosité dynamique supérieure à 50 kPoise à 230°C sous une vitesse de cisaillement de 100 s^{-1}, est particulièrement adapté à cette application. Ce PVDF est désigné dans la suite par PVDF bimodal car sur un profil d'élution de chromatographie d'exclusion stérique (GPC), on observe une distribution bimodale, la fraction de hautes masses étant visible sur le profil soit sous forme d'une distribution isolée soit sous forme d'un épaulement d'une distribution de chaînes de plus faibles masses. Le fait d'avoir une fraction de hautes masses et une fraction de plus faibles masses permet d'obtenir un bon compromis entre la résistance à l'impact et l'aptitude du PVDF à être transformé par extrusion. La fraction de chaînes polymère est d'au moins 10% en poids par rapport au PVDF et elle est avantageusement comprise entre 10 et 50% (il s'agit de la fraction par rapport à la quantité totale de PVDF, c'est à dire que pour 10 à 50% de chaînes de très haute masse il y a respectivement 90 à 50% d'autres chaînes). Ce PVDF

présente une très bonne résistance à l'impact ainsi qu'un caractère fortement pseudoplastique (forte chute de la viscosité avec la vitesse de cisaillement). On peut préparer ce PVDF par émulsion ou par suspension, par exemple selon le procédé décrit dans **EP 1279685**. Dans une 1ère étape, on réalise une dispersion dans l'eau de VDF et du ou des éventuels comonomères, en présence d'un agent de surface (tensioactif, agent colloïdal), la dite dispersion étant mise en contact avec un amorceur non organique soluble dans l'eau capable d'amorcer la polymérisation. Dans une 2ème étape, une partie du PVDF ayant été formée à la 1ère étape, on ajoute :

(i) un agent de transfert de chaînes capable de propager la polymérisation, la dite polymérisation est alors initiée par un amorceur non organique soluble dans l'eau ou par un amorceur organique,

ou bien (ii) un amorceur organique capable d'effectuer aussi du transfert de chaînes et éventuellement un amorceur non organique soluble dans l'eau.

Le principe de ce procédé est basé sur la formation, en début de polymérisation, d'une fraction de chaînes polymère de très haute masse molaire, produite sans agent de transfert (ou sans réaction secondaire de type transfert ou terminaison contribuant à limiter fortement la longueur de chaîne) et sans amorceur capable d'induire une réaction de transfert. La réaction démarre donc sans agent de transfert (CTA), et la première charge de CTA est injectée à un taux de conversion des monomères par exemple de l'ordre de 5% en poids. La dose nécessaire de CTA peut alors être introduite par incrément ou en continu, la quantité totale permettant d'ajuster la masse molaire moyenne du polymère. Dans le cas d'une seule injection d'agent de transfert, le produit obtenu va montrer une distribution bimodale des

masses molaires avec une première distribution de très haute masse et une seconde distribution de masse limitée. L'étape de polymérisation après addition de la première dose d'agent de transfert peut également être conduite sous l'effet d'un amorceur organique dont la contribution aux réactions de transfert sera plus ou moins importante. Dans le cas particulier d'un amorceur organique possédant un effet transfert suffisant pour ajuster la masse molaire, il est également possible de s'affranchir de l'agent de transfert proprement dit sans changer la nature de l'invention. Dans ce cas, la fraction de haute masse est encore obtenue lors de la première étape de polymérisation en présence de l'amorceur non-organique, et une seconde fraction de masse molaire modérée est formée sous la seule action de l'amorceur organique. De préférence, la taille des sphérulites de ce PVDF est comprise entre 0,5 et 4 µm.

exemple de préparation d'un PVDF bimodal

Dans un autoclave de 30 litres, on introduit 18,6 litres d'eau desionisée et 50 g de tensioactif anionique perfluoré de type $C_8F_{17}CO_2NH_4$. L'autoclave est fermé et mis sous agitation mécanique intermittente, puis il est dégazé sous vide, rempli à l'azote jusqu'à 10 bars de pression, à nouveau dégazé sous vide, rempli au VDF jusqu'à 5 bars de pression, et enfin dégazé sous vide une dernière fois. L'autoclave est ensuite amené à 85°C en portant l'agitation mécanique à 150 tours/min, puis rempli de VDF jusqu'à une pression absolue de 85 bars. Une dose de 50 ml de solution aqueuse à 0,5 % en poids de persulfate de potassium est ajoutée en une seule fois pour démarrer la réaction. La pression est maintenue à 85 bars par introduction continue VDF. Lorsque 2,25 kg de VDF ont été consommés, 250 ml d'acétate d'éthyle (AE) et 70 ml de la même solution aqueuse de persulfate de potassium sont ajoutés.

Lorsque 9 kg de VDF ont été consommés, 20 ml de solution aqueuse de persulfate sont incorporés pour maintenir une vitesse de conversion dans l'intervalle de 1,5 à 3,5 kg/heure. Lorsque 9 kg de VDF ont été consommés, l'alimentation en VDF est arrêtée et la réaction est poursuivie jusqu'à 42 bars de pression, avant d'abaisser la température à 23°C et de vider l'autoclave du monomère résiduel.

Cet essai permet de produire 31,2 kg d'un latex à 39,5% d'extrait sec, soit 12,3 kg de PVDF sec. La fraction de polymère obtenue avant introduction de l'agent de transfert est de 2,9 kg, soit 23,6% de la totalité du produit formé. L'indice de fluidité mesuré suivant la norme ISO-1133 à 230°C sous une charge de 5 kg est 1,7 g/10 min.

S'agissant du plastifiant selon l'invention, celui-ci est décrit de façon générale dans Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, Wiley and Sons (1989), pages 568-569 et pages 588-593. Le plastifiant doit être compatible avec le PVDF. De préférence, afin de garantir de bonnes propriétés à froid, il s'agit d'un plastifiant « basse température » c'est-à-dire d'un plastifiant qui ne solidifie pas à -30°C. On pourra choisir le plastifiant parmi les plastifiants décrits dans US 3541039 ou dans US 4584215 et leur mélanges.

A titre d'exemple, le plastifiant utilisable dans l'invention peut être le sébaçate de dibutyle (DBS de formule C_4H_9-COO-$(CH_2)_8$-COO-C_4H_9), le phtalate de dioctyle (DOP) ou le NBSA (N-n-butyl-butylsulfonamide). Des plastifiants performants sont également les polyesters polymériques tels que ceux dérivés des acides adipique, azélaïque ou sébacique et de diols, et leurs mélanges, à condition toutefois que leur masse moléculaire en nombre soit d'au moins environ 1500, de préférence d'au

moins 1800, et ne dépassant pas environ 5000, de préférence inférieure à 2500 g/mol. Des polyesters de masse moléculaire trop élevée conduisent en effet à des compositions de moindre résistance au choc. Un polyester de l'acide adipique de masse moléculaire moyenne de 2050 g/mol commercialisé par CIBA sous la marque RHEOPLEX 904 pourra être utilisé. Un plastifiant performant pour la présente invention est le DBS qui s'incorpore facilement avec le PVDF.

S'agissant du modifiant choc de type cœur-écorce selon l'invention, celui-ci comprend au moins une couche interne en un polymère mou et une écorce à base d'un polymère acrylique (c'est-à-dire la couche externe appelle également écorce acrylique). Polymère acrylique signifie des polymères qui contient des monomères méthacryliques et/ou acryliques. Le modifiant choc se présente sous forme de particules dont le diamètre moyen est d'au plus 1 µm, de préférence compris entre 50 et 400 nm.

Le polymère mou présente une T_g<–25°C, avantageusement <-40°C et de préférence <–60°C. Il est obtenu par exemple à partir d'au moins un monomère mou ayant une T_g<-25°C, avantageusement <-40°C et de préférence <–60°C, et éventuellement d'au moins un autre monomère copolymérisable avec le monomère mou. Le monomère mou peut être par exemple le butadiène ou un (méth)acrylate de T_g<-25°C, avantageusement <-40°C et de préférence <–60°C comme par exemple l'acrylate de butyle, de 2-éthylhexyle ou d'octyle. Le polymère mou peut être par exemple un copolymère comprenant du butadiène et du styrène dont la teneur pondérale en butadiène est > 75%, un copolymère comprenant du butadiène et au moins un (méth)acrylate de basse T_g, un copolymère comprenant du styrène et au moins un (méth)acrylate de basse T_g. La couche interne en polymère mou a pour

fonction principale d'améliorer la tenue au choc à froid. La teneur pondérale de la couche interne représente une teneur de 50 à 95% en poids de la particule

L'écorce à base d'un polymère acrylique comprend au moins 75% en poids de methacrylate de méthyle (MAM) et éventuellement au moins un autre monomère polymérisable avec le MAM. L'écorce acrylique a pour fonction principale d'améliorer la bonne compatibilisation du modifiant choc avec le polymère fluoré, notamment l'homopolymère ou copolymère de VDF.

Il existe plusieurs morphologies pour le modifiant choc selon l'invention. Il peut s'agir d'un modifiant choc du type mou/dur comprenant un cœur en un polymère mou (la couche interne) présentant une T_g<–25°C, avantageusement <-40°C et de préférence <–60°C, et une écorce acrylique. On trouvera des exemples de cette morphologie dans **US 3264373**. Il peut s'agir aussi d'un modifiant choc du type dur/mou/dur comprenant un cœur en un polymère dur présentant une T_g>0°C, une couche intermédiaire en un polymère mou et une écorce acrylique. Avantageusement, chacune des couches du modifiant choc peut être éventuellement réticulée afin de préserver l'intégrité des particules lors de leur incorporation à chaud dans le PVDF. On utilise pour cela au moins un agent réticulant qui peut être par exemple le divinylbenzène ou un di(méth)acrylate de polyéthylèneglycol.

La Demanderesse a constaté que pour avoir un bon compromis de propriétés de la composition, en particulier une bonne résistance à l'impact à froid (c'est-à-dire une TDF<-15°C), il est nécessaire que les particules soient très bien dispersées dans la composition, c'est-à-dire que les particules modifiant choc présentent une distance interparticulaire d'au plus 150 nm, de préférence d'au plus 100 nm. Cette distance

est déterminée selon le protocole suivant : des images 2D sont acquises par Microscopie Electronique en Transmission (TEM). Un marquage chimique préalable des particules est réalisé de façon à obtenir un bon contraste sur les images de microscopie, permettant de bien différencier les particules de la matrice PVDF dans laquelle elles sont dispersées. A l'aide d'un logiciel d'analyse d'images (ANALYSIS de la société ELOISE), ces images sont transformées en images binaires, puis labellisées de manière à détecter chaque particule (soit la particule cœur-écorce ou soit l'agrégat de plusieurs particules). Puis, la distance interparticulaire, définie comme étant la distance avec la particule la plus proche, est extraite par la fonction « Distance au Plus Proche Voisin » du logiciel d'analyse d'image. Une moyenne arithmétique est effectuée sur toutes les distances obtenues sur l'image et aussi sur 4 clichés TEM pour donner la distance interparticulaire moyenne (DI) du produit analysé.

D'un point de vue plus mathématique, on peut donc définir DI ainsi. On définit pour chaque particule i la distance minimale parmi les distances entre la particules i et les particules j dans son voisinage. DI est alors la moyenne de chaque distance minimale. Autrement dit,

$$DI = \text{moyenne arithmétique}_{\text{sur i particules}} \left(d_{\text{minimale entre chaque particule i et les particules j dans son voisinage}}\right)$$

On obtient la bonne dispersion en utilisant un outil de mélangeage cisaillant tel que par exemple une extrudeuse de type BUSS.

La Demanderesse a constaté également que la dispersion est améliorée (faible distance interparticulaire = pas des agglomérats) lorsque l'écorce acrylique est

uniforme. On entend par uniforme le fait que l'écorce acrylique recouvre complètement et intégralement la couche avec laquelle est en contact, par exemple le cœur mou dans le cas d'une particule mou/dur. La demande **EP 1541603** décrit un moyen d'obtenir un tel recouvrement complet, c'est-à-dire une écorce acrylique uniforme. Ce moyen consiste à utiliser au moins un monomère hydrophile dans l'écorce acrylique. On entend par monomère hydrophile un monomère ayant une solubilité d'au moins 6 g de monomère pour 100 g d'eau à 25°C. A titre d'exemple de monomère hydrophile, on peut citer les hydroxyalkyl (méth)acrylates, l'acide (méth)acrylique, les amides (méth)acryliques, notamment le 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA), le 2-hydroxyéthyl acrylate, l'hydroxypropylméthacrylate, le 4-hydroxybutylacrylate, l'éthyl alpha-hydroxyméthacrylate, le méthacrylate de glycidyle, la vinyl pyrrolidone. L'écorce acrylique comprend de préférence de 99,5 à 80% de MAM et de 0,5 à 20% d'au moins un monomère hydrophile. Un autre moyen consiste à greffer à la surface de la couche en contact direct avec l'écorce acrylique des fonctions chimiques qui favorisent le recouvrement complet. Par exemple, on peut incorporer à ladite surface en contact un agent de greffage comme le maléate de diallyle.

S'agissant de la composition polymérique fluorée selon l'invention, celle-ci comprend pour 100 parts de composition :

- éventuellement de 1 à 6 parts, de préférence de 2 à 5 parts, d'au moins un plastifiant ;
- de 4 à 10 parts, de préférence de 5 à 8 parts de particules d'un modifiant choc de type cœur-écorce ;
- le complément à 100 parts d'au moins un PVDF ;

caractérisée en ce que les particules du modifiant choc présentent une distance interparticulaire moyenne d'au plus 150 nm, de préférence d'au plus 100 nm.

De préférence, le complément est assuré par un PVDF bimodal et éventuellement un autre PVDF. L'autre PVDF qui est associé au PVDF bimodal doit être compatible avec le PVDF bimodal c'est-à-dire donner un mélange homogène. Il peut s'agir d'un PVDF homo- ou copolymère.

La composition de l'invention présente une bonne stabilité dimensionnelle lors d'une utilisation prolongée à haute température, ainsi qu'une grande résistance mécanique à la fatigue multiaxiale et au choc à froid, en particulier à l'état non vieilli. Ce compromis de propriétés se caractérise plus particulièrement par :

1. une variation de volume lors d'un maintien prolongé à une température de 130°C inférieure à 10% ;
2. une résistance à la fatigue multiaxiale se traduisant par un nombre de cycle à rupture (NCR) > 5000, de préférence > 10000 selon le test de fatigue décrit ci-dessous ;
3. une température de transition ductile-fragile au choc Charpy < -15°C ;
4. une bonne résistance au fluage à 130°C sous une contrainte de 6 MPa minium.

Eprouvettes

Des éprouvettes en vue d'un test de tenue en traction sont préparées à partir de la composition polymérique fabriquée. Les éprouvettes peuvent être préparées par injection de la composition polymérique fabriquée. Des éprouvettes peuvent être

également préparées par extrusion, par exemple extrusions des bandes ou de tubes suivis par d'un usinage des éprouvettes. Notamment les éprouvettes sont découpées dans l'épaisseur circulaire d'un tube de la composition polymérique.

Chaque éprouvette est axisymétrique à l'axe longitudinal *z* et comporte une entaille courbe de rayon courbure *R*, un rayon minimum *a* et un diamètre maximum *d*. L'éprouvette est définie par ces trois valeurs *a*, *d* et *R*.

La relation entre le rayon minimal *a* et le rayon de courbure *a /R* est de 0,05 à10 de préférence 0,2-1 et encore plus préférence 0,4-0,6.

Le diamètre maximal *d* est supérieur à 2 fois le rayon minium *a* et de préférence allant de 2*a*+R à 2*a*+2R.

Dans la réalisation d'une éprouvette le rayon courbure *R* vaut de 0,5mm à 10mm, de préférence 3mm à 5mm et typiquement 4 mm ; chaque éprouvette a un rayon minimum *a* variant de 0,5mm à 5mm, de préférence 1,5mm à 2,5mm et typiquement 2mm ; et le diamètre maximum *d* est choisi de 2mm à 30mm, de préférence 6mm à 10mm et typiquement 7mm.

L'éprouvette, grâce à sa forme particulière, présente un champ de contraintes triaxial, représentatif des conditions de sollicitations rencontrées par la composition polymérique dans une gaine de pression ou une gaine intermédiaire ou une gaine externe de flexible offshore.

Test de fatigue

Le test de fatigue consiste à solliciter les éprouvettes à un test de fatigue en traction consistant en un allongement selon l'axe longitudinal *z*, avec un signal sinusoïdal de

fréquence allant de 0,.05 Hz à 5Hz, de préférence de 0,5Hz à 2Hz et typiquement 1Hz , à une température allant de –15°C à 23°C, de préférence de -15°C à 5°C, avantageusement de -15°C à -5°C et typiquement à –10°C.

L'allongement maximum de même cycle de traction est de 0,1R à 1R et de préférence de 0,3R à 0,4R, exprimé en dimension relative à partir de rayon de courbure de l'entaille *R*. L'allongement minimum de même cycle de traction est de 0 à 0,08R et de préférence de 0,075R à 0,08R.

L'allongement maximum est choisi de 0,4mm à 4mm, de préférence de 1,2 mm à 1,6mm et typiquement de 1,4 mm.

L'allongement minimum du test de fatigue est fixé par le ratio entre l'allongement minimum et l'allongement maximum du cycle. Ce ratio est choisi de 0 à 0,8 et de préférence de 0 à 0,5, et avantageusement de 0,18 à 0,25 et est typiquement de 0,21.

Le résultat du test de fatigue est le nombre de cycles à rupture (NCR) des éprouvettes.

On peut classer et comparer des différentes compositions fluorées, à partir des résultats de ce test de fatigue : plus le nombre de cycles à rupture est important, meilleure est la composition polymérique.

On retient la composition qui présente un nombre de cycles à rupture (NCR) en moyenne sur plusieurs éprouvettes >5000, et de préférence >10000.

Plusieurs veut dire quel le nombre de mesures ou d'éprouvettes pour calculer le nombre moyen de cycles à rupture (NCR) est au minimum 2, de préférence entre 2 et 50, avantageusement entre 5 et 40, et typiquement 10.

La Demanderesse a constaté que le test décrit permet de bien sélectionner une composition polymérique fluorée utilisable dans la fabrication d'une conduite métallique flexible (conduite offshore). Elle a donc mis au point un procédé de sélection d'une composition polymérique fluorée apte à être utilisée dans le domaine des conduites métalliques offshore. On entend dans ce cas par composition polymérique fluorée une composition comprenant majoritairement au moins un PVDF. Cette composition comprend au moins 80% en poids d'au moins un PVDF, elle peut aussi éventuellement comprendre au moins un plastifiant et/ou au moins un modifiant choc.

La composition selon l'invention présente également de préférence les propriétés suivantes :

- un allongement au seuil d'écoulement ε_y>9% ;
- un allongement à la rupture ε_r> 50% ;
- une résistance au choc à 23°C > 45 kJ/m^2 (ISO-180-1982).

La composition selon l'invention peut aussi comprendre des additifs conventionnels choisis parmi les charges minérales les pigments, les renforts fibreux, les charges conductrices, etc. Par exemple, il pourra s'agir de mica, d'alumine, de talc, de noir de carbone, de fibres, de verre et leur mélanges. La composition est préparée en mélangeant au préalable les ingrédients à l'état solide (par exemple sous forme de poudres ou de granulés) dans les proportions indiquées, puis en soumettant le mélange obtenu à une transformation à l'état fondu connue de l'homme de l'art. Par exemple, la transformation pourra être réalisée dans une extrudeuse ou dans un mélangeur.

Utilisations de la composition

La composition selon l'invention est adaptée pour la fabrication de tuyaux soumis à des conditions d'utilisations sévères en particulier, destinés à véhiculer un fluide sous pression et/ou corrosif. Ces tuyaux comprennent au moins une couche comprenant la composition de l'invention. La composition peut être adaptée également à la fabrication de récipients ou corps creux destinés à stocker un fluide sous pression et/ou corrosif. Une application particulière est celle du transport ou stockage des hydrocarbures chauds.

La composition selon l'invention est utilisable pour fabriquer les gaines d'étanchéité de conduites métalliques flexibles pour l'extraction et/ou le transport de gaz et/ou d'hydrocarbures (conduites offshore). Ces conduites doivent satisfaire entre autre aux recommandations de l'API 17B (American Petroleum Institute Recommended Practice 17B). Elles sont formées d'un ensemble de couches différentes destinées chacune à permettre à la conduite flexible de supporter les contraintes de service ou de manutention ainsi que les contraintes spécifiques liées à leur utilisation offshore. Ces couches comprennent notamment des couches polymériques et des couches de renfort formées par des enroulements de fil de forme, de feuillard ou de fils en matériau composite, mais elle peuvent comprendre également des enroulements de bandes diverses entre les différentes couches de renfort, Elles comprennent plus particulièrement au moins une gaine d'étanchéité interne ou gaine de pression. Ladite gaine d'étanchéité peut être l'élément le plus interne de la conduite (la conduite est alors dite de type « smooth bore ») ou être disposée autour d'une carcasse formée par exemple de l'enroulement à pas court d' un feuillard agrafé (la conduite est alors dite de type « rough-bore»). Des couches de renforts formés

d'enroulement de fils métalliques ou composites sont généralement disposées autour de la gaine de pression.

Ainsi, les conduites métalliques flexibles comprennent généralement un ou plusieurs éléments métalliques (ou carcasses métalliques) garantissant la rigidité mécanique, par exemple un ruban d'acier spiralé, ainsi qu'au moins une couche comprenant la composition de l'invention et éventuellement une ou plusieurs couches d'un matériau polymère. On peut fabriquer ces conduites en extrudant ou coextrudant les couches de polymères puis en insérant l'élément métallique. On peut aussi former directement sur l'élément métallique les couches de polymères par la technique de surgainage. On trouvera des exemples de conduites métalliques flexibles dans US 5601893 ou dans EP 0166385.

Ainsi, les conduites métalliques flexibles sont fabriquées en extrudant une couche de la composition de l'invention sur une carcasse métallique, le tout ressemblant à un gros « tuyau de douche » (cf. Fig. 2). La carcasse métallique est destinée à reprendre la pression externe afin d'éviter le phénomène de « collapse ». Une armure, constituée par exemple de fils métalliques, est ensuite enroulée afin de reprendre la pression interne du fluide. La nature du fluide, la température et la pression déterminent le choix du polymère pour réaliser la gaine de pression. Pour les applications les plus sévères, correspondant aux hautes températures (>110°C) et aux fortes pressions (> 500 bars), la composition de l'invention présente de grands avantages.

Enfin, la composition selon l'invention est aussi utilisable pour fabriquer un film soit monocouche soit multicouche. Le film peut être préparé à l'aide de la technique d'extrusion-soufflage.

La composition utilisée dans le cadre de la présente invention est préparé par mélange, à l'état fondu, des différents constituants dans tout dispositif de mélange, et de préférence une extrudeuse.

La composition est le plus souvent récupérée sous forme des granulés.

La présente invention va maintenant être illustre par des exemples de différentes compositions dont l'utilisation fait l'objet de la présente invention

Produits utilisés

VDF- homopolymer : KYNAR® 400 : PVDF homopolymère bimodal commercialisé par ARKEMA

VDF-HFP copolymère : KYNAR® 2750 : copolymère VDF-HFP (15% poids d'HFP), MFI = 3-4 g/10min (230°C, 5 kg) commercialisé par ARKEMA ; KYNAR® 2800 : copolymère VDF-HFP (11% poids d'HFP), MFI environ 1 g/10 min (230°C, 5 kg) commercialisé par ARKEMA

DBS : sebacate de dibutyle (plastifiant)

Modifiant choc : DURASTRENGTH® D200 : modifiant choc de type cœur-écorce commercialisé par ARKEMA ayant une couche interne molle de T_g =-45°C.

DURASTRENGTH® D200L : modifiant choc de type cœur-écorce commercialisé par ARKEMA ayant une couche interne molle de T_g =-46 °C.

EXL® 2650 : modifiant choc commercialisé par ROHM & HAAS ayant une couche interne molle de T_g=-76°C.

Caractérisation des modifiants chocs.

La Mesure de la température de transition vitreuse (T_g) des modifiants chocs se fait par DSC en utilisent une DSC 2920 TA instruments avec le protocole suivant : 1ere chauffe de -120 à 200°C à 20°C/min, puis refroidissement : de 200 à -120°C à 20°C/min et 2eme chauffe : de -120 à 200°C à 20°C/min selon la norme ISO 11357-2:1999.

Préparation des compositions

Dans le cadre des essais numérotés exemples 1 à 6 soit comparatif soit selon l'invention, 6 compositions distinctes ont été préparées.

On a préparé les compositions à l'aide d'une extrudeuse de type BUSS fonctionnant à une température de 200 à 220°C.

Tableau I

Exemples	composition (% en poids)		
	Polymer fluore	Plastifiant	Modifiant choc
1 (comp.)	95% KYNAR® 400	3% DBS	2% DURASTRENGTH® D200
2 (comp.)	89% KYNAR® 400	3% DBS	8% DURASTRENGTH® D200
3 (inv.)	89,5% KYNAR® 400	3% DBS	7,5% DURASTRENGTH® D200L
4 (inv.)	89,5% KYNAR® 400	3% DBS	7,5% PARALOID® EXL 2650
5 (comp.)	77% KYNAR® 400 + 20% KYNAR® 2750	3% DBS	0
6 (comp.)	74% KYNAR® 400 + 20% KYNAR® 2800	6% DBS	0

Exemple 1 est un exemple comparatif à base de la composition décrit dans EP884 358 en utilisent DURASTRENGTH® D200.

Exemples 5 et 6 sont des exemples comparatifs proche de la composition décrit dans WO2006/045753.

Préparation des éprouvettes pour test fatigue

Des éprouvettes sont découpées dans l'épaisseur circulaire d'un tube extrudé.

Description des méthodes de caractérisation des matériaux

Mesure de la température de transition ductile-fragile (TDF)

Pour la mesure de la température ductile-fragile (TDF), on réalise des mesures selon le test dit de choc Charpy en suivant un protocole dérivé du test de la norme ISO 179 1eA. Ce protocole a été adapté pour être plus sévère que celui de la norme en ce sens que l'entaille est réalisée à l'aide d'une lame de rasoir et présente donc un rayon de fond d'entaille plus petit que la valeur de 0,25 mm préconisée dans la

norme. L'épaisseur des barreaux utilisée est également plus importante que celle des barreaux préconisés dans la norme (6 ou 7 mm typiquement contre 4 mm). Sur 10 barreaux, on procède par dichotomie par pas de 5°C, pour encadrer la TDF. Celle-ci correspond à 50% de rupture fragile. La vitesse d'impact prise en référence est celle préconisé par la norme ISO 179 1eA.

Test de fatigue

Ce test consiste à déterminer, pour un échantillon donné de composition polymérique, le nombre de cycles à rupture (NCR), c'est-à-dire le nombre de cycles au bout duquel se produit la rupture de l'échantillon. Plus le NCR est grand, meilleur est le résultat du test de fatigue pour l'échantillon donné.

Le test est réalisé à une température de –10°C sur des éprouvettes axisymétriques de rayon de courbure d'entaille de 4 mm (R4) et de rayon minimal de 2mm, à l'aide d'un dynamomètre servohydraulique, par exemple de type MTS 810. La distance entre mors est de 10 mm. On impose à l'éprouvette un allongement maximum de 1,4mm et un ratio entre l'allongement minimum et l'allongement maximum de 0,21 ce qui conduit à un allongement minimum de 0,3mm ; avec un signal sinusoïdal ayant une fréquence de 1 Hz. Le résultat du test est la moyenne des résultats obtenus sur 10 éprouvettes. La moyenne trouvée pour 10 éprouvettes correspond au NCR (nombre moyen de cycles à rupture).

Exemple : la composition de l'exemple 4 présente un NCR de 27800 sur 10 éprouvettes testées. Cela signifie qu'il y a en moyenne 27800 cycle avant la rupture de l'éprouvette.

Fluage à chaud

La résistance au fluage à chaud est évaluée en réalisant un essai de traction en température selon la norme ISO 527 sur des nouvelles éprouvettes de la composition polymérique, avec un conditionnement en température de ces éprouvettes de 20min avant l'essai. La contrainte seuil des ces éprouvettes est mesurée à 130°C pour des compositions polymériques à base des homopolymères ou copolymères de VDF. Cette contrainte correspond à la contrainte nominale maximum de traction supportée par les éprouvettes avant traction. Plus cette contrainte est importante, meilleure sera la résistance au fluage du polymère

Tableau 2

Ex.	composition (% en poids)	TDF [°C]	NCR (éprouvette R4 - 1Hz à –10°C)	Tenue en fluage : contrainte seuil à 130°C [MPa]	DI [nm]
1 (comp.)	95% KYNAR® 400 + 3% DBS + 2% D200	-2,5	500	8	318
2 (comp.)	89% KYNAR® 400 + 3% DBS + 8% D200 (cliché B)	-2	500	7	256
3 (inv.)	89,5% KYNAR® 400 + 3% DBS + 7,5% D200L (cliché A)	-17	16500	8	106
4 (inv.)	89,5% KYNAR® 400 + 3% DBS + 7,5% EXL 2650	-32	27800	8	93
5 (comp.)	77% KYNAR® 400 + 3% DBS + 20% KYNAR® 2750	-10	500	6	-
6 (comp.)	74% KYNAR® 400 + 6% DBS + 20% KYNAR® 2800	-15	4900	6	-

La comparaison entre l'exemple 3 selon l'invention et l'exemple 2 comparatif montre l'importance de la distance interparticulaire moyenne (DI) sur les propriétés mécaniques de la composition polymérique fluorée surtout TDF et NCR.

REVENDICATIONS

1. Composition polymérique fluorée comprenant pour 100 parts en poids de composition :

- éventuellement de 1 à 6 parts, de préférence de 2 à 5 parts, d'au moins un plastifiant compatible avec le polymere fluoré;
- de 4 à 10 parts, de préférence de 5 à 8 parts de particules d'un modifiant choc de type cœur-écorce qui comprend au moins une couche interne en un polymère mou présentant une T_g<–25°C, avantageusement <-40°C et de préférence <–60°C et une écorce acrylique ;
- le complément à 100 parts d'au moins un homopolymère ou copolymère de VDF;

caractérisée en ce que les particules du modifiant choc présentent une distance interparticulaire DI d'au plus 150 nm, de préférence d'au plus 100 nm.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le complément est assuré par un homopolymère ou copolymère de VDF bimodal et éventuellement un autre homopolymère ou copolymère de VDF.

3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que le modifiant choc est du type mou/dur comprenant un cœur en un polymère mou (la couche interne) présentant une T_g<–25°C, avantageusement <-40°C et de préférence <–60°C, et une écorce acrylique.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que l'écorce acrylique recouvre complètement et intégralement la couche avec laquelle est en contact.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que l'écorce acrylique comprend au moins un monomère hydrophile.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que la surface de la couche en contact direct avec l'écorce acrylique comprend un agent de greffage.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que le plastifiant présente une température de solidification < -30°C.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que le plastifiant est le sébaçate de dibutyle, le phtalate de dibutyle, le N-n-butyl-butylsulfonamide ou un polyester polymérique dérivé des acides adipique, azélaïque ou sébacique ayant une masse moléculaire en nombre d'au moins environ 1500, de préférence d'au moins 1800, et ne dépassant pas environ 5000, de préférence inférieure à 2500 g/mol.

9. Utilisation de la composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour la fabrication :

- de tuyaux destinés à véhiculer un fluide sous pression et/ou corrosif ;

- ou de corps creux destinés à stocker un fluide sous pression et/ou corrosif ;
- ou d'un film monocouche ou multicouche.

10. Tuyau comprenant au moins une couche comprenant la composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

11. Corps creux comprenant au moins une couche comprenant la composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

12. Film comprenant au moins une couche comprenant la composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 8.

13. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour fabriquer une gaine d'étanchéité d'une conduite offshore.

14. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 pour fabriquer un tuyau destiné à l'extraction et/ou le transport de gaz et/ou d'hydrocarbures.

15. Conduite métallique flexible comprenant un ou plusieurs éléments métalliques ainsi qu'au moins une couche comprenant la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 et éventuellement une ou plusieurs couches d'un matériau polymère.

Figures

FIG. 1

A B

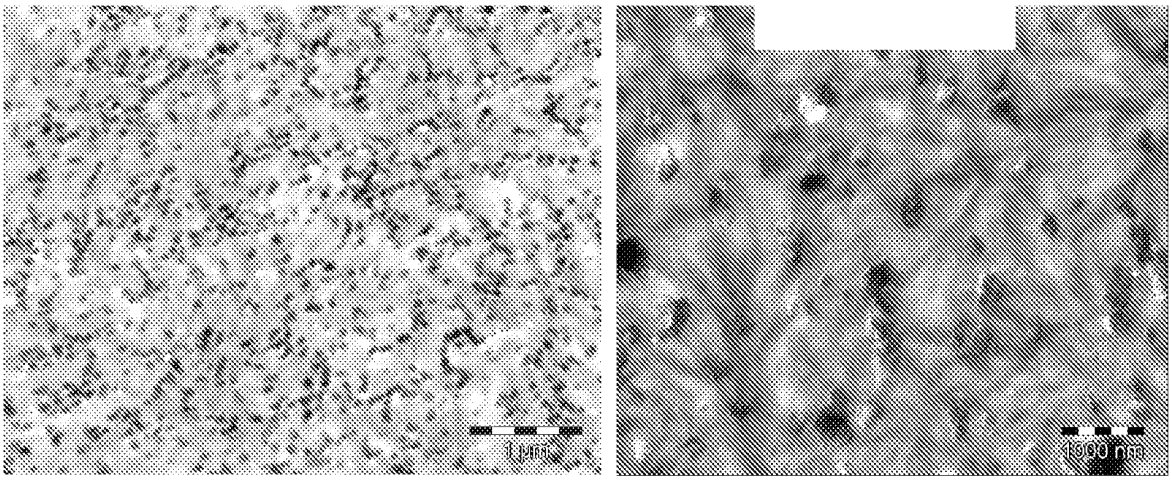


FIG. 2

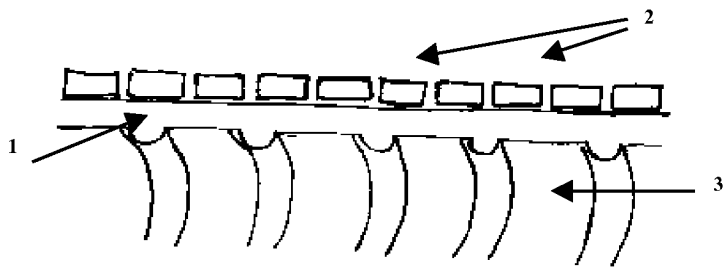


FIG. 3

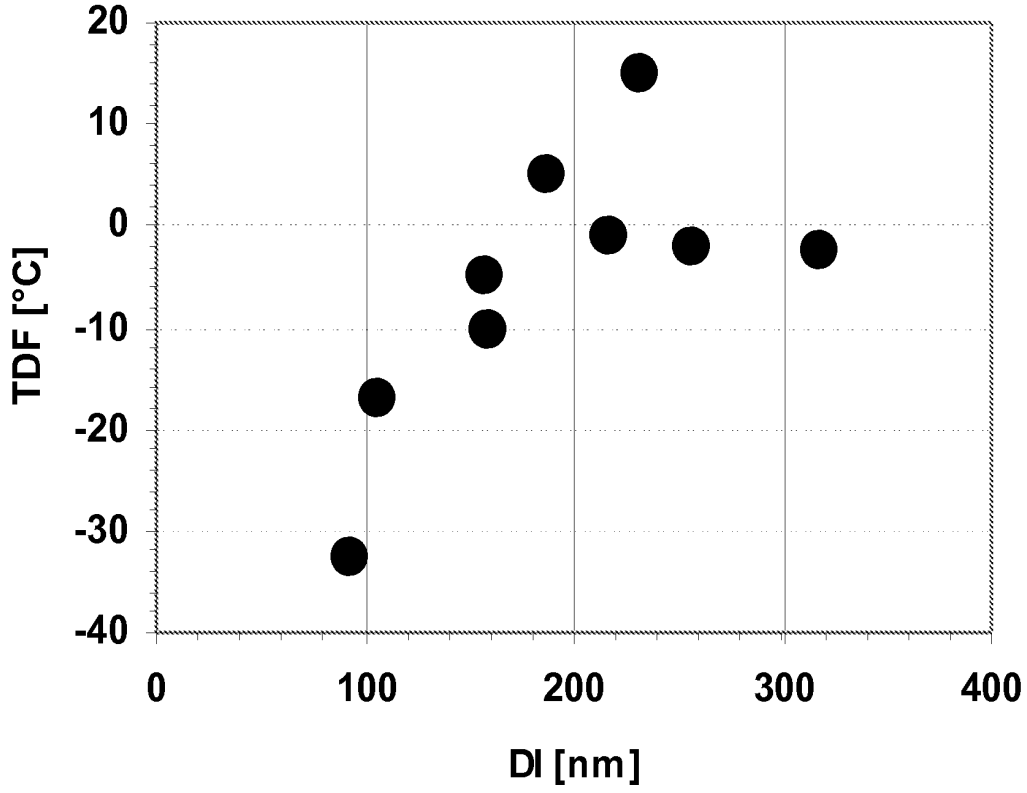
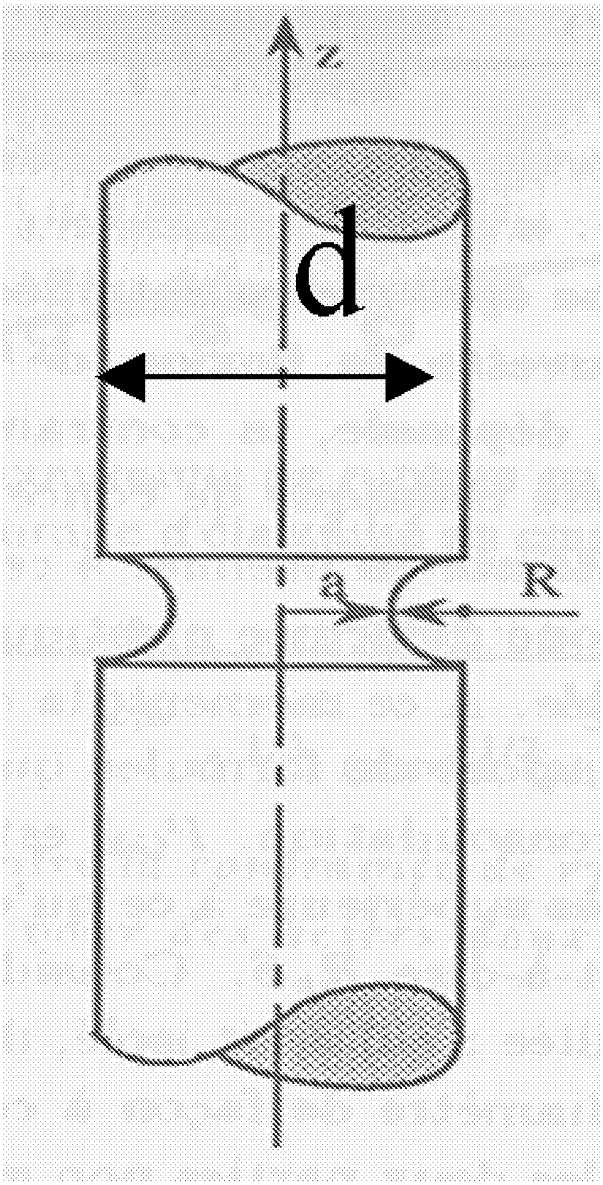


FIG. 4



RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 712937
FR 0856031

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 1 342 752 A (ATOFINA [FR]) 10 septembre 2003 (2003-09-10) * alinéa [0040]; revendications; exemples; tableaux 5,6 *	1-15	C08L27/16 C08L51/06 C08K5/11 F16L11/04 F16L11/14
D,X	EP 0 884 358 A (ATOCHEM ELF SA [FR] ATOFINA [FR]) 16 décembre 1998 (1998-12-16) * page 4, ligne 28 - ligne 38; revendications; exemples; tableau 5 *	1-15	F16L58/10 F16J12/00
D,X	EP 0 239 707 A (ATOCHEM [FR]) 7 octobre 1987 (1987-10-07) * page 3, ligne 24 - ligne 34; revendications; exemples *	1-11, 13-15	
D,A	WO 2006/045753 A (SOLVAY [BE]; BAERT THIERRY [BE]; GOFFAUX BERNARD [BE]; BODART VINCENT) 4 mai 2006 (2006-05-04) * revendications; exemples *	1-15	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

C08L
C08K
C08J
F16L

Date d'achèvement de la recherche: 21 avril 2009

Examinateur: Enrique de Los Arcos

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0856031 FA 712937

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 21-04-2009
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1342752 A	10-09-2003	AU 2003200814 A1	25-09-2003
		BR 0300514 A	10-08-2004
		CA 2420419 A1	07-09-2003
		CN 1443786 A	24-09-2003
		JP 2003261730 A	19-09-2003
		NO 20030851 A	08-09-2003
		US 2008207819 A1	28-08-2008
		US 2004054050 A1	18-03-2004
EP 0884358 A	16-12-1998	AT 245674 T	15-08-2003
		AU 734733 B2	21-06-2001
		AU 8624898 A	30-12-1998
		CA 2294751 A1	17-12-1998
		CN 1265694 A	06-09-2000
		DE 69816529 D1	28-08-2003
		DK 884358 T3	10-11-2003
		WO 9856855 A1	17-12-1998
		NO 996576 A	30-12-1999
		RU 2199559 C2	27-02-2003
		US 6376586 B1	23-04-2002
EP 0239707 A	07-10-1987	AT 399156 B	27-03-1995
		CA 1267983 A1	17-04-1990
		DE 3684780 D1	14-05-1992
		FR 2592655 A1	10-07-1987
		JP 2866649 B2	08-03-1999
		JP 62158743 A	14-07-1987
		US 5006602 A	09-04-1991
WO 2006045753 A	04-05-2006	BR PI0516983 A	30-09-2008
		CN 101044199 A	26-09-2007
		EP 1809694 A1	25-07-2007
		FR 2877009 A1	28-04-2006

EPO FORM P0465