

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 935 144**

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

②1 N° d'enregistrement national : **08 04684**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 L 77/00** (2006.01), C 08 L 61/04, 77/06, 61/10,  
C 09 K 8/588, B 29 B 9/12

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 25.08.08.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 26.02.10 Bulletin 10/08.

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) : *RHODIA OPERATIONS Société par  
actions simplifiée — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : ORANGE GILLES et MERCIER  
MATHILDE.

⑦3 Titulaire(s) : *RHODIA OPERATIONS Société par  
actions simplifiée.*

⑦4 Mandataire(s) : *RHODIA SERVICES.*

⑤4 **UTILISATION D'UNE RESINE NOVOLAQUE POUR AUGMENTER LA RESISTANCE AUX ACIDES D'UNE  
COMPOSITION POLYAMIDE.**

⑤7 La présente invention concerne l'utilisation d'une résine novolaque pour augmenter la résistance aux acides d'une composition polyamide. L'invention concerne aussi une composition polyamide comprenant de la résine novolaque et son utilisation pour la fabrication d'articles plastiques divers tels que par exemple des particules calibrées ou des pièces moulées par injection. Ladite composition est notamment utilisée dans le domaine de la récupération de boues, liquides et gaz présents dans des réservoirs souterrains, et en particulier dans le domaine de l'extraction d'hydrocarbures, tels que le pétrole brut ou le gaz naturel.

**FR 2 935 144 - A1**



**Utilisation d'une résine novolaque  
pour augmenter la résistance aux acides d'une composition polyamide**

5 La présente invention concerne l'utilisation d'une résine novolaque pour  
augmenter la résistance aux acides d'une composition polyamide. L'invention  
concerne aussi une composition polyamide comprenant de la résine novolaque et  
son utilisation pour la fabrication d'articles plastiques divers tels que par exemple  
des particules calibrées ou des pièces moulées par injection. Ladite composition  
10 est notamment utilisée dans le domaine de la récupération de boues, liquides et  
gaz présents dans des réservoirs souterrains, et en particulier dans le domaine de  
l'extraction d'hydrocarbures, tels que le pétrole brut ou le gaz naturel.

**ART ANTERIEUR**

15 Les compositions thermoplastiques à base de polyamide sont des matières  
premières susceptibles d'être transformées en articles et pièces plastiques,  
notamment par divers procédés de mise en forme.

Dans de très nombreux domaines d'activité, il peut s'avérer nécessaire de pouvoir  
20 disposer de matériaux présentant des performances mécaniques élevées ainsi  
qu'une haute résistance aux acides. On peut notamment citer comme application  
les tuyaux et réservoirs dans le domaine automobile. Il existe aussi un besoin  
dans le domaine des matériaux de filtration (gravel packing) dans le cadre de  
l'extraction d'hydrocarbures, tels que le pétrole brut ou le gaz naturel. En effet,  
25 des matériaux thermoplastiques, notamment en polyamide, sous forme de  
particules calibrées, sont introduits par pompage dans des réservoirs souterrains  
pour agir selon un mécanisme de filtration, afin de minimiser l'écoulement de  
particules fines de roche, sable, et autres impuretés susceptibles d'être présentes  
dans le réservoir, dans les boues, liquides et gaz devant être extraits du puits. Or,  
30 ces matériaux de filtration sont nettoyés par injection d'acides ou de boues  
acides, notamment de type HCl et/ou HF.

Toutefois, aux vues des températures et pressions exercées sur le polyamide dans certaines applications, notamment dans le gravel packing, il est difficile de trouver des formulations, notamment à base de polyamides conventionnels, présentant de bonnes résistances aux acides et permettant de répondre au cahier  
5 des charges pour cette application dans le cadre de l'extraction d'hydrocarbures.

### **INVENTION**

La demanderesse a découvert de manière tout a fait surprenante que l'utilisation d'une résine novolaque dans une composition à base de polyamide permettait  
10 d'augmenter la résistance aux acides, notamment aux formulations comprenant de l'HCl et/ou HF. Un niveau optimum de compromis entre la résistance aux acides et les propriétés mécaniques est notamment obtenu lorsque la composition polyamide comprend de 5 à 40 % en poids de résine novolaque, par rapport au poids total de la composition.

15

Il est connu de l'art antérieur d'utiliser une résine novolaque pour apporter une stabilité dimensionnelle à une composition polyamide, notamment en évitant la reprise en eau dudit polyamide. Toutefois, il n'a jamais été mis en évidence que la résine novolaque puisse jouer un rôle sur la résistance aux acides d'une  
20 composition polyamide.

La présente invention a pour principal objet l'utilisation d'une résine novolaque pour augmenter la résistance aux acides d'une composition polyamide. L'invention concerne notamment une méthode pour augmenter la résistance aux  
25 acides d'une composition polyamide dans lequel on mélange en fondu au moins de la résine novolaque avec de la résine polyamide.

Par résistance aux acides, on entend notamment le maintien des propriétés mécaniques et de la masse moléculaire du polyamide et/ou une perte de masse  
30 limitée de la formulation, après une exposition à divers agents chimiques de nature acide, tels que par exemple l'HCl et/ou l'HF.

Comme polyamides utilisables selon l'invention, on peut citer les polyamides et copolyamides semicristallins ou amorphes, tels que les polyamides aliphatiques, polyamides semi-aromatiques et plus généralement, les polyamides linéaires obtenus par polycondensation entre un diacide saturé aliphatique ou aromatique, 5 et une diamine primaire saturée aromatique ou aliphatique, les polyamides obtenus par condensation d'un lactame, d'un aminoacide ou les polyamides linéaires obtenus par condensation d'un mélange de ces différents monomères. Plus précisément, ces copolyamides peuvent être, par exemple, le polyadipamide d'hexaméthylène, les polyphthalamides obtenus à partir d'acide téréphtalique et/ou 10 isophtalique, les copolyamides obtenus à partir d'acide adipique, d'hexaméthylène diamine et de caprolactame.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le polyamide est choisi dans le groupe comprenant le polyamide 6, le polyamide 66, le polyamide 6.10, le 15 polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 6.12, le poly(méta-xylylène adipamide) (MXD6), le polyamide 66/6T, le polyamide 66/6I, les mélanges et copolyamides, tels que le copolyamide 6.66 par exemple.

La composition de l'invention peut également comprendre les copolyamides 20 dérivés notamment des polyamides ci-dessus, ou les mélanges de ces polyamides ou copolyamides.

Les polyamides préférés sont le polyhexaméthylène adipamide, le polycaprolactame, ou les copolymères et mélanges entre le polyhexaméthylène 25 adipamide et le polycaprolactame.

On utilise généralement des polyamides de poids moléculaires adaptés aux procédés de moulage par injection, par exemple d'indice de viscosité IV compris entre 100 et 160 ml/g, selon la norme ISO 307 ; bien que l'on puisse utiliser aussi 30 des polyamides de plus faible viscosité.

La matrice polyamide peut notamment être un polymère comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles ou H, et le cas échéant des chaînes macromoléculaires

linéaires. Les polymères comprenant de telles chaînes macromoléculaires étoilées ou H sont par exemple décrits dans les documents FR2743077, FR2779730, US5959069, EP0632703, EP0682057 et EP0832149.

- 5 Selon une autre variante particulière de l'invention, la matrice polyamide de l'invention peut être un polymère de type arbre statistique, de préférence un copolyamide présentant une structure arbre statistique. Ces copolyamides de structure arbre statistique ainsi que leur procédé d'obtention sont notamment décrits dans le document WO99/03909. La matrice de l'invention peut également
- 10 être une composition comprenant un polymère thermoplastique linéaire et un polymère thermoplastique étoilé, H et/ou arbre tels que décrits ci-dessus. La matrice de l'invention peut également comprendre un copolyamide hyperbranché du type de ceux décrits dans le document WO00/68298. La composition de l'invention peut également comprendre toute combinaison de polymère
- 15 thermoplastique linéaire, étoilé, H, arbre, copolyamide hyperbranché tel que décrit ci-dessus.

La composition selon l'invention présente préférentiellement de 40 à 90 % en poids de polyamide, par rapport au poids total de la composition.

20

Les résines novolaques sont généralement des produits de condensation de composés phénoliques avec des aldéhydes ou cétones. Ces réactions de condensation sont généralement catalysées par un acide ou une base.

- 25 Le polyamide selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs types de résine novolaque différentes.

Les résine novolaques présentent généralement un degré de condensation compris entre 2 et 15.

30

Les composés phénoliques peuvent être choisis seuls ou en mélange parmi le phénol, le crésol, le xylénol, le naphтол, les alkylphénols, comme le butyl-phénol, le

terbutyl-phénol, l'isooctyl-phénol, le nitrophénol, le phénylphénol, le résorcinol ou le biphénol A ; ou tout autre phénol substitué.

5 L'aldéhyde le plus fréquemment utilisé est le formaldéhyde. On peut toutefois en utiliser d'autres, tels que l'acétaldéhyde, le para-formaldéhyde, le butyraldéhyde, le crotonaldéhyde, le glyoxal, et le furfural.

Comme cétone, on peut utiliser l'acétone, la méthyle éthyle cétone ou l'acétophénone.

10

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la résine est un produit de condensation du phénol et du formaldéhyde.

15 Les résines novolaques utilisées présentent avantageusement un poids moléculaire compris entre 500 et 3000 g/mol, de préférence entre 800 et 2000 g/mol.

Comme résine novolaque commerciale, on peut citer notamment les produits commerciaux Durez®, Vulkadur® ou Rhenosin®.

20

La composition peut comprendre de 5 à 40 % en poids de résine novolaque, plus préférentiellement de 10 à 25 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

25 La composition polyamide selon l'invention comprenant de la résine novolaque est notamment utilisée en tant que matrice, notamment par granulation, calandrage, injection, moulage, moulage par injection, pressage, et autres.

30 On peut ainsi préparer par exemple des granulés, des copeaux, des billes, des lingots, de toutes formes sphériques, aplaties, ovoïdes, en forme de goutte, de prisme, de parallélépipède, de cylindres, de coussinets, et autres. Selon un mode de réalisation, et avantageusement pour des applications en fracturation ou

filtration de puits de forage, le matériau de l'invention est avantageusement sous forme de granulés, de billes et/ou de cylindres, aplatis ou non.

En particulier, lorsque le matériau est sous forme de billes substantiellement  
5 sphériques ou ellipsoïdales, ces dernières peuvent être préparées par un procédé de coupe en tête noyée, tel que par exemple décrit dans les brevets US2918701 et US3749539 ou encore dans la demande de brevet US2005/0035483. Ce procédé met en œuvre une tête de filière munie de trous et alimentée par la matrice thermoplastique, à l'état fondu, comprenant les charges et éventuellement  
10 un ou plusieurs des additifs tels que décrits précédemment. La tête de filière immergée est munie d'un porte-couteaux rotatif dont les lames viennent couper la matière fondu issue des trous de filière, le bain d'eau dans lequel est immergée la tête de coupe permettant un refroidissement rapide des billes formées.

15 Pour améliorer les propriétés mécaniques d'une composition polyamide selon l'invention, il peut être avantageux de lui adjoindre au moins une charge de renfort et/ou de remplissage, telles que des charges fibreuses ou non, préférentiellement choisie dans le groupe comprenant les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres aramides, les argiles, le kaolin, le mica, la wollastonite, la silice, le talc, le  
20 graphite, le carbure de silicium ou des nanoparticules. Le taux d'incorporation en charge de renfort et/ou de remplissage est conforme aux standards dans le domaine des matériaux composites. Il peut s'agir par exemple d'un taux de charge de 1 à 80 %, de préférence de 10 à 70 %, notamment entre 20 et 60 %.

25 Pour l'application « gravel packing », on préfère notamment les charges connues pour leur résistance aux acides, telles que le graphite et le carbure de silicium.

On peut par exemple utiliser une composition polyamide comprenant de 5 à 40 % en poids de résine novolaque, et de 10 à 30 % en poids de graphite ou de  
30 carbure de silicium, par rapport au poids total de la composition.

La composition polyamide peut en outre comprendre un ou plusieurs autres polymères, de préférence des polymères thermoplastiques tels que le polyamide, les polyoléfines, l'ABS ou le polyester.

- 5 La composition selon l'invention peut en outre comprendre des additifs usuellement utilisés pour la fabrication de compositions polyamides destinées à être moulées. Ainsi, on peut citer les lubrifiants, les agents ignifugeants, les plastifiants, les nucléants, les catalyseurs, les agent d'amélioration de la résilience  
10 thermique, les antioxydants, les antistatiques les colorants, les pigments, les matifiants, les additifs d'aide au moulage ou autres additifs conventionnels.

Pour la réalisation d'une composition polyamide, ces charges et additifs peuvent être ajoutés au polyamide par des moyens usuels adaptés à chaque charge ou  
15 additif, tels que par exemple lors de la polymérisation ou en mélange en fondu. La résine novolaque est préférentiellement ajoutée au polyamide par voie fondue, notamment lors d'une étape d'extrusion du polyamide, ou par voie solide dans un mélangeur mécanique ; le mélange solide pouvant ensuite être mis en fusion, par exemple par un procédé d'extrusion.

20

La composition polyamide comprenant la résine novolaque peut également être utilisée, en tant qu'additif, notamment pour conférer certaines propriétés, notamment rhéologiques, dans des compositions comprenant en tant que matrice un polymère thermoplastique, notamment un (co)polyamide. L'invention concerne  
25 ainsi un procédé de fabrication d'une composition dans lequel on mélange à froid ou en fondu une composition polyamide comprenant de la résine novolaque avec une composition thermoplastique, notamment à base de (co)polyamide. Le mélange à froid peut ensuite être mis en fusion, par exemple par un procédé d'extrusion.

30

La composition polyamide comprenant la résine novolaque peut également comprendre une forte proportion d'additifs et être par exemple utilisée comme

mélange maître (masterbatch) destiné à être mélangée à une autre composition thermoplastique, notamment à base de polyamide.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées comme matière première dans le domaine des plastiques techniques, par exemple pour la réalisation d'articles obtenus par moulage par injection, par injection/soufflage, par extrusion ou par extrusion soufflage. Selon un mode de réalisation usuel, on extrude le polyamide modifié sous forme de joncs, par exemple dans un dispositif d'extrusion bi-vis, qui sont ensuite découpés en granulés. Les pièces moulées sont ensuite réalisées par fusion des granulés produits ci-dessus et alimentation de la composition à l'état fondu dans des dispositifs de moulage par injection.

On peut citer comme articles selon l'invention, des tubes, réservoirs et récipients, tels que des tubes de refroidissement, des carters d'eau de refroidissement, des tuyaux de guidage de l'air de moteur, des tuyaux pour le circuit à huile.

Selon un autre aspect, la composition polyamide l'invention peut également être utilisé en tant que filtre (gravel pack) dans le domaine de la récupération de boues, liquides et gaz présents dans des réservoirs souterrains, et en particulier dans le domaine de l'extraction d'hydrocarbures, tels que le pétrole brut ou le gaz naturel. À cet effet, la composition de l'invention, avantageusement sous forme de particules calibrées telles que définies plus haut, est introduit par pompage dans le réservoir souterrain pour agir selon un mécanisme de filtration, afin de minimiser l'écoulement de particules fines de roche, sable, et autres impuretés susceptibles d'être présentes dans le réservoir, dans les boues, liquides et gaz devant être extraits du puits. Une telle opération de « gravel packing » requiert de quelques centaines de kg à quelques milliers de kg, par exemple environ 0,5 tonne à environ 5 tonnes de matériau selon l'invention. On peut notamment utiliser pour cette application des particules calibrées, telles que des granulés, des billes et/ou des cylindres aplatis ou non, présentant une granulométrie moyenne (D50) comprise entre 0,2 et 2 mm, préférentiellement comprise entre 0,5 et 1,5 mm.

Un langage spécifique est utilisé dans la description de manière à faciliter la compréhension du principe de l'invention. Il doit néanmoins être compris qu'aucune limitation de la portée de l'invention n'est envisagée par l'utilisation de ce langage spécifique. Des modifications, améliorations et perfectionnements  
5 peuvent notamment être envisagés par une personne au fait du domaine technique concerné sur la base de ses propres connaissances générales.

Le terme et/ou inclut les significations et, ou, ainsi que toutes les autres combinaisons possibles des éléments connectés à ce terme.  
10 D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

### **PARTIE EXPERIMENTALE**

15 Les essais présentés ci-dessous sont inspirés de la norme API RP 58 (American Petroleum Institute).

#### Mode opératoire

##### Préparation des échantillons

20 1) On mélange en fondu dans une extrudeuse bi-vis du polyamide 66 et des proportions variables de résine novolaque (Rhénosin RB).  
2) Des granulés sont obtenus par coupure des joncs en sortie d'extrudeuse. Des billes sont également obtenus par coupe en tête noyée.  
3) 15g de billes ou de granulés sont placés dans un cristalliseur. On sèche lesdits  
25 billes ou granulés à l'étuve pendant 48h sous vide sous balayage azote à 80°C. On récupère les billes ou granulés, et on les place dans un dessiccateur pour qu'ils reviennent à température ambiante. On mesure alors la teneur en eau du polymère  $m_{\text{eau}}$  avec un appareil Karl Fischer.

##### 30 Test 65°C 30 minutes dans HCL 15 %

On pèse 5 g d'échantillon à tester avec une balance laboratoire D 329 METTLER AE 240 (précision  $3 \cdot 10^{-3}$  g). On obtient ainsi la **masse initiale**  $m_{\text{polymère}}^{\circ}$ . On place l'échantillon dans un réacteur de 250 ml à fond plat. On ajoute 100 ml de solution

d'acide chlorhydrique à 15% (solution préparée par dilution d'une solution d'acide chlorhydrique à 30%). L'éprouvette utilisée présente une précision de +/- 1.0 ml à 20°C. On referme le réacteur. Le test se réalise sans agitation. On met un léger balayage d'azote (vérification grâce au bulleur à l'entrée et à la sortie du réacteur). On plonge le réacteur dans le bain d'huile à 65°C et on met en route le chronomètre dès l'immersion du réacteur. Le test dure 30 min.

En fin de test, on démonte le réacteur et on filtre la solution sur un papier filtre plissé. On rince à l'eau déminéralisée et on mesure le pH.

10

On récupère la substance filtrée que l'on place dans un bécher. On ajoute 200 ml d'eau déminéralisée avec un agitateur magnétique et l'on place le bécher sur une plaque d'agitation pendant une heure. On vérifie alors le pH avec du papier pH pour suivre l'évolution de la concentration en HCl. On refait le lavage deux fois en notant le pH de chaque fin de lavage.

A la fin des lavages, on récupère la substance dans une capsule en aluminium. On laisse la substance une nuit sous hotte ventilée. On pèse enfin le papier filtre.

On sèche la substance à l'étuve pendant 48h sous vide sous balayage azote à 80°C. On place alors la substance dans un dessiccateur pour qu'il revienne à température ambiante. On pèse la substance et on obtient ainsi la **masse finale**  $m_{\text{polymère}}^f$ .

Remarque : Un dosage des chlorures après le test sur plusieurs échantillons a été effectué. Il reste environ 0,12 % de Cl<sup>-</sup> dans l'échantillon. Le dosage d'eau indique une teneur en eau d'environ 0,42 % après le test acide.

### Expression des résultats

On mesure la perte de masse (PM) par la relation suivante :

$$PM = [(m_{\text{polymère}}^o - m_{\text{polymère}}^f) / m_{\text{polymère}}^o] * 100 \pm 0.5\%$$

On observe une perte de masse de 11 % avec une composition comprenant un polyamide 66, une perte de masse de seulement 0,7% avec une composition comprenant un polyamide 66 et 25 % en poids de résine novolaque, et une perte de masse de seulement 1,5 % avec une composition comprenant un polyamide

5 66 et 10 % en poids de résine novolaque (novolaque en poids, par rapport au poids total de la composition).

**REVENDEICATIONS**

1. Utilisation d'une résine novolaque pour augmenter la résistance aux acides d'une composition polyamide.  
5
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyamide est choisi dans le groupe comprenant le polyamide 6, le polyamide 66, le polyamide 6.10, le polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 6.12, le poly(méta-xylylène adipamide), le polyamide 66/6T, le polyamide 66/6I, les mélanges et  
10 copolyamides.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite composition comprend de 40 à 90 % en poids de polyamide, par rapport au poids total de la composition.  
15
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la composition comprend de 5 à 40 % en poids de résine novolaque, par rapport au poids total de la composition.
- 20 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la résine novolaque présente un degré de condensation compris entre 2 et 15.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la résine novolaque est un produit de condensation du phénol et du  
25 formaldéhyde.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la résine novolaque présente un poids moléculaire compris entre 500 et 3000 g/mol, de préférence entre 800 et 2000 g/mol.  
30
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la composition polyamide comprend au moins une charge de renfort et/ou de remplissage, choisie dans le groupe comprenant les fibres de verre, les fibres de

carbone, les fibres aramides, les argiles, le kaolin, le mica, la wollastonite, la silice, le talc, le graphite, le carbure de silicium ou des nanoparticules.

5 9. Méthode pour augmenter la résistance aux acides d'une composition polyamide dans laquelle on mélange en fondu au moins de la résine novolaque avec de la résine polyamide.

10 10. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, en tant que filtre dans le domaine de la récupération de boues, liquides et gaz présents dans des réservoirs souterrains, et en particulier dans le domaine de l'extraction d'hydrocarbures, tels que le pétrole brut ou le gaz naturel.

11. Particule calibrée présentant une granulométrie moyenne (D50) comprise entre 0,2 et 2 mm comprenant du polyamide et une résine novolaque.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche  
voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement  
national

FA 714289  
FR 0804684

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X A	US 4 822 373 A (OLSON MAYNARD H [US] ET AL) 18 avril 1989 (1989-04-18) * colonne 3, ligne 40 - ligne 45 *	1-8 9	C08L77/00 C08L61/04 C08L77/06 C08L61/10
X A	US 2005/069662 A1 (CHENG PAUL P [US] ET AL) 31 mars 2005 (2005-03-31) * revendication 1 * * exemple 1, alinéa 30 *	9 1-8	C09K8/588 B29B9/12
X A	DE 43 08 534 A1 (DU PONT INT [CH]) 22 septembre 1994 (1994-09-22) * exemple 1 *	9 1-8	
X A	FR 2 794 467 A (RHODIA ENG PLASTICS SRL [IT]) 8 décembre 2000 (2000-12-08) * page 6, ligne 3 - ligne 18 *	9 1-8	
A	GB 1 566 802 A (AGFA GEVAERT) 8 mai 1980 (1980-05-08) * page 3, ligne 16 - ligne 19 *	1-9	
A	EP 0 826 747 A (NIPPON PAINT CO LTD [JP]) 4 mars 1998 (1998-03-04) * page 5, ligne 44 - ligne 45 *	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	US 4 267 285 A (BROUTMAN LAWRENCE J) 12 mai 1981 (1981-05-12) * colonne 2, ligne 5 - ligne 12 *	1-9	C08L B29B C09K C10G
A	US 4 869 960 A (GIBB JAMES L [US] ET AL) 26 septembre 1989 (1989-09-26) * colonne 2, ligne 36 - ligne 38 *	1-9	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 février 2009		Barrère, Matthieu	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		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.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
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 0804684 FA 714289**

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 26-02-2009

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
US 4822373	A	18-04-1989	AU 2962289 A	14-09-1989
			CA 1328716 C	26-04-1994
			DE 68920172 D1	09-02-1995
			DE 68920172 T2	22-06-1995
			DK 117689 A	12-09-1989
			EP 0332343 A2	13-09-1989
			JP 2084571 A	26-03-1990
			JP 2744052 B2	28-04-1998
			ZA 8901857 A	28-11-1990
-----				
US 2005069662	A1	31-03-2005	AUCUN	
-----				
DE 4308534	A1	22-09-1994	CA 2158336 A1	29-09-1994
			EP 0689565 A1	03-01-1996
			JP 3406603 B2	12-05-2003
			JP 8507826 T	20-08-1996
			WO 9421723 A1	29-09-1994
-----				
FR 2794467	A	08-12-2000	AT 248896 T	15-09-2003
			AU 5069700 A	28-12-2000
			DE 60005006 D1	09-10-2003
			DE 60005006 T2	01-04-2004
			WO 0075232 A1	14-12-2000
			EP 1189989 A1	27-03-2002
-----				
GB 1566802	A	08-05-1980	BE 854534 A2	14-11-1977
			CA 1104867 A1	14-07-1981
			DE 2723613 A1	15-12-1977
			FR 2353878 A1	30-12-1977
			JP 1298126 C	20-01-1986
			JP 52148304 A	09-12-1977
			JP 60024932 B	15-06-1985
			-----	
EP 0826747	A	04-03-1998	DE 69703328 D1	23-11-2000
			DE 69703328 T2	15-03-2001
			JP 10060233 A	03-03-1998
-----				
US 4267285	A	12-05-1981	CA 1163034 A1	28-02-1984
			DE 3031121 A1	12-03-1981
			GB 2057460 A	01-04-1981
			JP 56079157 A	29-06-1981
-----				
US 4869960	A	26-09-1989	AU 2146288 A	23-03-1989
			CA 1334814 C	21-03-1995
			DE 3888766 D1	05-05-1994
			DE 3888766 T2	27-10-1994

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0804684 FA 714289**

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 26-02-2009

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
US 4869960	A	EP 0308257 A2	22-03-1989
		NO 884130 A	20-03-1989
-----			

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION**  
**FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 714289  
FR 0804684

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-9

Utilisation d'une résine novolaque pour augmenter la résistance aux acides d'une composition polyamide

---

2. revendication: 10

Utilisation d'une composition comprenant du polyamide et une résine novolaque en tant que filtre dans le domaine de la récupération des boues, liquides et gaz présents dans les réservoirs souterrains

---

3. revendication: 11

Particule calibrée présentant une granulométrie moyenne (D50) comprise entre 0,2 et 2 mm comprenant du polyamide et une résine novolaque

---

La première invention a été recherchée.

Il est considéré que les revendications couvrent les 3 inventions suivantes:

Invention i (revendications 1-9): utilisation d'une résine novolaque pour augmenter la résistance aux acides d'une composition polyamide

Invention ii (revendication 10): utilisation d'une composition comprenant du polyamide et une résine novolaque en tant que filtre dans le domaine de la récupération des boues, liquides et gaz présents dans les réservoirs souterrains

Invention iii (revendication 11): particules calibrées présentant une granulométrie moyenne (D50) comprise entre 0,2 et 2 mm comprenant du polyamide et une résine novolaque

Les raisons pour lesquelles la présente demande porte sur 3 inventions non liées entre elles de telle sorte qu'elles ne formeraient qu'un seul concept inventif général, sont les suivantes:

L'élément technique commun aux trois inventions est une composition comprenant un polyamide et une résine novolaque.

L'état de la technique est représenté par le document D2 (US 2005/069662), qui décrit une composition de polyamide comprenant une résine novolaque (cf. D2, revendication 1).

Par conséquent l'élément technique commun aux 3 inventions est entièrement décrit dans D2.

Les éléments suivants apparaissent comme les éléments techniques

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION  
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 714289  
FR 0804684

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

particuliers de chacune des trois inventions:

Invention i: la résine novolaque est utilisée POUR RENFORCER LA RÉSISTANCE AUX ACIDES d'une composition de polyamide

Invention ii: la composition comprenant du polyamide et de la résine novolaque est utilisée en tant que FILTRE dans le domaine de la récupération des boues, liquides et gaz présents dans les réservoirs souterrains

Invention iii: la composition comprenant du polyamide et de la résine novolaque est sous forme de PARTICULES CALIBRÉES PRÉSENTANT UNE GRANULOMÉTRIE MOYENNE (D50) COMPRISE ENTRE 0,2 ET 2 mm

Problème que se propose de résoudre l'invention i:

Dans D2, la résine novolaque n'est pas employée pour augmenter la résistance aux acides de la composition de polyamide.

Il est en revanche démontré dans la présente demande que l'emploi de résine novolaque dans une composition de polyamide permet de renforcer significativement la résistance aux acides d'une composition de polyamide (cf. demande, page 11).

Le problème objectif que se propose de résoudre l'invention i peut donc être considéré comme étant d'augmenter la résistance aux acides d'une composition de polyamide.

Problème que se propose de résoudre l'invention ii:

Dans D2, la composition comprenant du polyamide et une résine novolaque n'est pas employée en tant que filtre dans le domaine de la récupération des boues, liquides et gaz présents dans les réservoirs souterrains.

Le problème objectif que se propose de résoudre l'invention ii peut donc être considéré comme étant de trouver un nouveau domaine d'application aux compositions comprenant un polyamide et une résine novolaque de D2.

Problème que se propose de résoudre l'invention iii:

Dans D2, la composition comprenant du polyamide et une résine novolaque est présente sous forme de granulés dont la granulométrie n'est cependant pas mesurée (cf. D2, exemple 1, alinéa 30).

La présente demande ne démontre aucun effet lié à la taille des particules de la composition. En particulier, il n'est pas démontré que la granulométrie telle que définie dans l'invention iii puisse permettre:

soit de renforcer la résistance aux acides de la composition de polyamide comme dans le cas de l'invention i

soit de favoriser l'utilisation de la composition de polyamide et de résine novolaque comme filtre dans le domaine de la récupération des boues, liquides et gaz présents dans les réservoirs souterrains par rapport à la composition décrite dans D2 (invention ii)

Le problème objectif que se propose de résoudre l'invention iii peut donc être considéré comme étant d'obtenir des particules d'une composition comprenant du polyamide et une résine novolaque présentant une granulométrie ALTERNATIVE à celle de D2.

Il n'existe donc pas entre les 3 inventions d'effet technique correspondant qui lierait ces groupes de manière qu'ils ne forment qu'un seul concept inventif général.

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION  
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 714289  
FR 0804684

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

L'analyse ci-dessus montre que les éléments techniques particuliers des 3 inventions ne sont ni identiques, ni correspondants, et qu'aucun concept inventif général ne lie les inventions entre elles. La présente demande ne remplit donc pas les conditions d'unité d'invention (article L.612-4 du CPI).