

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
12 mai 2016 (12.05.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2016/071638 A1**

(51) Classification internationale des brevets :

**C08K 5/29** (2006.01) **C08L 77/00** (2006.01)  
**B32B 1/08** (2006.01) **C08L 79/08** (2006.01)  
**C08K 3/16** (2006.01) **F16L 11/04** (2006.01)  
**C08K 3/32** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2015/052987

(22) Date de dépôt international :

5 novembre 2015 (05.11.2015)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1460666 5 novembre 2014 (05.11.2014) FR

(71) **Déposant** : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR).

(72) **Inventeurs** : **BLONDEL, Philippe**; Côte St Michel, N° 2 Résidence Le Mont Joli, 27300 Bernay (FR). **GLASSON, Fabrice**; 13 Les Coutures, 27170 Beaumontel (FR). **FER-NAGUT, François**; 21, rue du Calvaire, 27300 Menneval (FR). **FLAT, Jean-Jacques**; 2, Place Saint-Jean, 27170 Goupillieres (FR). **DANG, Patrick**; 2, Chemin Montaigu, 27300 Saint-leger-de-rotes (FR).

(74) **Mandataire** : **JEANPETIT, Christian**; Arkema France, Département Propriété Industrielle, 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes Cedex (FR).

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

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

**Publiée** :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) **Title** : TRANSFORMATION-STABLE COMPOSITION COMPRISING VISCOUS POLYAMIDE, PRODUCTION THEREOF AND USE OF SAME

(54) **Titre** : COMPOSITION A BASE DE POLYAMIDE VISQUEUSE ET STABLE A LA TRANSFORMATION, SA PREPARATION ET SES UTILISATIONS

(57) **Abstract** : The invention relates to the use of at least one catalyst, at least one copper heat stabiliser and at least one oligo- or poly-carbodiimide with a matrix comprising at least one polyamide, in order to form a composition that has a good melt viscosity and is stable during transformation, in particular during extrusion.

(57) **Abrégé** : La présente invention concerne l'utilisation d'au moins un catalyseur, d'au moins un stabilisant thermique au cuivre et d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide avec une matrice comprenant au moins un polyamide, pour constituer une composition présentant une bonne viscosité à l'état fondu et stable à la transformation, en particulier à l'extrusion.



WO 2016/071638 A1

COMPOSITION A BASE DE POLYAMIDE VISQUEUSE ET STABLE A LA  
TRANSFORMATION, SA PREPARATION ET SES UTILISATIONS

5

La présente invention concerne l'utilisation d'au moins un catalyseur, d'au moins un stabilisant thermique au cuivre et d'au moins un oligo- ou polycarbodiimide avec une matrice comprenant au moins un polymère thermoplastique, notamment un polyamide, pour constituer une composition visqueuse et stable à la transformation, en particulier à l'extrusion.

La présente invention concerne également la composition visqueuse et stable telle que ci-dessus définie.

L'invention concerne également l'utilisation de la composition ci-dessus pour la constitution d'une structure, telle que :

- un tuyau flexible destiné au transport du gaz, à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer,
- un tuyau flexible pour l'automobile, notamment pour le transport de carburant (essence, diesel, biodiésel ou éthanol), pour la réfrigération, pour l'air conditionné, pour des conduites réalisées notamment en extrusion soufflage pour l'alimentation en air,
- un corps creux, un moulage ou un article de sport.

L'invention concerne aussi les structures obtenues à partir desdites compositions.

L'exploitation de gisements pétroliers situés en mer soumet à des conditions extrêmes les matériaux mis en œuvre, et en particulier les tuyaux reliant les différents dispositifs sous marins de la plate-forme et véhiculant les hydrocarbures extraits, qui sont généralement transportés à haute température et haute pression (par exemple, 700 bars).

Lors du fonctionnement des installations, il se pose donc des problèmes aigus de résistance mécanique, thermique et chimique des matériaux mis en œuvre. De tels tuyaux doivent en particulier résister au pétrole chaud, au gaz, à l'eau 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 formée par 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, des thermoplastiques et des caoutchoucs peuvent également être disposées autour de la couche de polymère étanche.

Pour des températures de service en dessous de 40°C, le polymère est du HDPE (polyéthylène haute densité) réticulé ou non. Pour des températures supérieures à 40°C, on utilise du polyamide et, pour des températures supérieures à 90°C, on met en œuvre du PVDF (polyfluorure de vinylidène).

Compte tenu du coût élevé du PVDF, et malgré l'implication de températures plus élevées que celles préconisées, le choix du polymère s'est porté sur les polyamides, tels que le PA11 et le PA12, bien connus pour leur bonne tenue thermique, leur résistance chimique, notamment aux solvants, leur résistance aux intempéries et aux rayonnements, leur imperméabilité aux gaz et aux liquides et leur qualité d'isolants électriques.

Ces polyamides sont déjà couramment utilisés pour la fabrication de tuyaux destinés à véhiculer des hydrocarbures extraits de gisements pétroliers situés sous la mer (offshore) ou non (on-shore) mais présentent toutefois l'inconvénient de vieillir trop vite.

Pour remédier à cet inconvénient et donc améliorer la résistance au vieillissement de ces tuyaux à base de polyamide, le document US 2003/0220449, au nom de la Demanderesse, propose une composition comprenant un mélange de PA, de plastifiant et d'un élastomère choisi parmi le caoutchouc nitrile butadiène (NBR) et le caoutchouc nitrile butadiène hydrogéné (H-NBR).

La mise en œuvre d'un élastomère du type NBR ou H-NBR dans les compositions décrites dans le document US 2003/0220449 présente plusieurs avantages par rapport aux compositions antérieures uniquement à base de polyamide et de plastifiant.

En particulier, l'introduction de l'un ou l'autre de ces élastomères permet d'augmenter de manière significative la résistance au vieillissement des tuyaux flexibles comprenant une telle couche, notamment en limitant la teneur pondérale en plastifiant.

5           Toutefois, les élastomères H-NBR (ou NBR hydrogénés) ont un coût élevé et nécessitent comme leurs homologues NBR non hydrogénés, par ailleurs de mettre en œuvre une étape préliminaire de broyage, ajoutant encore un surcoût à celui déjà engendré par la matière première NBR ou H-NBR.

10           Pour remédier aux inconvénients ci-dessus, la demanderesse décrit dans le document WO 08/122743 l'utilisation d'une composition comprenant au moins un polyamide semi-cristallin, une polyoléfine fonctionnalisée et un plastifiant pour la fabrication de tuyau flexible utilisés notamment pour l'exploitation des gisements de pétrole ou de gaz.

15           Par ailleurs, l'extrusion de tuyau de gros diamètre pour ces applications nécessitent des compositions présentant des viscosités à l'état fondu élevées mais également une stabilité à la transformation (le temps de résidence du produit lors de son extrusion est d'au moins 5 min ou 300 secondes), ainsi qu'une tenue à la thermo-oxydation.

20           Pour obtenir ce type de viscosités, la catalyse phosphorique permet, dans certaines conditions (taux de catalyse, vide, humidité), d'y arriver mais le produit peut continuer à évoluer à la transformation. De plus, cette post réactivité est sensible à l'humidité résiduelle des granulés.

25           Pour y remédier, la demande US 2013/0171388 décrit des matériaux PA avec des allongeurs de chaînes (Bruggolen® et/ou Stabaxol®). Néanmoins, ces compositions possèdent également des indices de polymolécularité élevés et donc un nombre important de branchements ce qui a pour conséquence l'obtention de viscosités en solution élevées.

Ainsi la viscosité en solution n'est pas représentative de la viscosité à l'état fondu en raison des branchements potentiels dans le polyamide.

30           Par ailleurs, les compositions actuelles en polyamide ne permettent en général qu'une température de service des tuyaux de 60°C à 70°C dépendant

du pH ou de l'indice d'acidité totale (TAN) du fluide transporté et du critère d'acceptance utilisé.

Il y a donc nécessité de trouver un compromis entre ces différents paramètres et d'augmenter par ailleurs la température de service des tuyaux.

5 Un premier objet de l'invention est donc l'utilisation d'au moins un catalyseur, d'au moins un stabilisant thermique au cuivre et d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide avec une matrice comprenant au moins un polymère thermoplastique, notamment un polyamide, pour constituer une composition visqueuse et stable à la transformation, en particulier à l'extrusion.

10 Un second objet de l'invention est la fourniture d'une composition ci-dessus définie et son utilisation pour la constitution d'une structure, telle que :

un tuyau flexible destiné au transport du gaz, à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer,

15 un tuyau flexible pour l'automobile, notamment pour le transport de carburant (essence, diesel, biodiésel ou éthanol), pour la réfrigération, pour l'air conditionné, pour des conduites réalisées notamment en extrusion soufflage pour l'alimentation en air,

un corps creux,

20 Un autre objet de l'invention est la fourniture de tuyaux flexibles ci-dessus définis.

### UTILISATION

La présente invention concerne l'utilisation d'au moins un catalyseur, d'au moins un stabilisant thermique au cuivre et d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide avec une matrice comprenant au moins un polymère thermoplastique, notamment un polyamide, pour constituer une composition  
25 présentant une bonne viscosité à l'état fondu et stable à la transformation.

Les inventeurs ont trouvé de façon tout à fait inattendue que l'association de trois éléments, à savoir un catalyseur, un stabilisant thermique au cuivre et un oligo- ou poly-carbodiimide permettait, en combinaison avec un polymère thermoplastique, notamment un polyamide, d'obtenir des  
30 compositions qui présentent de bonnes viscosités, c'est-à-dire des viscosités à l'état fondu suffisamment élevées pour pouvoir être transformées, notamment

par extrusion, sans pour autant augmenter la viscosité en solution, autrement dit la viscosité inhérente, ladite viscosité à l'état fondu étant par ailleurs suffisamment stable durant la transformation, notamment pour l'extrusion.

La viscosité à l'état fondu est déterminée par rhéologie oscillatoire à 270°C à 10 rad/sec sous balayage d'azote avec 5% de déformation et un cisaillement de 10 sec<sup>-1</sup> sur un appareil Physica MCR301 entre deux plans parallèles de 25 mm de diamètre.

La viscosité inhérente est déterminée selon la norme ISO 307-2007 mais dans le m-crésol à la place de l'acide sulfurique, la température étant de 20°C.

L'expression « stable à la transformation » signifie que la viscosité à l'état fondu n'évolue pas de plus de 70% en fonction du temps, et précisément entre 1 minute (temps nécessaire pour fondre le produit) et au moins 30 minutes, en particulier entre 1 minute et 30 minutes.

Avantageusement, la viscosité à l'état fondu de la dite composition est sensiblement constante entre 1 minute et au moins 5 minutes, en particulier entre 1 minute et 5 minutes.

Par « sensiblement constante » il faut entendre que la viscosité à l'état fondu n'évolue pas dans une proportion de plus de 20% entre 1 minute et au moins 5 minutes, en particulier entre 1 minute et 5 minutes.

Le temps de 5 minutes représente le temps de séjour de la matière, notamment dans l'extrudeuse au cours de la mise en œuvre.

Avantageusement, ladite composition présente de plus une tenue à la thermo-oxydation.

L'expression « tenue à la thermo-oxydation » est caractérisée par la demi-vie (en heures) des matériaux. Elle correspond au temps au bout duquel les éprouvettes ISO 527-2 1BA, vieilles dans l'air à 140°C, ont perdu la moitié de leur allongement à la rupture initial mesuré selon la norme ISO 527-2 (2012).

Avantageusement, la tenue à la thermooxydation est d'au moins 80 jours, en particulier 100 jours.

Avantageusement, ladite composition présente une viscosité à l'état fondu d'environ 13000 à environ 23000 Pa.s, telle que déterminée par rhéologie oscillatoire à 270°C telle que définie ci-dessus.

Les inventeurs ont donc trouvé de manière tout à fait inattendue que le  
5 facteur clé pour la transformation de la composition de l'invention est sa rhéologie et non pas la viscosité inhérente. En effet, à viscosité inhérente constante, on s'aperçoit que seules les compositions comprenant le système catalyseur-stabilisant thermique au cuivre et l'oligo- ou poly-carbodiimide permettent d'obtenir une composition présentant une rhéologie adéquate, c'est-  
10 à-dire une viscosité à l'état fondu comprise d'environ 13000 à environ 23000 Pa.s, la dite viscosité étant également sensiblement constante et stable à la transformation comme défini ci-dessus.

Le catalyseur :

Le terme « catalyseur » désigne un catalyseur de polycondensation tel  
15 qu'un acide minéral ou organique.

Avantageusement, la proportion en poids de catalyseur est comprise d'environ 50 ppm à environ 5000 ppm, en particulier d'environ 100 à environ 3000 ppm par rapport au poids total de la composition.

Avantageusement, le catalyseur est choisi parmi l'acide phosphorique  
20 ( $H_3PO_4$ ), l'acide phosphoreux ( $H_3PO_3$ ), l'acide hypophosphoreux ( $H_3PO_2$ ), ou un mélange de ceux-ci.

Avantageusement, la présente invention concerne donc l'utilisation ci-dessus définie d'au moins un catalyseur, en proportion en poids de catalyseur comprise d'environ 50 ppm à environ 5000 ppm, en particulier d'environ 100 à  
25 environ 3000 ppm par rapport au poids total de la composition, d'au moins un stabilisant thermique au cuivre et d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide, avec une matrice comprenant au moins un polymère thermoplastique, notamment un polyamide, ledit catalyseur étant choisi parmi l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), l'acide phosphoreux ( $H_3PO_3$ ), l'acide hypophosphoreux  
30 ( $H_3PO_2$ ), ou un mélange de ceux-ci.

Avantageusement, le catalyseur est choisi parmi l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), l'acide phosphoreux ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) dans une proportion comprise d'environ 100 à environ 3000 ppm.

Le stabilisant au cuivre :

- 5 Un exemple bien connu est le mélange de CuI et KI, où le ratio CuI:KI est typiquement compris entre 1:2 à 1:15. Un exemple d'un tel stabilisant est le PolyAdd P201 de la société Polyad Services.

On trouvera de plus amples détails sur les stabilisants à base de cuivre dans le brevet US 2,705,227.

- 10 Avantageusement, le stabilisant à base de cuivre est choisi parmi les halogénures de cuivre, l'acétate de cuivre, les halogénures de cuivre ou l'acétate de cuivre en mélange avec au moins un halogénure de métal alcalin, et leurs mélanges, de préférence les mélanges d'iodure de cuivre et d'iodure de potassium (CuI/KI).

- 15 Le stabilisant à base de cuivre peut également être un Bruggolen® H3386.

Avantageusement, le stabilisant thermique au cuivre utilisé pour constituer la composition ci-dessus définie est en proportion d'environ 0,05% à environ 1%, en particulier d'environ 0,05% à environ 0,3% en poids par rapport au poids total de la composition.

- 20 De préférence, le stabilisant thermique au cuivre est un mélange d'iodure de potassium et d'iodure de cuivre (KI/CuI).

De préférence, le mélange d'iodure de potassium et d'iodure de cuivre utile selon la présente invention se trouve dans un rapport de 90/10 à 70/30.

- Avantageusement, la présente invention concerne donc l'utilisation ci-  
25 dessus définie d'au moins un catalyseur, d'au moins un stabilisant thermique au cuivre en proportion d'environ 0,05% à environ 1%, en particulier d'environ 0,05% à environ 0,3% en poids par rapport au poids total de la composition, et d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide, avec une matrice comprenant au moins un polymère thermoplastique, notamment un polyamide, ledit stabilisant  
30 thermique au cuivre étant un mélange d'iodure de potassium et d'iodure de cuivre (KI/CuI), de préférence dans un rapport de 90/10 à 70/30.



Avantageusement, la présente invention concerne l'utilisation ci-dessus définie d'au moins un catalyseur, en proportion en poids de catalyseur comprise d'environ 50 ppm à environ 5000 ppm, en particulier d'environ 100 à environ 3000 ppm par rapport au poids total de la composition, d'au moins un stabilisant thermique au cuivre en proportion d'environ 0,05% à environ 1%, en particulier d'environ 0,05% à environ 0,3% en poids par rapport au poids total de la composition, et d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide, avec une matrice comprenant au moins un polymère thermoplastique, notamment un polyamide, ledit catalyseur étant choisi parmi l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), l'acide phosphoreux ( $H_3PO_3$ ), l'acide hypophosphoreux ( $H_3PO_2$ ), ou un mélange de ceux-ci et ledit stabilisant thermique au cuivre étant un mélange d'iodure de potassium et d'iodure de cuivre (KI/CuI), de préférence dans un rapport de 90/10 à 70/30.

Avantageusement, le catalyseur est choisi parmi l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), l'acide phosphoreux ( $H_3PO_3$ ) dans une proportion comprise d'environ 100 à environ 3000 ppm.

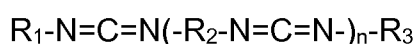
Le carbodiimide :

Le carbodiimide représente un oligomère et polymère carbodiimide classiquement connu et peut être préparé par polymérisation de diisocyanates. Cette réaction peut être accélérée par des catalyseurs et des produits avec élimination de dioxyde de carbone (J. Org. Chem, 28, 2069 (1963). J. Am. Chem. Soc. 84, 3673 (1962); Chem. Rev., 81, 589 (1981); Ange. Chem., 93, 855 (1981)).

Les réactifs des groupes terminaux NCO peuvent comprendre un composé réactif CH, NH ou OH, par exemple des esters d'acide malonique, de caprolactame, des alcools ou des phénols.

En variante, des mélanges de mono-et de diisocyanates peuvent être polymérisés pour obtenir des oligo- ou des polycarbodiimides contenant des groupes d'extrémités essentiellement non réactives.

Le carbodiimide utilisé est un oligo ou polycarbodiimide de formule générale :



dans laquelle  $R_1$  et  $R_3$  représentent des alkyles en  $C_1$  à  $C_{20}$ , des cycloalkyles en  $C_5$  à  $C_{20}$ , des aryles ayant de 6 à 20 atomes carbones ou des aralkyles ayant de 7 à 20 atomes de carbone, chacun étant éventuellement substitué par un groupe isocyanate comprenant éventuellement un CH, un NH ou un composé réactif OH;

$R_2$  représente un groupe alkylène ayant 2 à 20 atomes de carbone, cycloalkylène ayant 5 à 20 atomes de carbone, arylène ayant 6 à 20 atomes de carbone ou aralkylène ayant 7 à 20 atomes de carbone;

$n = 1$  à 100, de préférence de 2 à 80 et de préférence 3 à 70.

10 L'oligo- ou polycarbodiimide peut être un homopolymère ou un copolymère, par exemple un copolymère de 2,4-diisocyanato-1,3,5-triisopropylbenzène et le 1,3-diisocyanato-3,4-diisopropylbenzène.

L'oligo- ou polycarbodiimide peut également être choisi parmi ceux décrits dans US 5,360,888.

15 L'oligo- ou polycarbodiimide peut également être cyclique, en particulier le TCC (Teijin carbodiimide cyclique commercialisé par la société Teijin).

Les oligo et polycarbodiimides appropriés peuvent être obtenus auprès de sources disponibles dans le commerce telles que Rhein Chemie, Raschig, Ziko ou Teijin.

Avantageusement la proportion en poids d'oligo- ou poly-carbodiimide utilisée est comprise d'environ 0,1 à environ 3%, en particulier de 0,5 à 2%, notamment environ égale à 1% par rapport au poids total de la composition.

Avantageusement, l'oligo- ou poly-carbodiimide est choisi parmi un Stabiliser, en particulier le Stabilizer® 9000, un Stabaxol®, notamment un stabaxol® P, en particulier le Stabaxol® P100 ou le Stabaxol® P400, ou un mélange de ceux-ci.

Avantageusement, la présente invention concerne donc l'utilisation ci-dessus définie d'au moins un catalyseur, d'au moins un stabilisant thermique au cuivre, et d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide en proportion d'environ 0,1 à environ 3%, en particulier de 0,5 à 2%, notamment environ égale à 1% en poids par rapport au poids total de la composition, avec une matrice

comprenant au moins un polymère thermoplastique, notamment un polyamide, ledit oligo- ou poly-carbodiimide étant choisi parmi un Stabiliser, en particulier le Stabilizer® 9000, un Stabaxol®, notamment un stabaxol® P, en particulier le Stabaxol® P100 ou le Stabaxol® P400, ou un mélange de ceux-ci.

5

Avantageusement, la présente invention concerne l'utilisation ci-dessus définie d'au moins un catalyseur, en proportion en poids de catalyseur comprise d'environ 50 ppm à environ 5000 ppm, en particulier d'environ 100 à environ 3000 ppm par rapport au poids total de la composition, d'au moins un stabilisant thermique au cuivre, et d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide en proportion d'environ 0,1 à environ 3%, en particulier de 0,5 à 2%, notamment environ égale à 1% en poids par rapport au poids total de la composition, avec une matrice comprenant au moins un polymère thermoplastique, notamment un polyamide, ledit catalyseur étant choisi parmi l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), l'acide phosphoreux ( $H_3PO_3$ ), l'acide hypophosphoreux ( $H_3PO_2$ ), ou un mélange de ceux-ci et ledit oligo- ou poly-carbodiimide étant choisi parmi un Stabiliser, en particulier le Stabilizer® 9000, un Stabaxol®, notamment un Stabaxol® P, en particulier le Stabaxol® P100 ou le Stabaxol® P400, ou un mélange de ceux-ci.

Avantageusement, le catalyseur est choisi parmi l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), l'acide phosphoreux ( $H_3PO_3$ ) dans une proportion comprise d'environ 100 à environ 3000 ppm.

Avantageusement, la présente invention concerne l'utilisation ci-dessus définie d'au moins un catalyseur, d'au moins un stabilisant thermique au cuivre en proportion d'environ 0,05% à environ 1%, en particulier d'environ 0,05% à environ 0,3% en poids par rapport au poids total de la composition, et d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide en proportion d'environ 0,1 à environ 3%, en particulier de 0,5 à 2%, notamment environ égale à 1% en poids par rapport au poids total de la composition, avec une matrice comprenant au moins un polymère thermoplastique, notamment un polyamide, ledit stabilisant thermique au cuivre étant un mélange d'iodure de potassium et d'iodure de cuivre (KI/CuI), de préférence dans un rapport de 90/10 à 70/30 et ledit oligo- ou poly-

carbodiimide étant choisi parmi un Stabiliser, en particulier le Stabilizer® 9000, un Stabaxol®, notamment un stabaxol® P, en particulier le Stabaxol® P100 ou le Stabaxol® P400, ou un mélange de ceux-ci.

5           Avantageusement, la présente invention concerne donc l'utilisation ci-dessus définie d'au moins un catalyseur, en proportion en poids de catalyseur comprise d'environ 50 ppm à environ 5000 ppm, en particulier d'environ 100 à environ 3000 ppm par rapport au poids total de la composition, d'au moins un stabilisant thermique au cuivre en proportion d'environ 0,05% à environ 1%, en  
10           particulier d'environ 0,05% à environ 0,3% en poids par rapport au poids total de la composition, et d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide et d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide en proportion d'environ 0,1 à environ 3%, en particulier de 0,5 à 2%, notamment environ égale à 1% en poids par rapport au poids total de la composition, avec une matrice comprenant au moins un  
15           polymère thermoplastique, notamment un polyamide, ledit catalyseur étant choisi parmi l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), l'acide phosphoreux ( $H_3PO_3$ ), l'acide hypophosphoreux ( $H_3PO_2$ ), ou un mélange de ceux-ci, ledit stabilisant thermique au cuivre étant un mélange d'iodure de potassium et d'iodure de cuivre (KI/CuI), de préférence dans un rapport de 90/10 à 70/30 ledit oligo- ou  
20           poly-carbodiimide étant choisi parmi un Stabiliser, en particulier le Stabilizer® 9000, un Stabaxol®, notamment un stabaxol® P, en particulier le Stabaxol® P100 ou le Stabaxol® P400, ou un mélange de ceux-ci.

          Avantageusement, le catalyseur est choisi parmi l'acide phosphorique  
25           ( $H_3PO_4$ ), l'acide phosphoreux ( $H_3PO_3$ ) dans une proportion comprise d'environ 100 à environ 3000 ppm.

Le polymère thermoplastique

**S'agissant du polymère thermoplastique**, il peut être choisi parmi les polyamides, les mélanges de polyamides.

30           La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874-1:1992 "Plastiques -- Matériaux polyamides (PA) pour

moulage et extrusion -- Partie 1: Désignation", notamment en page 3 (tableaux 1 et 2) et est bien connue de l'homme du métier.

Le polyamide selon la présente invention peut avoir une structure homopolyamide ou copolyamide.

5 Par homopolyamide, au sens de la présente invention, on entend un polyamide, qui n'est constitué que de la répétition d'une unique unité.

Par copolyamide, au sens de la présente invention, on entend un polyamide, qui est constitué de la répétition d'au moins deux unités de structure chimique différente. Ce copolyamide peut présenter une structure aléatoire, alternée ou à blocs.

Le polyamide selon la présente invention peut comprendre une ou plusieurs unités de structure choisie parmi les amino-acides, les lactames et les unités (diamine).(diacide).

Lorsque le polyamide comporte un aminoacide dans sa structure, il peut être choisi parmi l'acide 9-aminononanoïque (A=9), l'acide 10-aminodécanoïque (A=10), l'acide 10-aminoundécanoïque (A=11), l'acide 12-aminododécanoïque (A=12) et l'acide 11-aminoundécanoïque (A=11) ainsi que ses dérivés, notamment l'acide N-heptyl-11-aminoundécanoïque, A désignant le nombre d'atomes de carbone dans le motif.

20 Lorsque le polyamide comporte un lactame, il peut être choisi parmi la pyrrolidinone, la 2-pipéridinone, le caprolactame, l'énantholactame, le caprylolactame, le pelargolactame, le décanolactame, l'undecanolactame, et le lauryllactame (A=12).

Lorsque le polyamide comporte est un motif répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide en Cb) Ca et Cb désignant le nombre d'atomes de carbone respectivement dans la diamine et le diacide, le motif (diamine en Ca) est choisi parmi les diamines aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diamines cycloaliphatiques et les diamines alkylaromatiques.

Lorsque la diamine est aliphatique et linéaire, de formule  $H_2N-(CH_2)_a-NH_2$ , le monomère (diamine en Ca) est préférentiellement choisi parmi la butanediamine (a=4), la pentanediamine (a=5), l'hexanediamine (a=6), l'heptanediamine (a=7), l'octanediamine (a=8), la nonanediamine (a=9), la

décanediamine ( $a=10$ ), l'undécanediamine ( $a=11$ ), la dodécanediamine ( $a=12$ ), la tridécanediamine ( $a=13$ ), la tétradécanediamine ( $a=14$ ), l'hexadécanediamine ( $a=16$ ), l'octadécanediamine ( $a=18$ ), l'octadécènediamine ( $a=18$ ), l'eicosanediamine ( $a=20$ ), la docosanediamine ( $a=22$ ) et les diamines obtenues  
5 à partir d'acides gras.

Lorsque la diamine est aliphatique et ramifiée, elle peut comporter un ou plusieurs substituants méthyle ou éthyle sur la chaîne principale. Par exemple, le monomère (diamine en Ca) peut avantageusement être choisi parmi la 2,2,4-triméthyl-1,6-hexanediamine, la 2,4,4-triméthyl-1,6-  
10 hexanediamine, le 1,3-diaminopentane, la 2-méthyl-1,5-pentanediamine, la 2-méthyl-1,8-octanediamine.

Lorsque le monomère (diamine en Ca) est cycloaliphatique, il est choisi parmi la bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)méthane, la bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)éthane, la bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)propane, la  
15 bis(3,5-dialkyl-4-aminocyclohexyl)butane, la bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-méthane (BMACM ou MACM), la p-bis(aminocyclohexyl)-méthane (PACM) et l'isopropylidenedi(cyclohexylamine) (PACP), l'isophoronediamine ( $a=10$ ), la pipérazine ( $a=4$ ), l'amino-éthylpipérazine. Il peut également comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyl méthane, cyclohexylméthane,  
20 dicyclohexylpropane, di(méthylcyclohexyl), di(méthylcyclohexyl) propane. Une liste non-exhaustive de ces diamines cycloaliphatiques est donnée dans la publication "Cycloaliphatic Amines" (Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405).

Lorsque le monomère (diamine en Ca) est alkylaromatique, il est choisi  
25 parmi la 1,3-xylylène diamine et la 1,4-xylylène diamine.

Le motif (diacide en Cb) est choisi parmi les diacides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diacides cycloaliphatiques et les diacides aromatiques.

Lorsque le monomère (diacide en Cb) est aliphatique et linéaire, il est choisi parmi l'acide succinique ( $b=4$ ), l'acide pentanedioïque ( $b=5$ ), l'acide  
30 adipique ( $b=6$ ), l'acide heptanedioïque ( $b=7$ ), l'acide octanedioïque ( $b=8$ ), l'acide azélaïque ( $b=9$ ), l'acide sébacique ( $b=10$ ), l'acide undécanedioïque ( $b=11$ ), l'acide dodécanedioïque ( $b=12$ ), l'acide brassylique ( $b=13$ ), l'acide

tetradécanedioïque (b=14), l'acide hexadécanedioïque (b=16), l'acide octadécanedioïque (b=18), l'acide octadécènedioïque (b=18), l'acide eicosanedioïque (b=20), l'acide docosanedioïque (b=22) et les dimères d'acides gras contenant 36 carbones.

5 Les dimères d'acides gras mentionnés ci-dessus sont des acides gras dimérisés obtenus par oligomérisation ou polymérisation d'acides gras monobasiques insaturés à longue chaîne hydrocarbonée (tels que l'acide linoléïque et l'acide oléïque), comme décrit notamment dans le document EP 0 471 566.

10 Lorsque le diacide est cycloaliphatique, il peut comporter les squelettes carbonés suivants : norbornyl méthane, cyclohexylméthane, dicyclohexylméthane, dicyclohexylpropane, di(méthylcyclohexyl), di(méthylcyclohexyl)propane.

Lorsque le diacide est aromatique, il est choisi parmi l'acide téréphtalique (noté T), isophtalique (noté I) et les diacides naphtaléniques.

15 Avantageusement, le polymère thermoplastique est un polyamide choisi parmi un polyamide aliphatique, un polyamide cycloaliphatique, un polyamide aromatique ou un mélange de ceux-ci.

Avantageusement, le polyamide présente une Tf comprise de 160°C à 20 290°C déterminée selon la norme ISO 11357-3 (2013).

Avantageusement, la proportion de polyamide est comprise d'environ 95,5 à environ 99,845%.

De préférence, le polyamide utile selon l'invention est choisi parmi PA 6, PA 11, PA12, PA 6.10, PA 6.6, PA 6.12, PA 10.10, PA 10.12, PA 11/10.T, PA 25 11/6.T, 12/10.T, 6.10/10.T, 6.12/10.T, 10.10/10.T, 10.12/10.T, 11/6.T/10.T, 12.12/10.T, 12/6.10/10.T, 12/6.12/10.T, 12/10.10/10.T, 12/10.12/10.T et 12/12.12/10.T.

Avantageusement, le polyamide est choisi parmi : le PA11, le PA12, le PA 11/10.T, le PA 10.10, le PA 10.12 et les copolyamides 11/12 ayant soit plus 30 de 90 % de motifs 11 soit plus de 90 % de motifs 12, préférentiellement parmi le PA 11, le PA 12, le PA 11/10.T, le PA 10.10 et le PA 10.12.

### La polyoléfine

Avantageusement, le polymère thermoplastique, notamment le  
5 polyamide peut contenir au moins une polyoléfine.

La polyoléfine peut être fonctionnalisée ou non fonctionnalisée ou être un mélange d'au moins une fonctionnalisée et/ou d'au moins une non fonctionnalisée. Pour simplifier on a décrit plus loin des polyoléfines fonctionnalisées (B1) et des polyoléfines non fonctionnalisées (B2).

10 La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être choisie parmi les (co)polymères suivants, greffés avec anhydride maléique, dans lesquels le taux de greffage est par exemple de 0,01 à 5% en poids :

- du PE, du PP, des copolymères de l'éthylène avec propylène, butène, hexène, ou octène contenant par exemple de 35 à 80% en poids d'éthylène ;
- 15 - les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR(abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM).
- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/ styrène (SIS),  
20 styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS).
- des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA), contenant jusqu'à 40% en poids d'acétate de vinyle ;
- des copolymères éthylène et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle ;
- 25 - des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA) et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de comonomères .
- des polyoléfines maléisées telles que les TAFMER® MH5020 , TAFMER® 610MP, TAFMER® MD715, Orevac® IM800, Exxelor® VA 1801 et 1803 et Fusabond.
- 30 Les TAFMER® sont commercialisé par la société Mitsui Chemicals, les Orevac® par la Demanderesse, les Exxelor par la société Exxon Mobil chemicals.



La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut aussi être un co- ou ter polymère d'au moins les motifs suivants : (1) éthylène, (2) (méth)acrylate d'alkyle ou ester vinylique d'acide carboxylique saturé et (3) anhydride tel que anhydride maléique ou acide (méth)acrylique.

5           A titre d'exemple de polyoléfines fonctionnalisées de ce dernier type, on peut citer les copolymères suivants, où l'éthylène représente de préférence au moins 60% en poids et où le ter monomère (la fonction) représente par exemple de 0,1 à 10% en poids du copolymère :

- les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou  
10 anhydride maléique;
- les copolymères éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique;
- les copolymères éthylène/acétate de vinyle ou (méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique.

Le terme "(méth)acrylate d'alkyle" dans (B1) ou (B2) désigne les  
15 méthacrylates et les acrylates d'alkyle en C1 à C12, et peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'iso butyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle.

Les copolymères mentionnés ci-dessus, (B1) et (B2), peuvent être  
20 copolymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une structure linéaire ou ramifiée.

Le poids moléculaire, l'indice MFI, la densité de ces polyoléfines peuvent aussi varier dans un large mesure, ce que l'homme de l'art appréciera. MFI, abréviation de Melt Flow Index, est l'indice de fluidité à l'état fondu. On le  
25 mesure selon la norme ASTM 1238-13.

Avantageusement les polyoléfines (B2) non fonctionnalisées sont choisies parmi les homopolymères ou copolymères du polypropylène et tout homo polymère de l'éthylène ou copolymère de l'éthylène et d'un comonomère de type alpha oléfinique tel que le propylène, le butène, l'hexène, l'octène ou le  
30 4-méthyl 1-Pentène. On peut citer par exemple les PP, les PE de haute densité, PE de moyenne densité, PE basse densité linéaire, PE basse densité, PE de très basse densité. Ces polyéthylènes sont connus par l'Homme de l'Art comme

étant produits selon un procédé « radicalaire », selon une catalyse de type « Ziegler » ou, plus récemment, selon une catalyse dite « métallocène ».

Avantageusement les polyoléfinies fonctionnalisées (B1) sont choisies parmi tout polymère comprenant des motifs alpha oléfiniques et des motifs porteurs de fonctions réactives polaires comme les fonctions acide carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique. A titre d'exemples de tels polymères, on peut citer les polymères de l'éthylène et d'acrylate d'alkyle comme les Lucalen®, les ter polymères de l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'anhydride maléique comme les Lotader® de la Demanderesse ou des polyoléfinies greffées par de l'anhydride maléique comme les Orevac® de la Demanderesse, ou des ter polymères d'éthylène, d'octène et d'anhydride maléique nommé Fusabond® 493 de Dupont, ainsi que des ter polymères de l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'acide (meth) acrylique.

#### Les additifs

Le polymère thermoplastique, notamment le polyamide peut contenir au moins un additif usuel tel que des stabilisants thermiques, des fibres de verres, des fibres de carbone, un ignifugeant, du talc, un agent nucléant, un plastifiant, un colorant, un agent fluoré un lubrifiant, un stéarate tels que le stéarate de zinc ou le stéarate de calcium ou stéarate de magnésium, ainsi qu'un autre polyamide, catalysé ou non, différent de celui utilisé ci-dessus.

Il faut noter que ledit stabilisant thermique est différent du stabilisant thermique au cuivre décrit ci-dessus et ne contient par conséquent pas de cuivre.

Le stabilisant thermique peut être un stabilisant organique ou plus généralement une combinaison de stabilisants organiques, tel un antioxydant primaire de type phénol (par exemple du type de celle de l'Irganox® 245 ou 1098 ou 1010 de la société BASF), un antioxydant secondaire de type phosphite et voire éventuellement d'autres stabilisants comme un HALS, ce qui signifie Hindered Amine Light Stabiliser ou stabilisant lumière de type amine encombrée (par exemple le Tinuvin® 770 de la société BASF), un anti-UV (par exemple le Tinuvin® 312 de la société BASF), un stabilisant phénolique ou à base de phosphore. On peut également utiliser des antioxydants de type amine

tel le Naugard® 445 (4,4'-Bis( $\alpha,\alpha$ -diméthylbenzyl)diphénylamine) de la société Crompton, la Flexamine® de la société Addivant ou encore des stabilisants polyfonctionnels tel le Nylostab® S-EED de la société Clariant.

5           Avantageusement, la présente invention concerne l'une des utilisations ci-dessus définies dans laquelle au moins une polyoléfine et/ou au moins un additif sont optionnellement présents, en particulier jusqu'à 30% chacun en poids par rapport au poids total de la composition.

          Avantageusement, la présente invention concerne l'une des utilisations  
10 ci-dessus définies dans laquelle une polyoléfine est également présente, en particulier d'environ 1 à environ 15% en poids par rapport au poids total de la composition. Avantageusement, la polyoléfine est choisie parmi un EPR maléisé, notamment l'EXXELOR® VA 1801 et l'EXXELOR® VA1803 commercialisés par la société ExxonMobil, un Fusabond®, en particulier le  
15 Fusabond® 493 de la société DuPont, et le TAFMER® MH5020, le TAFMER® 610MP et le TAFMER® MD715 de la société MitsuiChemicals.

          Avantageusement, la présente invention concerne l'une des utilisations ci-dessus définies dans laquelle au moins un additif est optionnellement présent, en particulier jusqu'à 30%.

20           Avantageusement, la présente invention concerne l'une des utilisations ci-dessus définies dans laquelle un additif est également présent, en particulier d'environ 0,1 à environ 1% en poids par rapport au poids total de la composition.

          Avantageusement, l'additif est un stabilisant thermique.

25           Avantageusement, la présente invention concerne l'une des utilisations ci-dessus définies dans laquelle une polyoléfine est présente, en particulier d'environ 1 à environ 15% en poids par rapport au poids total de la composition et au moins un additif est également présent en particulier d'environ 0,1 à environ 30%, en particulier d'environ 0,1 à environ 20%, notamment d'environ  
30 0,1 à environ 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

          Avantageusement, la présente invention concerne l'une des utilisations ci-dessus définies dans laquelle une polyoléfine est présente, en particulier

d'environ 1 à environ 15% en poids par rapport au poids total de la composition et un additif est également présent en particulier d'environ 0,1 à environ 1% en poids par rapport au poids total de la composition.

Avantageusement, la polyoléfine est choisie parmi un EPR maléisé, notamment l'EPR 1801 et un Fusabond®, en particulier le Fusabond® 493 et l'additif est un stabilisant thermique.

#### Les plastifiants

S'agissant du plastifiant il est choisi parmi les dérivés de benzène sulfonamide, tels que le n-butyl benzène sulfonamide (BBSA) ou le N-(2-hydroxypropyl)benzènesulfonamide (HP-BSA) de la société Provion, l'éthyl toluène sulfonamide ou le N-cyclohexyl toluène sulfonamide de la société Sigma-Aldrich; les esters d'acides hydroxy-benzoïques, tels que le parahydroxybenzoate d'éthyl-2 hexyle (EHPD) de la société Ueno fine Chemicals et le parahydroxybenzoate de décyl-2 hexyle (HD-PB) de la société KAO; les esters ou éthers du tétrahydrofurfuryl alcool, comme l'oligoéthylèneoxytétrahydrofurfurylalcool ; et les esters de l'acide citrique ou de l'acide hydroxy-malonique, tels que l'oligoéthylèneoxy malonate. Un plastifiant particulièrement préféré est le n-butyl benzène sulfonamide (BBSA). On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un mélange de plastifiants. Le plastifiant peut être introduit dans le polyamide pendant la polycondensation ou ultérieurement. La proportion de plastifiant peut être de 0 à 15 % en poids.

Avantageusement, le plastifiant utilisé est un dérivé de benzène sulfonamide, tels que le n-butyl benzène sulfonamide (BBSA).

Avantageusement, la présente invention concerne l'une des utilisations ci-dessus définies dans laquelle un plastifiant est également présent, en particulier d'environ 1 à environ 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Avantageusement, la présente invention concerne l'une des utilisations ci-dessus définies dans laquelle une polyoléfine est présente, en particulier d'environ 1 à environ 15% en poids par rapport au poids total de la composition, au moins un additif est également présent en particulier d'environ 1 à environ 10% en poids par rapport au poids total de la composition ainsi qu'un plastifiant

en particulier d'environ 1 à environ 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Avantageusement, la présente invention concerne l'une des utilisations ci-dessus définies dans laquelle une polyoléfine est présente, en particulier d'environ 1 à environ 15% en poids par rapport au poids total de la composition, un additif est également présent en particulier d'environ 0,1 à environ 1% en poids par rapport au poids total de la composition ainsi qu'un plastifiant en particulier d'environ 1 à environ 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Avantageusement, la polyoléfine est choisie parmi un EPR maléisé, notamment l'EPR® 1801 et un Fusabond®, en particulier le Fusabond® 493 et l'additif est un stabilisant thermique, et le plastifiant est un dérivé de benzène sulfonamide, tel que le n-butyl benzène sulfonamide (BBSA).

## COMPOSITIONS

Selon un autre aspect, la présente invention concerne une composition visqueuse et stable à la transformation telle que définie ci-dessus, caractérisée en ce qu'elle comprend par rapport au poids total de la composition:

- a. 20,5 à 99,845% en poids d'au moins un polyamide tel que défini ci-dessus ;
- b. 0,005 à 0,5% en poids d'au moins un catalyseur ;
- c. 0,05 à 1% en poids d'au moins un stabilisant thermique au cuivre ;
- d. 0,1 à 3% en poids d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide ;
- e. 0 à 15% d'au moins un plastifiant ;
- f. 0 à 30% d'au moins une polyoléfine ;
- g. 0 à 30% d'au moins un additif.

Selon cet aspect, mise à part la proportion de polyamide présent dans la composition qui est limitée de 20,5 à 99,845% en poids par rapport au poids total de la composition, le catalyseur, le stabilisant thermique au cuivre, l'oligo- ou poly-carbodiimide, le plastifiant, la polyoléfine et l'additif sont tels que définis ci-dessus pour l'utilisation, et les différentes combinaisons et variantes relatives

aux proportions de ces différents constituants s'appliquent donc à ces compositions en tant que telles.

Ladite composition présente toutes les propriétés ci-dessus définies, à savoir présentant une bonne viscosité à l'état fondu et stable à la transformation, en particulier à l'extrusion, entre 1 minute et au moins 30 minutes, en particulier entre 1 minute et 30 minutes, et en particulier ladite viscosité à l'état fondu de la dite composition est sensiblement constante entre 1 minute et au moins 5 minutes, en particulier entre 1 minute et 5 minutes. Ladite composition présente de plus une tenue à la thermo-oxydation. Elle présente notamment une viscosité à l'état fondu d'environ 13000 à environ 23000 Pa.s, telle que déterminé par rhéologie oscillatoire à 270°C (plan plan), en particulier durant au moins 30 minutes, notamment durant 30 minutes.

Avantageusement, ladite composition présente une résistance à l'hydrolyse.

L'expression « résistance à l'hydrolyse » signifie que la demi-vie des tubes (en heures) qui correspond au temps au bout duquel les tuyaux testés après exposition à l'eau chaude ou un mélange eau et éthylène glycol à 140°C cassent, avec un test d'allongement à la rupture selon la norme ISO 527-2 (2012), est d'au moins 40 jours. En d'autres termes, il s'agit du temps pour avoir 50% absolu d'allongement à la rupture des tuyaux.

Avantageusement ladite composition présente une tenue à la thermo-oxydation et une résistance à l'hydrolyse.

Ainsi, la composition de l'invention, qu'elle comprenne ou non des polyoléfines et/ou des plastifiants et/ou des additifs présente une viscosité à l'état fondu d'environ 13000 à environ 23000 Pa.s durant au moins 30 minutes et ce quelle que soit la viscosité inhérente de la composition dépourvue desdits polyoléfines, plastifiants et additifs.

Les compositions de l'invention permettent de faciliter l'extrusion de gros tubes, notamment pour le gaz pipe ou l'exploitation de pétrole sous la mer.

De plus, les compositions de l'invention sont particulièrement stables à la tenue thermique et à l'hydrolyse.

Avantageusement, le polyamide est choisi parmi le PA11, le PA12, le PA 11/10.T, le PA 10.10, le PA 10.12 et les copolyamides 11/12 ayant soit plus de 90 % de motifs 11 soit plus de 90 % de motifs 12, en particulier parmi le PA11, le PA12, le PA 11/10.T, le PA 10.10 et le PA 10.12, le catalyseur est  
5 choisi parmi l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), l'acide phosphoreux ( $H_3PO_3$ ), l'acide hypophosphoreux ( $H_3PO_2$ ), ou un mélange de ceux-ci, le stabilisant thermique au cuivre est un mélange d'iodure de potassium et d'iodure de cuivre, l'oligo- ou poly-carbodiimide est choisi parmi un Stabiliser, en particulier le Stabilizer® 9000, un Stabaxol®, notamment un Stabaxol® P, en particulier le Stabaxol®  
10 P100 ou le Stabaxol® P400, ou un mélange de ceux-ci.

Avantageusement, la composition comprend :

- a. 95,5 à 99,845% en poids d'au moins un polyamide tel que défini ci-dessus ;
- b. 0,005 à 0,5% en poids d'au moins un catalyseur ;
- 15 c. 0,05 à 1% en poids d'au moins un stabilisant thermique au cuivre ;
- d. 0,1 à 3% en poids d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide.

Plus avantageusement, la dite composition comprend ou est constituée :

- a. 85,5 à 98,845% en poids d'au moins un polyamide tel que défini  
20 ci-dessus ;
- b. 0,005 à 0,5% en poids d'au moins un catalyseur ;
- c. 0,05 à 1% en poids d'au moins un stabilisant thermique au cuivre ;
- d. 0,1 à 3% en poids d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide ;
- e. de 1 à 10% en poids d'au moins un additif.

25

Avantageusement, les additifs de ladite composition a., b., c., d., et e. ci-dessus définie sont un mélange d'un colorant sous forme de mélange maître, d'un stabilisant UV, d'un agent nucléant et de stabilisants thermiques.

30 Cette composition peut être sous forme de granulé ou de poudre et est adaptée pour de nombreuses applications.

Avantageusement, la composition comprend ou est constituée de :

- a. 80,5 à 98,845% en poids d'au moins un polyamide tel que défini ci-dessus ;
- b. 0,005 à 0,5% en poids d'au moins un catalyseur ;
- 5 c. 0,05 à 1% en poids d'au moins un stabilisant thermique au cuivre ;
- d. 0,1 à 3% en poids d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide ;
- e. 1 à 15% d'au moins un plastifiant.

Plus avantageusement, la dite composition comprend ou est constituée :

- 10 a. 70,5 à 97,845% en poids d'au moins un polyamide tel que défini ci-dessus ;
- b. 0,005 à 0,5% en poids d'au moins un catalyseur ;
- c. 0,05 à 1% en poids d'au moins un stabilisant thermique au cuivre ;
- d. 0,1 à 3% en poids d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide ;
- 15 e. 1 à 15% d'au moins un plastifiant.
- f. 1 à 10% en poids d'au moins un additif.

Avantageusement, les additifs de ladite composition a., b., c., d., e. et f. ci-dessus définie sont un mélange d'un colorant sous forme de mélange maître, d'un stabilisant UV, d'un agent nucléant et de stabilisants thermiques.

20 Cette composition peut être sous forme de granulé ou de poudre et est plus particulièrement adaptée au moulage de pièces, notamment pour le sport.

Avantageusement, la composition est constituée de :

- 25 a. 55,5 à 98,745% en poids d'au moins un polyamide tel que défini ci-dessus ;
- b. 0,005 à 0,5% en poids d'au moins un catalyseur ;
- c. 0,05 à 1% en poids d'au moins un stabilisant thermique au cuivre ;
- d. 0,1 à 3% en poids d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide ;
- 30 e. 1 à 30% d'au moins une polyoléfine ;
- f. 0,1 à 10% d'au moins un additif.



Avantageusement, les additifs de ladite composition a., b., c., d., e. et f. ci-dessus définie sont un mélange d'un colorant sous forme de mélange maître, d'un stabilisant UV, d'un agent nucléant et de stabilisants thermiques.

- 5           Avantageusement, la composition est constituée de :
- a. 64,5 à 98,745% en poids d'au moins un polyamide tel que défini ci-dessus ;
  - b. 0,005 à 0,5% en poids d'au moins un catalyseur ;
  - c. 0,05 à 1% en poids d'au moins un stabilisant thermique au cuivre ;
  - 10          d. 0,1 à 3% en poids d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide ;
  - e. 1 à 30% d'au moins une polyoléfine ;
  - f. 0,1 à 1% d'au moins un additif.

Ces deux dernières compositions peuvent être sous forme de granulé ou de poudre et sont plus particulièrement adaptées à l'extrusion de gaz pipe.

- 15           Avantageusement, la composition est constituée de :
- a. 40,50 à 97,745% en poids d'au moins un polyamide tel que défini dans la revendication 12 à 14 ;
  - b. 0,005 à 0,5% en poids d'au moins un catalyseur ;
  - 20          c. 0,05 à 1% en poids d'au moins un stabilisant thermique au cuivre ;
  - d. 0,1 à 3% en poids d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide ;
  - e. 1 à 15% d'au moins plastifiant ;
  - f. 1 à 30% d'au moins une polyoléfine ;
  - g. 0,1 à 10% d'au moins un additif.

- 25           Avantageusement, les additifs de ladite composition a., b., c., d., e., f. et g. ci-dessus définie sont un mélange d'un colorant sous forme de mélange maître, d'un stabilisant UV, d'un agent nucléant et de stabilisants thermiques.

- Avantageusement, la composition est constituée de :
- 30          a. 49,50 à 97,745% en poids d'au moins un polyamide tel que défini dans la revendication 12 à 14 ;
  - b. 0,005 à 0,5% en poids d'au moins un catalyseur ;
  - c. 0,05 à 1% en poids d'au moins un stabilisant thermique au cuivre ;

- d. 0,1 à 3% en poids d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide ;
- e. 1 à 15% d'au moins plastifiant ;
- f. 1 à 30% d'au moins une polyoléfine ;
- g. 0,1 à 1% d'au moins un additif.

5 Ces deux dernières compositions peuvent être sous forme de granulé ou de poudre et sont plus particulièrement adaptées à l'extrusion de tuyaux pour l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer ou de tuyau pour une utilisation sous capot moteur ou au moulage de pièce notamment pour le sport.

Avantageusement, le polyamide des compositions de l'invention est  
10 choisi parmi un polyamide aliphatique, un polyamide cycloaliphatique, un polyamide aromatique ou un mélange de ceux-ci.

#### UTILISATION DE LA COMPOSITION

Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'une  
15 composition telle que définie ci-dessus, pour la constitution d'une structure, telle que :

- un tuyau flexible destiné au transport du gaz, à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer,
- un tuyau flexible pour l'automobile, notamment pour le transport de  
20 carburant (essence, diesel, biodiésel ou éthanol), pour la réfrigération, pour l'air conditionné, pour des conduites réalisées notamment en extrusion soufflage pour l'alimentation en air,
- un corps creux, un moulage ou un article de sport.

Selon cet aspect, tout comme ci-dessus, le catalyseur, le stabilisant  
25 thermique au cuivre, l'oligo- ou poly-carbodiimide, le plastifiant, la polyoléfine et l'additif sont tels que définis ci-dessus pour l'utilisation ou la composition, et les différentes combinaisons et variantes relatives aux proportions de ces différents constituants définies ci-dessus s'appliquent donc à l'utilisation de ces compositions pour la constitution de ladite structure.

30 Le tuyau flexible destiné au transport du gaz, à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer, présente une bonne tenue à la thermo-oxydation et une

résistance à l'hydrolyse et notamment une température de service d'au moins 70°C pendant 20 ans.

Avantageusement, les compositions utilisées pour la constitution d'une structure qui est un tuyau flexible destiné à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer peuvent également être utilisées pour la constitution d'une structure qui est un tuyau flexible pour l'automobile, notamment pour le transport de carburant (essence, diesel, biodiésel ou éthanol), pour la réfrigération, pour l'air conditionné ou pour des conduites réalisées notamment en extrusion soufflage pour l'alimentation en air.

### STRUCTURE

Selon un autre aspect, la présente invention concerne un tuyau flexible destiné au transport du gaz ou à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer, ou pour l'automobile, notamment pour le transport de carburant (essence, diesel, biodiésel ou éthanol), pour la réfrigération, pour l'air conditionné, pour l'alimentation en air tel que défini ci-dessus, comprenant au moins une couche d'une composition telle que définie ci-dessus.

Selon cet aspect, tout comme ci-dessus, le catalyseur, le stabilisant thermique au cuivre, l'oligo- ou poly-carbodiimide, le plastifiant, la polyoléfine et l'additif sont tels que définis ci-dessus pour l'utilisation ou la composition, et les différentes combinaisons et variantes relatives aux proportions de ces différents constituants définies ci-dessus s'appliquent donc aux tuyaux en tant que tels.

Avantageusement, le tuyau flexible ci-dessus défini est caractérisé en ce que ladite couche est la couche en contact avec le fluide et la composition est telle que définie ci-dessus pour la constitution d'une structure qui est un tuyau flexible destiné au transport du gaz.

Avantageusement, ledit tuyau destiné au transport du gaz est un tuyau monocouche.

Avantageusement, ledit tuyau flexible destiné au transport du gaz est caractérisé en ce qu'il peut comprendre en outre au moins une autre couche, notamment en thermoplastique.

Ledit tuyau peut comprendre de plus un renfort, en particulier un renfort choisi parmi un renfort métallique, en fibre de verre, en fibre de carbone et en fibre d'aramide. Avantageusement, le tuyau flexible de l'invention ci-dessus défini est caractérisé en ce que la dite couche est la couche interne d'un  
5 tuyau flexible destiné à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer, la composition étant telle que définie ci-dessus, pour la constitution d'une structure qui est un tuyau flexible destiné à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer.

La structure de tuyaux destinés à l'exploitation des gisements de  
10 pétrole sous la mer est notamment décrite dans la demande internationale WO 2013/128097 et correspond en particulier au tuyau comprenant les couches 2 à 8 de la figure 1 de ladite demande internationale WO 2013/128097.

Ladite couche interne correspond dans ce cas à la couche 3 du tuyau de la demande internationale WO 2013/128097, c'est-à-dire la gaine de  
15 pression ou gaine d'étanchéité.

Avantageusement, le tuyau flexible ci-dessus défini est caractérisé en ce que la dite couche est la couche externe d'un tuyau flexible destiné à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer, la composition étant telle que définie ci-dessus, pour la constitution d'une structure qui est un tuyau  
20 flexible destiné à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer.

Ladite couche externe correspond dans ce cas à la couche (8) du tuyau de la demande internationale WO 2013/128097.

Avantageusement, le tuyau flexible de l'invention destiné à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer comprend une couche interne (3) ci-  
25 dessus définie et une couche externe (8) ci-dessus définie, lesdites couches internes et externes étant constituées de la même composition de l'invention ou chacune d'une composition différente de l'invention.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si l'une des couches (3) ou (8) était constituée d'un thermoplastique différent de celui de l'invention telles que  
30 décrites dans WO 2013/128097, notamment un autre polyamide.

Avantageusement, le tuyau flexible de l'invention destiné à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer est constitué des couches 2/3/4/6/7/8

décrites dans WO 2013/128097, les couches 3 et 8 étant telles que définies ci-dessus, et la couche 2 correspondant à la carcasse interne en contact avec le pétrole, la couche 4 correspondant à une gaine intermédiaire en polyéthylène ou polypropylène, les couches 6 et 7 correspondant à des couches d'armure de traction.

Avantageusement, le tuyau flexible de l'invention destiné à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer est constitué des couches 2/3/4/5/6/7/8 décrites dans WO 2013/128097, les couches 2 à 4 et 6 à 8 étant telles que définies ci-dessus et la couche (5) correspondant à la voute de pression.

Avantageusement, le tuyau flexible de l'invention destiné à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer est constitué des couches 30/40/50/80/90 décrites dans la demande US 2009/0308478.

Ladite couche interne ci-dessus définie constituée de compositions de l'invention peut correspondre à la couche interne 30.

Ladite couche externe ci-dessus définie constituée de compositions de l'invention peut correspondre à la couche externe 90 de la dite demande US 2009/0308478.

Les autres couches sont telles que définies dans la demande US 2009/0308478.

Avantageusement, le tuyau flexible tel que défini ci-dessus pour l'automobile, notamment pour le transport d'essence, pour la réfrigération, pour l'air conditionné, pour des conduites réalisées notamment en extrusion soufflage pour l'alimentation en air, est caractérisé en ce qu'il comprend au moins une couche constituée d'une composition telle que définie pour la constitution d'une structure qui est un tuyau flexible destiné à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer.

Le tuyau pour l'air conditionné est notamment adapté pour le transport de fluide frigorigène et notamment du gaz R-1234yf ou 1234-ze cis ou trans), utilisé notamment dans le domaine de la climatisation automobile ou de la climatisation stationnaire.

La description va maintenant être illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sont cependant pas limitatifs de l'invention.

### Description des figures

- 5 La **figure 1** présente la rhéologie oscillatoire à 270°C (fréquence : 10 rad/s, 5% de déformation, cisaillement  $10s^{-1}$ ) de 0 à 30 minutes.

Le graphe présente en abscisse le temps d'analyse en secondes et en ordonnées la viscosité en Pa.s.

A 1800 seconde, de haut en bas :

- 10 PA 11 catalysé (600 ppm  $H_3PO_4$ ).  
 PA 11 catalysé (600 ppm  $H_3PO_4$ ) + 1% stabiliser 9000.  
 PA 11 catalysé (600 ppm  $H_3PO_4$ ) + 1% stabiliser 9000 + 0,25% iodine 201 :  
 courbe de l'invention, la seule ayant une viscosité comprise entre 13000 et 23000 Pa.s.
- 15 PA 12 non catalysé + 1% stabiliser 9000 + 0,25% iodine 201.  
 PA 11 non catalysé + 1% stabiliser 9000.  
 PA 11 catalysé (600 ppm  $H_3PO_4$ ) + 0,25% iodine 201.  
 PA 11 non catalysé.

### 20 Exemples

#### Produits utilisés

- Les polyamides utilisés sont le PA11 (BESNO commercialisé par la société Arkema), PA12 (AESNO commercialisé par la société Arkema), PA10.10 (commercialisé par la société Arkema : Hiprolon 200) et PA10.12  
 25 (commercialisé par la société Arkema : Hiprolon 400)

Le stabilisant thermique à base de cuivre est du PolyAdd P201 de la société Polyad Services (iodine 201).

- Le carbodiimide utilisé est le Stabiliser<sup>®</sup> 9000 (Poly-(1,3,5-triisopropylphenylene- 2,4-carbodiimide) commercialisé par la société Raschig  
 30 ou le TCC commercialisé par la société Teijin.

Le catalyseur utilisé est  $H_3PO_3$  ou  $H_3PO_4$ .

ANOX<sup>®</sup> NDB TL89 : stabilisant organique type phénol phosphite commercialisé par la société Chemtura.

BBSA : n-butyl benzène sulfonamide commercialisé par la société PROVIRON

EPR 1801 : polyoléfine (copolymère d'éthylène fonctionnalisé anhydride maléique) commercialisé par la société Exxon.

Fusabond<sup>®</sup> 493 : polyoléfine (copolymère d'éthylène fonctionnalisé anhydride) commercialisé par la société DuPont.

**Exemple 1 : détermination de la viscosité à l'état fondu de polyamides de l'inventions avec ou sans catalyseur en présence ou non d'un stabilisant au cuivre et/ou d'un carbodiimide**

Les essais (mélange de PA avec ou sans catalyseur auxquels sont ajoutés ou non un stabilisant au cuivre et/ou un carbodiimide) sont réalisés sur micro-compoundeuse Xplore MC15 équipée des vis 111 et 123 (vis profil 2).

Le profil de température plat à 270°C est programmé.

Les divers mélanges sont réalisés avec une vitesse de vis de 100 rpm et un temps de recirculation de 25 minutes, auxquelles il faut ajouter le temps d'alimentation machine soit entre 1'30 et 2'.

Les essais sont réalisés sous balayage d'azote (0,5bars).

On mesure la force normale en N. Elle représente l'évolution de la viscosité à l'état fondu.

La viscosité à T0 et son évolution à T + 30 minutes sont déterminées par rhéologie oscillatoire en plan plan.

Plan plan : 30 mn à 270°C 10 rad/sec 5% de déformation selon les conditions opératoires suivantes

Appareil : PHYSICA MCR301

Géométrie : plans parallèles de 25mm de diamètre

Températures : 270°C

Fréquence : 10rad.s<sup>-1</sup>

Durée : 30 minutes

Atmosphère : Balayage d'azote.

Cisaillement de 10 s<sup>-1</sup>

**Exemple 1.1 : PA 11, PA 12 et PA 10.10 sans catalyseur : avec ou sans stabilisant thermique à base de cuivre et/ou carbodiimide**

Les pourcentages sont indiqués en poids.

La viscosité à l'état fondu est déterminée à T0 et après 30 minutes.

- 5 La viscosité inhérente est déterminée dans le m-crésol selon la norme ISO 307-2007.

La méthode est bien connue de l'homme du métier. On suit la norme ISO 307-2007 mais en changeant le solvant (utilisation du m-crésol à la place de l'acide sulfurique et la température étant de 20°C).

10

	<b>PA11</b>	<b>PA11</b>	<b>PA11</b>
<b>Viscosité inhérente</b>	1,45	1,45	1,45
<b>Catalyseur</b>	-	-	-
<b>Stabilisant thermique au Cuivre</b>	-	0,25 % iode 201	0.25% iode 201
<b>Carbodiimide</b>	-	-	1% stabiliser 9000
<b>plan plan 270°C 10rad/sec (viscosité à l'état fondu)</b>	Pa.s	Pa.s	Pa.s
<b>T0</b>	384	Pas de REV	5350
<b>Après 30 mn</b>	807	Pas de REV	5278
<b>Remarque</b>	Trop fluide	Trop fluide	Trop fluide

« Pas de REV » signifie qu'il n'y a pas de remontée en viscosité.

- 15 Un PA11, sans catalyseur, de viscosité inhérente relativement élevée (1,45, grade extrusion) n'est pas assez visqueux que ce soit avec stabilisant au cuivre seul ou stabilisant au cuivre et carbodiimide.

L'ajout de 0.25% de iode 201 n'augmente pas la viscosité.

L'ajout de carbodiimide procure une élévation de viscosité à l'état fondu qui cependant n'est pas suffisante pour la transformation du produit.



	<b>PA12</b>	<b>PA12</b>
<b>Viscosité inhérente</b>	1,60	1,60
<b>catalyseur</b>	-	-
<b>Stabilisant thermique au cuivre</b>	-	0.25% iode 201
<b>Carbodiimide</b>	-	1% stabiliser 9000
<b>plan plan 270°C 10rad/sec (viscosité à l'état fondu)</b>	Pa.s	Pa.s
<b>T0</b>	7152	9000
<b>Après 30 mn</b>	7800	10000
<b>Remarque</b>	Trop fluide	Trop fluide

Un PA12 (AESNO de la société ARKEMA sans limitateur de chaîne), sans catalyseur, de viscosité inhérente élevée (1,6) n'est pas assez visqueux même avec ajout de stabilisant au cuivre et de carbodiimide.

L'ajout de carbodiimide procure une élévation de viscosité à l'état fondu qui cependant n'est pas suffisante pour la transformation du produit.

	<b>PA10.10</b>	<b>PA10.10</b>	<b>PA10.10</b>
<b>Viscosité inhérente</b>	1,35	1,35	1,35
<b>catalyseur</b>	-	-	-
<b>Stabilisant thermique au cuivre</b>	-	0.25 % iode 201	0.25% iode 201
<b>Carbodiimide</b>	-	-	1% stabiliser 9000
<b>plan plan 270°C 10rad/sec (viscosité à l'état fondu)</b>	Pa.s	Pa.s	Pa.s
<b>T0</b>	1650	Pas de REV	7685
<b>Après 30 mn</b>	2648	Pas de REV	9635
<b>Remarque</b>	Trop fluide	Trop fluide	Trop fluide

Un PA10.10 de viscosité inhérente moyenne (1,35) est trop fluide que ce soit avec stabilisant au cuivre additionné ou non de carbodiimide.

Par conséquent, le problème de la viscosité inhérente à l'état fondu ne peut être résolu en augmentant la viscosité inhérente de départ.

**Exemple 1.2 : PA 11, PA 10.10 et PA 10.12 avec catalyseur : avec ou sans stabilisant thermique à base de cuivre et/ou carbodiimide**

Les pourcentages sont indiqués en poids.

	<b>PA11</b>	<b>PA11 catalysé</b>	<b>PA11 catalysé</b>
<b>Viscosité inhérente</b>	1,45	1,45	1,45
<b>catalyseur</b>	600 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	600 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	600 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>Stabilisant thermique au cuivre</b>	-	0.25 % iodine 201	0.25% iodine 201
<b>Carbodiimide</b>	-	-	1% stabiliser 9000
<b>plan plan 270°C 10rad/sec (viscosité à l'état fondu)</b>	Pa.s	Pa.s	Pa.s
<b>T0</b>	13500	1550	<b>19000</b>
<b>Après 30 mn Remarques</b>	30000	7300	<b>23000</b>
	Trop évolutif	Trop fluide	<b>Invention</b>
	21000 soit + 55%		<b>5%</b>
<b>Evolution après 400 sec Evolution après 30 mn</b>	148%		<b>22%</b>

5

Un PA11 de viscosité inhérente relativement élevée (1,45 ; grade extrusion) est suffisamment visqueux à l'état fondu à T0 (soit une viscosité à l'état fondu supérieure ou égale à environ 13000 Pa.s) mais trop évolutif  
10 puisque la viscosité à l'état fondu est très nettement supérieure à 23000 Pa.s).

L'ajout d'un stabilisant thermique au PA11 catalysé ne permet pas d'améliorer la viscosité, bien au contraire puisque celle-ci chute drastiquement, stoppant même la révolution.

Par contre, l'ajout d'un stabilisant thermique et de carbodiimide, permet  
15 non seulement l'obtention d'une viscosité à l'état fondu supérieure ou égale à environ 13000 Pa.s mais également stable durant au moins 30 minutes.

	<b>PA10.10</b>	<b>PA10.10</b>	<b>PA10.10</b>
<b>Viscosité inhérente</b>	1,45	1,45	1,45
<b>catalyseur</b>	2000 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2000 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2000 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>Stabilisant thermique au cuivre</b>	-	0.2 % iodine 201	0.2% iodine 201
<b>Carbodiimide</b>	-	-	1% stabiliser 9000
<b>plan plan 270°C 10rad/sec (viscosité à l'état fondu)</b>	Pa.s	Pa.s	Pa.s
<b>T0</b>	9369	10200	<b>13357</b>
<b>Après 30 mn</b>	12805	16400	<b>20313</b>
<b>Remarque</b>	Trop fluide	Trop fluide	<b>invention</b>
<b>Evolution après 30 mn</b>			<b>52%</b>

Un PA10.10 de viscosité inhérente de 1,45 comprenant seulement un catalyseur n'est suffisamment visqueux à l'état fondu à T0 (soit une viscosité à l'état fondu inférieure à 13000 Pa.s).

L'ajout d'un stabilisant thermique ne permet pas d'atteindre une viscosité à l'état fondu suffisante.

Par contre, l'ajout d'un stabilisant thermique et de carbodiimide, permet non seulement l'obtention d'une viscosité à l'état fondu supérieure ou égale à environ 13000 Pa.s mais également stable durant au moins 30 minutes.

	<b>PA10.12</b>	<b>PA10.12</b>	<b>PA10.12</b>
<b>Viscosité inhérente</b>	1,4	1,4	1,4
<b>catalyseur</b>	100 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	100 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	100 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>
<b>Stabilisant thermique au cuivre</b>	-	0,2 % iodine 201	0,2% iodine 201
<b>Carbodiimide</b>	-	-	1% stabiliser 9000
<b>plan plan 270°C 10rad/sec (viscosité à l'état fondu)</b>	Pa.s	Pa.s	Pa.s
<b>T0</b>	6156	9000	<b>17653</b>
<b>Après 30 mn</b>	27558	17000	<b>19772</b>
<b>Remarque</b>	Trop fluide et trop evolutif	Trop fluide et trop evolutif	<b>Invention</b>
<b>Evolution après 30 mn</b>	347%	89%	<b>12%</b>

De la même manière, avec un PA10.12 de viscosité inhérente de 1,4 comprenant seulement un catalyseur, la viscosité à l'état fondu à T0 est trop faible (inférieure à 13000 Pa.s).

L'ajout d'un stabilisant thermique ne permet pas d'atteindre une viscosité à l'état fondu suffisante.

Par contre, l'ajout d'un stabilisant thermique et de carbodiimide, permet non seulement l'obtention d'une viscosité à l'état fondu supérieure ou égale à environ 13000 Pa.s mais également stable durant au moins 30 minutes.

## Exemple 2 : influence de la présence de catalyseur et de la proportion d'un stabilisant au cuivre et/ou de carbodiimide sur les propriétés rhéologiques des polyamides de l'invention.

### Exemple 2.1

Les pourcentages sont indiqués en poids.

Le polyamide utilisé pour tous les essais de cet exemple est le PA 11 de viscosité inhérente 1,45 tel que ci-dessus.

Catalyseur (ppm)	Stabilisant thermique au cuivre (Iodine 201) % en poids	Carbodiimide % en poids	Rhéologie	Stabilité viscosité
0	0	0	-	++
0	0	1	-	++
0	0	1,5	+	+
0	0	2	+	+
600	0	0	+	-
600	0	1	-	-
600	0,25	0	-	+
600	0,25	1	++	++

Le complément à 100% est dans chaque cas le pourcentage en poids de PA 11.

« - » signifie que la valeur obtenue est insuffisante pour la transformation

« + » signifie que la valeur est limite pour la transformation

5 « ++ » signifie que la valeur obtenue est bonne pour la transformation

Cet exemple montre que l'aspect le plus important pour la transformation n'est pas la valeur de viscosité inhérente mais la valeur de la viscosité à l'état fondu avec la combinaison catalyseur-stabilisant thermique au cuivre-carbodiimide.

10

**Exemple 2.2 :** Le polyamide utilisé pour tous les essais de cet exemple est le PA 11.

Les pourcentages indiqués sont en poids.

	Viscosité inhérente	Plan plan à t0
PA 11 + 600 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.77	15000
PA11 non catalysé + 1% stabiliser® 9000	1.80	6600
PA11 non catalysé + 1.5 % stabiliser® 9000	2.25	12130
PA 11 + 600 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 1% stabiliser® 9000 + 0.25% iode 201	2.30	20000

15 Il n'y a pas de corrélation entre la viscosité en solution (viscosité inhérente dans le métacrésol) et la viscosité à l'état fondu. Ceci peut s'expliquer par l'indice de polydispersité représentatif des branchements

20 **Exemple 3: Evaluation des compositions de l'invention comprenant de plus des polyoléfines et/ou des plastifiants et/ou des additifs : Tenue thermique à 140°C.**

Les proportions indiquées sont des pourcentages en poids par rapport au poids total de la composition.

Essai sur Bi vis à 280°C - 300 tr/mn sous vide – 600 mm/hg (werner 40 ) à 60

25 kg/h.

La base PA est séchée (<0,1% d'humidité)

	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Inv. 1	Inv. 2
ANOX NDB TL89	1,2					
BBSA	6	6	10	6	6	6
PA 11 + 600 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Viscosité inhérente 1,45	82,8			83,8	82,8	83,3
EPR 1801	10			10	10	10
FUSABOND 493		10	6			
iodine 201		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
PA11 viscosité inhérente 1,45		82,5	82,5			
STABILISER 9000	0	1,3	1,3	0	1	
TCC						0,5

Pression tête (bars).	23	35	33	16,5	40	40
Couple %.	71	68	63	63	86	82

RCG à 260°C 5 mn à 100 sec <sup>-1</sup> : en Pa.s	2819	2209	1936		3830	
plan plan à 10rad/sec : to à 270°C en Pa.s	13000	10300	9800	1200	<b>14000</b>	<b>13000</b>
plan plan à 10 rad/sec : après 30 mn à 270°C en Pa.s	31800	5140	2770	8000	21000	19000

Éprouvettes ISO 527-2 1BA 1/2 vie à 140°C	720h			>2000h	<b>&gt;2000h</b>	<b>&gt;2000h</b>
--	------	--	--	--------	------------------	------------------

Viscosité inhérente corrigée	1,72	2,22	2,49	1,50	2,31	2,2
------------------------------	------	------	------	------	------	-----

La ½ vie mesurée sur l'allongement à la rupture passe de 30 jours pour la composition comparative 1 (PA 11 + 600 ppm de catalyseur), qui ne comprend

pas de stabilisant thermique et de carbodiimide, à 90 jours pour une composition de l'invention comprenant à la fois un catalyseur (même proportion que le comparatif 1), un stabilisant au cuivre et un carbodiimide.

La composition selon l'invention est plus visqueuse que le comparatif 4, la  
 5 seule différence étant la présence de carbodiimide dans la formulation selon l'invention (à  $t_0$  et  $t = 30\text{min}$ ).

Par ailleurs, le comparatif 1 présente une viscosité à l'état fondu qui à priori semble bonne ( $t_0 = 13000$ ) mais qui évolue beaucoup trop jusqu'à  $t=30\text{ min}$  ne rendant ainsi difficile sa transformation contrairement à la composition selon  
 10 l'invention.

D'autre part, les comparatifs 2 et 3 qui ne comprennent pas de catalyseur mais comprennent un carbodiimide en proportion supérieure à celle de la composition de l'invention (1,3% au lieu de 1%) possèdent non seulement des viscosités à l'état fondu à  $t=0$  qui n'atteignent pas la valeur de 13000 Pa.s  
 15 requise mais encore sont totalement dépourvues de stabilité puisque la viscosité à  $t=30\text{ min}$  diminue fortement.

**Exemple 4 : Tenue à l'hydrolyse d'une formulation de l'invention (exemple 3) comparée à celle d'un BESNOP40TL**

	<b>BESNOP40TL</b>	<b>Exemple 3 de l'invention</b>
<b>Stabilité thermique à 140°C</b> <b>½ vie</b>	700h	<b>2000h</b>
<b>Tenue à l'hydrolyse</b> <b>140°C eau Volvic pH4</b> <b>Temps pour avoir 50% absolu d'allongement à la rupture</b>	280h	<b>950h</b>
<b>Viscosité plan plan à 270°C 10 rad/sec, 5% déformation</b> <b>T0</b> <b>T = 30 min</b>	9000 32000	<b>14000</b> <b>21000</b>

Le produit BESNOP40TL est une référence Offshore Arkema PA11 + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + plastifiant + stabilisant thermique.

Ce tableau montre que les composés de l'invention présentent une stabilité à l'hydrolyse et une viscosité à l'état fondu améliorée quel que soit le temps (t=0 ou t = 30 min).

**Exemple 5 : Comparaison des propriétés des compositions selon l'invention avec les compositions comparatives**

PA	Cat. (ppm)	Carb. % en poids	Stab. % en poids	Haute viscosité	Viscosité stable	Hyd.	Ox.
PA11	0	0	0	-	++	-	-
PA11	0	1	0	+	++	+	-
PA11	0	0	0,2	-	++	+	++
PA11	0	1	0,2	+	++	++	++
PA11	600	0	0	++	-	-	-
PA11	600	0	0,2	-	++	+	++
PA11	600	1	0	-	-	+	-
<b>PA11</b>	<b>600</b>	<b>1</b>	<b>0,2</b>	<b>++</b>	<b>++</b>	<b>++</b>	<b>++</b>

PA 11 : viscosité inhérente 1,45.

10 Cat. : catalyseur H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Carb. polycarbodiimide STABILISER 9000.

Stab. : Stabilisant thermique au cuivre (Iodine 201).

Hyd. : Résistance à l'hydrolyse.

Ox.: Résistance à l'oxydation.

15 - signifie que la valeur obtenue est insuffisante pour la propriété recherchée vis-à-vis des performances d'usage.

+ : signifie que la valeur obtenue est limite pour la propriété recherchée vis-à-vis des performances d'usage.

20 ++ : signifie que la valeur obtenue est bonne pour la propriété recherchée vis-à-vis des performances d'usage.



40

Seule la composition comprenant à la fois un catalyseur, un polycarbodiimide et un stabilisant thermique permet d'obtenir une valeur bonne sur les six propriétés recherchées vis-à-vis des performances d'usage.

5

**REVENDICATIONS**

- 5 1. Utilisation d'au moins un catalyseur, d'au moins un stabilisant thermique au cuivre et d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide avec une matrice comprenant au moins un polyamide, pour constituer une composition présentant une bonne viscosité à l'état fondu et stable à la transformation, en particulier à l'extrusion.
- 10 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite viscosité à l'état fondu de la dite composition est sensiblement constante entre 1 minute et au moins 5 minutes, en particulier entre 1 minute et 5 minutes.
- 15 3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite composition présente de plus une tenue à la thermo-oxydation.
- 20 4. Utilisation selon l'une des revendication 1 à 3, caractérisée en ce que ladite composition présente une viscosité à l'état fondu d'environ 13000 à environ 23000 Pa.s, telle que déterminée par rhéologie oscillatoire à 270°C, à 10 rad/sec sous balayage d'azote avec 5% de déformation et un cisaillement de 10 sec<sup>-1</sup> entre deux plans parallèles de 25 mm de diamètre.
- 25 5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que ladite viscosité à l'état fondu est comprise d'environ 13000 à environ 23000 Pa.s durant au moins 30 minutes, telle que déterminée par rhéologie oscillatoire à 270°C, à 10 rad/sec sous balayage d'azote avec 5% de déformation et un cisaillement de 10 sec<sup>-1</sup> entre deux plans parallèles de
- 30 25 mm de diamètre.

- 5 6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la proportion en poids de catalyseur est comprise d'environ 50 ppm à environ 5000 ppm, en particulier d'environ 100 à environ 3000 ppm par rapport au poids total de la composition.
- 10 7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le catalyseur est choisi parmi l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), l'acide phosphoreux ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), l'acide hypophosphoreux ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ), ou un mélange de ceux-ci.
- 15 8. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la proportion en poids de stabilisant thermique au cuivre est comprise d'environ 0,05% à environ 1%, en particulier d'environ 0,05% à environ 0,3% par rapport au poids total de la composition.
- 20 9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que le stabilisant thermique au cuivre est un mélange d'iodure de potassium et d'iodure de cuivre.
- 25 10. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la proportion en poids d'oligo- ou poly-carbodiimide est comprise d'environ 0,1 à environ 3%, en particulier de 0,5 à 2%, notamment environ égale à 1% par rapport au poids total de la composition.
- 30 11. Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'oligo- ou poly-carbodiimide est choisi parmi un Stabiliser, en particulier le Stabilizer® 9000, un Stabaxol®, notamment un Stabaxol® P, en particulier le Stabaxol® P100 ou le Stabaxol® P400, ou un mélange de ceux-ci.
12. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est un polyamide choisi parmi un polyamide

aliphatique, un polyamide cycloaliphatique, un polyamide aromatique ou un mélange de ceux-ci.

- 5 13. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que le polyamide présente une Tf comprise de 160°C à 290°C déterminée selon la norme ISO 11357-3 (2013).
- 10 14. Utilisation selon la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce que le polyamide est choisi parmi le polyamide est choisi parmi : le PA11, le PA12, le 11/10.T, le PA 10.10, le PA 10.12 et les copolyamides 11/12 ayant soit plus de 90 % de motifs 11 soit plus de 90 % de motifs 12.
- 15 15. Composition visqueuse et stable à la transformation telle que définie dans la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend par rapport au poids total de la composition:
- a. 20,5 à 99,845% en poids d'au moins un polyamide tel que défini dans l'une des revendications 12 à 14 ;
  - b. 0,005 à 0,5% en poids d'au moins un catalyseur ;
  - c. 0,05 à 1% en poids d'au moins un stabilisant thermique au cuivre ;
  - 20 d. 0,1 à 3% en poids d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide ;
  - e. 0 à 15% d'au moins un plastifiant ;
  - f. 0 à 30% d'au moins une polyoléfine ;
  - g. 0 à 30% d'au moins un additif.
- 25 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle est constituée de:
- a. 64,5 à 98,745% en poids d'au moins un polyamide tel que défini dans l'une des revendications 12 à 14;
  - b. 0,005 à 0,5% en poids d'au moins un catalyseur ;
  - 30 c. 0,05 à 1% en poids d'au moins un stabilisant thermique au cuivre ;
  - d. 0,1 à 3% en poids d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide ;
  - e. 1 à 30% d'au moins une polyoléfine ;

f. 0,1 à 1% d'au moins un additif

17. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle est constituée de:

- 5           a. 49,50 à 97,745% en poids d'au moins un polyamide tel que défini dans l'une des revendications 12 à 14 ;
- b. 0,005 à 0,5% en poids d'au moins un catalyseur ;
- c. 0,05 à 1% en poids d'au moins un stabilisant thermique au cuivre ;
- d. 0,1 à 3% en poids d'au moins un oligo- ou poly-carbodiimide ;
- 10           e. 1 à 15% d'au moins plastifiant ;
- f. 1 à 30% d'au moins une polyoléfine ;
- g. 0,1 à 1% d'au moins un additif ;

18. Composition selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisée en ce

15           que le polyamide est choisi parmi un polyamide aliphatique, un polyamide cycloaliphatique, un polyamide aromatique ou un mélange de ceux-ci.

19. Composition selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisée en ce

20           que le polyamide présente une Tf comprise de 160°C à 290°C déterminée selon la norme ISO 11357-3 (2013).

20. Composition selon l'une des revendications 15 à 19, caractérisée en ce

             que le polyamide est choisi parmi : le PA11, le PA12, le 11/10.T, le PA

25           10.10, le PA 10.12 et les copolyamides 11/12 ayant soit plus de 90 % de motifs 11 soit plus de 90 % de motifs 12.

21. Composition selon l'une des revendications 15 à 20, caractérisée en ce

             que le catalyseur est choisi parmi l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), l'acide

30           phosphoreux ( $H_3PO_3$ ), l'acide hypophosphoreux ( $H_3PO_2$ ), ou un mélange de ceux-ci.

22. Composition selon l'une des revendications 15 à 21, caractérisée en ce que le stabilisant thermique au cuivre est un mélange d'iodure de potassium et d'iodure de cuivre.
- 5 23. Composition selon l'une des revendications 15 à 22, caractérisée en ce que l'oligo- ou poly-carbodiimide est choisi parmi un Stabiliser, en particulier le Stabilizer® 9000, un Stabaxol®, notamment un Stabaxol® P, en particulier le Stabaxol® P100 ou le Stabaxol® P400, ou un mélange de ceux-ci.
- 10 24. Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une des revendications 15 à 23, pour la constitution d'une structure, telle que :  
un tuyau flexible destiné au transport du gaz ou à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer,  
15 un tuyau flexible pour l'automobile, notamment pour le transport de carburant (essence, diesel, biodiésel ou éthanol), pour la réfrigération, pour l'air conditionné, ou pour des conduites réalisées notamment en extrusion soufflage pour l'alimentation en air,  
un corps creux, un moulage ou un article de sport.
- 20 25. Utilisation selon la revendication 24, caractérisée en ce que le un tuyau flexible destiné au transport du gaz ou à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer, présente une bonne tenue à la thermo-oxydation et une résistance à l'hydrolyse.
- 25 26. Utilisation selon la revendication 24 ou 25, caractérisée en ce que le tuyau présente une température de service d'au moins 70°C pendant 20 ans.
- 30 27. Utilisation selon l'une des revendications 24 à 26, caractérisée en ce que la composition est telle que définie dans l'une des revendications 16 et 18 à 23 et la structure est un tuyau est destiné au transport du gaz.

28. Utilisation selon l'une des revendications 24 à 27, caractérisée en ce que la composition est telle que définie dans l'une des revendications 17 à 23 et la structure est un tuyau flexible destiné à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer.
29. Utilisation selon l'une des revendications 24 à 27, caractérisée en ce que la composition est telle que définie dans l'une des revendications 17 à 23 et la structure est un tuyau flexible pour l'automobile, notamment pour le transport de carburant (essence, diesel, biodiésel ou éthanol), pour la réfrigération, pour l'air conditionné, ou pour des conduites réalisées notamment en extrusion soufflage pour l'alimentation en air.
30. Tuyau flexible destiné au transport du gaz ou à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer, ou pour l'automobile, notamment pour le transport de carburant (essence, diesel, biodiésel ou éthanol), pour la réfrigération, pour l'air conditionné, pour l'alimentation en air, tel que défini dans la revendication 24, comprenant au moins une couche d'une composition telle que définie dans l'une des revendications 15 à 23.
31. Tuyau flexible selon la revendication 30, caractérisé en ce que ladite couche est la couche en contact avec le fluide et la composition est telle que définie dans l'une des revendications 16 et 18 à 23, destiné au transport du gaz.
32. Tuyau flexible selon la revendication 31, caractérisé en ce qu'il peut comprendre en outre au moins une seconde couche, notamment en thermoplastique.
33. Tuyau flexible selon la revendication 30, caractérisé en ce que la dite couche est la couche interne d'un tuyau flexible destiné à l'exploitation

des gisements de pétrole sous la mer et la composition est telle que définie dans l'une des revendications 17 à 23.

5 34. Tuyau selon la revendication 30, caractérisé en ce que la dite couche est la couche externe d'un tuyau flexible destiné à l'exploitation des gisements de pétrole sous la mer et la composition est telle que définie dans l'une des revendications 17 à 23.

10 35. Tuyau selon la revendication 30, caractérisé en ce qu'il comprend une couche interne et une couche externe constituées d'une composition telle que définie dans l'une des revendications 17 à 23, lesdites couches internes et externes étant constituées de la même composition de l'invention ou chacune d'une composition différente de l'invention.



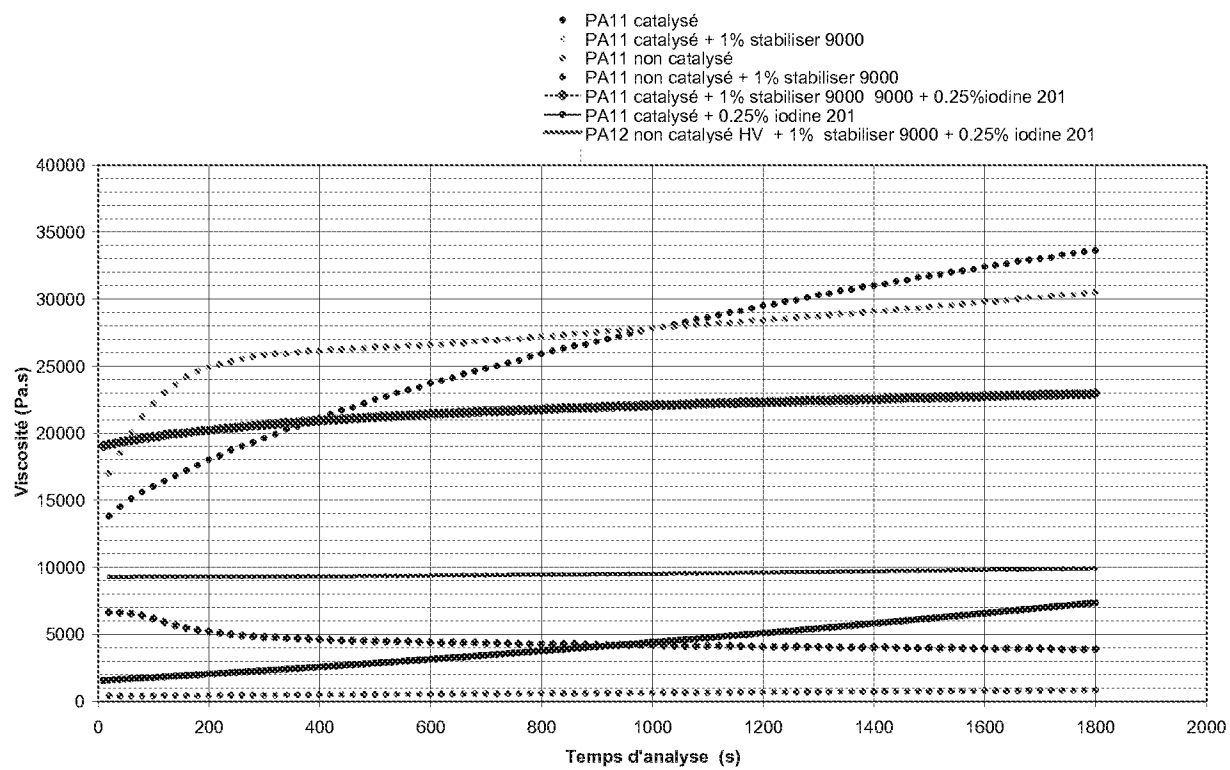


Figure 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2015/052987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C08K5/29 C08L79/08	B32B1/08 F16L11/04
	C08K3/16	C08K3/32
		C08L77/00
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K B32B C08L F16L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/314471 A1 (BULMER GRAEME [GB]) 25 December 2008 (2008-12-25) paragraphs [0001], [0002], [0069], [0070], [0057]; claims 1,15,16; figure 1; tables 1-3 -----	1-28, 30-35
X	US 2006/074158 A1 (BLONDEL PHILIPPE [FR] ET AL) 6 April 2006 (2006-04-06) paragraph [0084]; examples 2-4 -----	1-24,26, 29,30,35
Y		1-24,26, 29,30,35
Y	US 5 360 888 A (ULLRICH VOLKER [DE]) 1 November 1994 (1994-11-01) page 1, lines 4-7; tables -----	1-24,26, 29,30,35
A	WO 2008/122743 A2 (ARKEMA FRANCE [FR]; HOCHSTETTER GILLES [FR]; FINE THOMAS [FR]; DANG PA) 16 October 2008 (2008-10-16) -----	1-35
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  26 January 2016		Date of mailing of the international search report  04/02/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Lohner, Pierre

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/052987

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008314471 A1	25-12-2008	BR PI0600825 A CA 2601931 A1 EP 1858703 A1 US 2008314471 A1 WO 2006097678 A1	07-11-2006 21-09-2006 28-11-2007 25-12-2008 21-09-2006
US 2006074158 A1	06-04-2006	US 2006074158 A1 US 2011031155 A1	06-04-2006 10-02-2011
US 5360888 A	01-11-1994	DE 4214193 A1 EP 0567884 A1 JP H0616933 A US 5360888 A	04-11-1993 03-11-1993 25-01-1994 01-11-1994
WO 2008122743 A2	16-10-2008	AU 2008235340 A1 BR PI0807964 A2 CN 101626883 A EP 2132030 A2 MY 154503 A RU 2009136991 A US 2010183837 A1 WO 2008122743 A2	16-10-2008 10-06-2014 13-01-2010 16-12-2009 30-06-2015 20-04-2011 22-07-2010 16-10-2008

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/052987

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C08K5/29 B32B1/08 C08K3/16 C08K3/32 C08L77/00 C08L79/08 F16L11/04 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08K B32B C08L F16L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2008/314471 A1 (BULMER GRAEME [GB]) 25 décembre 2008 (2008-12-25) alinéas [0001], [0002], [0069], [0070], [0057]; revendications 1,15,16; figure 1; tableaux 1-3 -----	1-28, 30-35
X	US 2006/074158 A1 (BLONDEL PHILIPPE [FR] ET AL) 6 avril 2006 (2006-04-06) -----	1-24,26, 29,30,35
Y	alinéa [0084]; exemples 2-4 -----	1-24,26, 29,30,35
Y	US 5 360 888 A (ULLRICH VOLKER [DE]) 1 novembre 1994 (1994-11-01) page 1, lignes 4-7; tableaux -----	1-24,26, 29,30,35
A	WO 2008/122743 A2 (ARKEMA FRANCE [FR]; HOCHSTETTER GILLES [FR]; FINE THOMAS [FR]; DANG PA) 16 octobre 2008 (2008-10-16) -----	1-35
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  26 janvier 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  04/02/2016
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Lohner, Pierre

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/052987

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008314471 A1	25-12-2008	BR PI0600825 A CA 2601931 A1 EP 1858703 A1 US 2008314471 A1 WO 2006097678 A1	07-11-2006 21-09-2006 28-11-2007 25-12-2008 21-09-2006
US 2006074158 A1	06-04-2006	US 2006074158 A1 US 2011031155 A1	06-04-2006 10-02-2011
US 5360888 A	01-11-1994	DE 4214193 A1 EP 0567884 A1 JP H0616933 A US 5360888 A	04-11-1993 03-11-1993 25-01-1994 01-11-1994
WO 2008122743 A2	16-10-2008	AU 2008235340 A1 BR PI0807964 A2 CN 101626883 A EP 2132030 A2 MY 154503 A RU 2009136991 A US 2010183837 A1 WO 2008122743 A2	16-10-2008 10-06-2014 13-01-2010 16-12-2009 30-06-2015 20-04-2011 22-07-2010 16-10-2008