

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 02.09.13.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.03.15 Bulletin 15/10.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : BONNET ANTHONY, MATHIEU
CYRILLE, RAMFEL BARBARA et REYNA-VALENCIA
ALEJANDRA.

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑤④ PROCÉDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION DE POLYMERES FLUORES RETICULES.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de fabrication d'une
composition, comprenant:

- le mélange d'un polyfluorure de vinylidène avec un co-
polymère de fluorure de vinylidène et d'un comonomère et
avec un agent de réticulation;

- la réticulation du mélange obtenu;
ainsi que la composition obtenue par ce procédé et l'uti-
lisation de celle-ci pour la fabrication de divers articles, tels
des tuyaux.



5 **PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COMPOSITION DE POLYMERES**
 FLUORES RETICULES

10 **DOMAINE DE L'INVENTION**

La présente invention concerne un procédé de préparation d'une composition de polymères fluorés réticulés, ainsi que la composition ainsi obtenue, et l'utilisation de celle-ci pour la fabrication de divers objets notamment les gaines polymériques des tuyaux flexibles utilisés le transport
15 de fluides des exploitations pétrolières (sous-marine, ou « off-shore », et terrestre, ou « onshore ») ou gazières.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Le polyfluorure de vinylidène (PVDF) est un polymère thermoplastique
20 largement utilisé, par exemple dans l'industrie chimique et dans l'extraction pétrolière, du fait de ses hautes qualités et performances en termes de résistance chimique, de propriétés mécaniques, et de température maximale d'utilisation. Cependant, dans des conditions extrêmes d'utilisation, il peut présenter un manque de souplesse et/ou une température de fragilisation
25 trop élevée.

Il est connu de modifier la chaîne PVDF constituée de motifs fluorure de vinylidène (VDF ou VF₂) par une oléfine copolymérisable avec celui-ci qui confère au copolymère résultant des propriétés améliorées de souplesse et/ou de propriétés mécaniques à froid. De nombreux comonomères ont été
30 proposés à ce jour, notamment l'hexafluoropropène (HFP).

Il est également connu de combiner plusieurs polymères fluorés entre eux afin d'obtenir une composition présentant des propriétés optimisées.

Il est encore connu de réticuler des PVDF ou dérivés par irradiation.

Par exemple, le document US 3,580,829 décrit une composition comprenant du PVDF et un monomère polyfonctionnel compatible, traitée par irradiation pour provoquer une réticulation du PVDF.

5 Le document WO 99/25747 décrit des compositions contenant du PVDF ou des copolymères à base de VDF, mélangés avec un composé porteur de groupements fonctionnels maléimides et/ou nadimides. La réticulation est obtenue par chauffage de la composition.

10 Le document US 6,156,847 décrit une composition comprenant un copolymère de VDF et de chlorotrifluoroéthylène (CTFE) et un agent de réticulation, ainsi que la réticulation de cette composition.

15 Le document US 2001/0023776 décrit l'utilisation d'un copolymère obtenu par polymérisation d'un premier monomère comprenant au moins 95 % de VDF puis par ajout au milieu réactionnel d'un deuxième monomère comprenant du VDF et un comonomère. Ce copolymère est utilisé pour fournir une isolation de fils. Il peut être réticulé par irradiation, et à cet effet être associé à un agent de réticulation tel que l'isocyanurate de triallyle ou le cyanurate de triallyle.

20 Le document EP 1433813 décrit une composition de PVDF hétérogène (contenant par exemple des monomères HFP) et de bisimide aromatique, et la réticulation de celle-ci par irradiation.

Le document EP 1484346 décrit un procédé de greffage d'un monomère insaturé sur un polymère fluoré du type PVDF, par mélange à l'état fondu des deux composants, mise en forme et irradiation.

25 Il existe encore un besoin de fournir des compositions de polymères thermoplastiques fluorés présentant une tenue au fluage améliorée, et notamment à une température supérieure à la température de fusion du PVDF, associée à une bonne tenue à la fatigue à basse température.

30 Il existe également encore un besoin de fournir des compositions de polymères thermoplastiques fluorés présentant des propriétés améliorées pour la fabrication des ombilicaux et tubes flexibles utilisés notamment en off-shore.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne en premier lieu un procédé de fabrication d'une composition, comprenant :

- 5 – le mélange d'un polyfluorure de vinylidène avec un copolymère de fluorure de vinylidène et d'un comonomère et avec un agent de réticulation ;
- la réticulation du mélange obtenu.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend l'extrusion du mélange avant sa réticulation ; ou la co-extrusion du mélange avec au moins
10 une composition secondaire avant la réticulation, la composition secondaire étant de préférence co-extrudée en position interne par rapport audit mélange.

Selon un mode de réalisation, la réticulation est obtenue par irradiation du mélange.

15 Selon un mode de réalisation, le polyfluorure de vinylidène présente une viscosité de 2000 à 3000 Pa.s sous 100 s^{-1} à une température de 230°C ; et/ou le copolymère présente une viscosité de 3500 à 4500 Pa.s sous 100 s^{-1} à une température de 230°C .

Selon un mode de réalisation, la composition comprend en outre un
20 plastifiant, de préférence dans une proportion massique de 0,5 à 7 %, plus préférentiellement de 1 à 5 %, et encore plus préférentiellement de 2 à 4 %, avantageusement de 1,5 à 2,5%, le plastifiant étant de préférence est choisi parmi le sébaçate de dibutyle, le phtalate de dioctyle, le N-n-butylsulfonamide, les polyesters polymériques et les combinaisons de ceux-
25 ci, et étant plus préférentiellement le sébaçate de dibutyle.

Selon un mode de réalisation :

- la proportion massique du polyfluorure de vinylidène dans le mélange est de 65 à 85 %, de préférence de 70 à 80 % ; et/ou
- la proportion massique du copolymère dans le mélange est de 10
30 à 30 %, de préférence de 15 à 25 % ; et/ou
- la proportion massique d'agent réticulant est de 0,1 à 10 %, de préférence de 2 à 6 %.

Selon un mode de réalisation, le comonomère présent dans le copolymère est choisi parmi l'hexafluoropropylène, le chlorotrifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, le trifluoroéthylène, le chlorofluoroéthylène et les combinaisons de ceux-ci, et de préférence est l'hexafluoropropène.

5 Selon un mode de réalisation, le comonomère est présent dans le copolymère dans une proportion massique de 20 à 40 %, de préférence de 20 à 30 %, plus préférentiellement de 20 à 25 %, avantageusement de 20 à 24%.

 Selon un mode de réalisation, l'agent réticulant est choisi parmi les
10 bisimides, le cyanurate de triallyle et l'isocyanurate de triallyle.

L'invention concerne également une composition susceptible d'être obtenue par le procédé décrit ci-dessus.

 L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un objet comprenant la fabrication d'une composition selon le procédé décrit ci-
15 dessus et la mise en forme de la composition.

Selon un mode de réalisation, l'objet est un tuyau de transport de produits à l'état gazeux ou liquide ou une partie d'un tel tuyau, tel qu'une couche de ce tuyau.

 Selon un mode de réalisation, le tuyau est un tuyau pour le transport
20 de produits de synthèse, notamment pour le transport d'hydrogène, d'oxygène, de vapeur d'eau, de monoxyde de carbone, d'ammoniac, de fluorure d'hydrogène, d'acide chlorhydrique, de sulfure d'hydrogène, de tout gaz issu du craquage des hydrocarbures, ou de mélanges de ceux-ci.

 Selon un mode de réalisation, le tuyau est un tuyau pour le transport
25 d'eau, de solvants ou de mélanges de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation, le tuyau est un tuyau souterrain pour station-service ou un tuyau d'alimentation en carburant pour véhicules.

 Selon un mode de réalisation, le tuyau est un ombilical ou tube flexible pour le transport de pétrole brut, de gaz naturel, d'eau et / ou d'autres
30 produits de forage.

Selon un mode de réalisation, le tuyau est un tuyau pour une utilisation off-shore.

Selon un mode de réalisation, l'objet est un câble électrique ou une partie d'un tel câble électrique, telle qu'une couche de ce câble.

L'invention concerne également un objet susceptible d'être obtenu selon le procédé mentionné ci-dessus.

5 La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement un procédé permettant de fabriquer des compositions de polymères thermoplastiques fluorés présentant une tenue au fluage améliorée, et notamment à une température supérieure à la température de fusion du PVDF, associée à une bonne tenue
10 à la fatigue à basse température (fatigue à une température inférieure à 0°C).

Ces compositions présentent des propriétés améliorées pour la fabrication des ombilicaux et tubes flexibles utilisés notamment en off-shore

Cela est accompli grâce à la fourniture d'un mélange de PVDF et de copolymère à base de VDF (notamment de copolymère P(VDF-HFP), et
15 notamment de copolymère P(VDF-HFP) avec un taux relativement élevé de HFP), associé à un agent de réticulation.

Les compositions de polymères thermoplastiques fluorés obtenues selon l'invention présentent une excellente stabilité morphologique, du fait de la réticulation préférentielle du copolymère.

20 L'invention offre une souplesse remarquable dans la production de compositions de polymères fluorés thermoplastiques présentant les propriétés recherchées. En effet, la présence du copolymère permet de conférer la résistance à la fatigue à froid recherchée. A cet égard, il est préférable d'utiliser un copolymère de viscosité relativement élevée. Or
25 l'invention permet de choisir la viscosité du copolymère de manière indépendante de la viscosité du PVDF – cette dernière devant rester suffisamment faible pour pouvoir travailler correctement la composition, et notamment pour pouvoir l'extruder correctement.

Les PVDF hétérogènes qui sont décrits dans les documents
30 EP 1433813 et US 2001/0023776 ne permettent pas d'ajuster la viscosité du PVDF de celle du copolymère de manière indépendante, puisqu'ils sont obtenus par une polymérisation unique.

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

5 Sauf mention contraire, tous les pourcentages indiqués correspondent à des proportions massiques.

La composition selon l'invention est une composition fabriquée à partir d'un polymère PVDF, d'un copolymère à base de VDF et d'un agent réticulant.

10 Le polymère PVDF utilisé dans le cadre de l'invention présente de préférence un indice de fluidité à chaud inférieur ou égal à 15 g / 10 min, avantageusement inférieur ou égal à 10 g / 10 min, et idéalement inférieur ou égal à 5 g / 10 min, selon la norme ISO 1133 (230°C, 12,5 kg), afin de garantir de bonnes propriétés de résistance mécanique.

15 La proportion massique de ce PVDF présent dans le mélange permettant de fabriquer la composition peut être par exemple de 65 à 67 % ; ou de 67 à 69 % ; ou de 69 à 71 % ; ou de 71 à 73 % ; ou de 73 à 75 % ; ou de 75 à 77 % ; ou de 77 à 79 % ; ou de 79 à 81 % ; ou de 81 à 83 % ; ou de 83 à 85 %.

20 Le copolymère utilisé dans le cadre de l'invention est un copolymère de fluorure de vinylidène et d'un comonomère. De préférence il s'agit d'un monomère fluoré.

25 Selon un mode de réalisation le comonomère fluoré est choisi parmi le fluorure de vinyle, le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène (TFE), l'hexafluoropropylène (HFP), les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthylvinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthylvinyl)éther (PEVE), le perfluoro(propylvinyl)éther (PPVE), le perfluoro(1,3-dioxazole); le perfluoro(2,2diméthyl-1,3dioxazole) (PDD), le produit de formule $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X})$ dans laquelle X est SO_2F , CO_2H , CH_2OH ; CH_2OCN ou $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$, le produit de
30 formule $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})$; le produit de formule $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle n est 1,2,3,4 ou 5, le produit de formule $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle R1 est l'hydrogène ou $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ et z vaut 1, 2, 3, ou 4; le produit de formule $\text{R}_3\text{OCF}=\text{CH}_2$ dans laquelle R3 est $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ et z

vaut 1, 2, 3, ou 4 ou encore le perfluorobutyléthylène (PFBE), le fluoroéthylènepropylène (FEP), le 3,3,3-trifluoropropène, le 2 trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène, le 2,3,3,3-tetrafluoropropène ou HFO-1234yf, le E-1,3,3,3-tetrafluoropropène ou HFO-1234zeE, le Z-1,3,3,3-tetrafluoropropène ou HFO-1234zeZ, le 1,1,2,3-tetrafluoropropène ou HFO-1234yc, le 1,1,2,3,3-tetrafluoropropène ou HFO-1234ye, le 1,1,3,3-tetrafluoropropène ou HFO-1234zc et le chlorotetrafluoropropène ou HCFO-1224.

On peut utiliser des combinaisons de plusieurs de ces comonomères. Par exemple, si deux comonomères différents sont utilisés, le copolymère est en réalité un terpolymère (la proportion massique de comonomère mentionnée dans la demande s'entendant alors comme représentant la proportion massique de la somme des comonomères).

De préférence un seul comonomère est présent dans le copolymère.

Par ailleurs, il est également possible d'utiliser un mélange de deux ou plus de deux des copolymères ci-dessus, par exemple un mélange de P(VDF-HFP) et de P(VDF-CTFE). Dans un tel cas, toutes les indications relatives à la proportion de copolymère dans le mélange permettant de fabriquer la composition se lisent comme se référant à la proportion de l'ensemble des copolymères dans le mélange.

Il est toutefois préféré qu'un seul copolymère soit présent.

Selon un mode de réalisation, le comonomère est choisi parmi l'HFP, le CTFE, le CFE, le TFE et le TrFE.

De préférence il s'agit de l'HFP : c'est cet exemple qui est retenu pour la suite de la description, étant entendu que celle-ci vaut de manière analogue lorsque l'HFP est remplacé par un autre comonomère.

Le copolymère P(VDF-HFP) est obtenu par copolymérisation de monomères VDF et de monomères HFP.

Selon des modes de réalisation, la proportion massique en comonomère HFP dans le copolymère est de 20 à 21 % ; ou de 21 à 22 % ; ou de 22 à 23 % ; ou de 23 à 24 % ; ou de 24 à 25 % ; ou de 25 à 26 % ; ou de 26 à 27 % ; ou de 27 à 28 % ; ou de 28 à 29 % ; ou de 29 à 30 % ; ou de 30 à 31 % ; ou de 31 à 32 % ; ou de 32 à 33 % ; ou de 33 à 34 % ; ou de 34

à 35 % ; ou de 35 à 36 % ; ou de 36 à 37 % ; ou de 37 à 38 % ; ou de 38 à 39 % ; ou de 39 à 40 %.

La proportion massique de comonomère fluoré dans le copolymère est de préférence déterminée par résonance magnétique nucléaire. On peut
5 notamment utiliser la méthode de RMN ^{19}F suivante, mise au point pour un copolymère VDF / HFP. Les échantillons de copolymère sont dissous dans un tube pour RMN de 5 mm de diamètre. Les échantillons de copolymère contenant plus de 10 % en poids de HFP sont dissous dans de l'acétone- d_6 à 55°C. Une quantité de copolymère (environ 10 mg) est placée dans un
10 tube et on ajoute du solvant pour remplir 5,5 cm de tube (environ 0,75 mL de solvant). On utilise un bloc chauffant pour porter les échantillons à la température souhaitée. Les échantillons sont chauffés pendant au moins une heure jusqu'à dissolution du solide et disparition du gel. Les tubes sont retournés pour vérifier l'absence de gel.

15 Les spectres sont acquis sur un spectromètre type Bruker DMX ou Varian Mercury 300 opéré à 55°C dans le cas du solvant acétone- d_6 et sont analysés selon la méthode décrite dans « Composition and sequence distribution of vinylidene fluoride copolymer and terpolymer fluoroelastomers. Determination by ^{19}F NMR spectroscopy and correlation with some
20 properties ». M. Pianca et al, *Polymer*, 1987, vol.28, 224-230. L'exactitude des mesures est vérifiée en mesurant les intégrales de CF_3 et de CF et en les comparant pour voir si elles sont bien dans un rapport de 3 sur 1.

De préférence, le copolymère utilisé pour la préparation de la composition selon l'invention est essentiellement dépourvu d'homopolymère.

25 Le copolymère peut notamment être fabriqué selon la méthode décrite dans le brevet EP 1144469 B1.

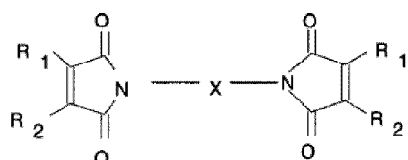
La proportion massique du copolymère ci-dessus (et notamment du P(VDF-HFP)) dans le mélange permettant de fabriquer la composition peut être par exemple de 10 à 12 % ; ou de 12 à 14 % ; ou de 14 à 16 % ; ou de
30 16 à 18 % ; ou de 18 à 20 % ; ou de 20 à 22 % ; ou de 22 à 24 % ; ou de 24 à 26 % ; ou de 26 à 28 % ; ou de 28 à 30 %.

L'agent réticulant peut être un bisimide (aromatique ou non), notamment un bis-maléide ou un bis-nadimide.

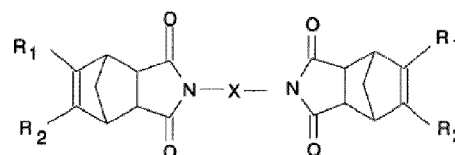
Les bisimides aromatiques peuvent être définis comme les produits de réaction de deux moles d'anhydride d'acide dicarboxylique insaturé avec une diamine aromatique. Avantageusement ce sont les produits de formules (1) et (2) suivantes :

5

(1)



(2)



dans lesquelles R_1 et R_2 signifient indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène ou un reste alkyle en C1-C24 linéaire ou ramifié, un reste cycloalkyle en C5-C12, aryle en C6-C24, hétéroaryle en C4-C24, aralkyle en C7-C24, alkaryle en C7-C24 ;

10

en particulier l'hydrogène ou un reste alkyle en C1-C18 linéaire ou ramifié, un reste cycloalkyle en C5-C8, aryle en C6-C18, hétéroaryle en C4-C18, aralkyle en C7-C18, alkaryle en C7-C18 ;

de préférence l'hydrogène ou un reste alkyle en C1-C12 linéaire ou ramifié, un reste cycloalkyle en C5-C8, aryle en C6-C18, aralkyle en C7-C18 ou alkaryle en C7-C18 ;

15

spécialement l'hydrogène ou un reste alkyle en C1-C12 linéaire ou ramifié, un reste cyclohexyle, phényle, biphényle, aralkyle en C7-C12 ou alkaryle en C7-C12 ;

20

dans lesquelles X signifie un reste arylène en C6-C24, hétéroarylène en C4-C24, aralkylène en C7-C24, ou alkarylène en C7-C24 ;

en particulier un reste arylène en C6-C18, hétéroarylène en C4-C28, aralkylène en C7-C18 ou alkarylène en C7-C18 ;

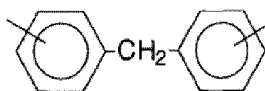
de préférence un reste arylène en C6-C18, hétéroarylène en C4-C12, aralkylène en C7-C18 ou alkarylène en C7-C18 ;

25

spécialement un reste phénylène, biphénylène, aralkylène en C7-C12 ou alkarylène en C7-C12.

Avantageusement X est un résidu issu d'une diamine aromatique et répond à la formule (3) suivante :

(3)



De préférence le bisimide est le bis-maléimide de méthylène dianiline (BMI-MDA) ou le bis-maléimide de N,N'-m-phénylène.

Alternativement, le bisimide peut être non-aromatique, auquel cas X
5 peut désigner un reste alkylène en C1-C24, linéaire ou ramifié, ou un reste cycloalkylène en C5-C12 ; en particulier un reste alkylène en C1-C18, linéaire ou ramifié, ou un reste cycloalkylène en C5-C8 ; de préférence un reste alkylène en C1-C12 linéaire ou ramifié, ou un reste cycloalkylène en C5-C8 ; spécialement un reste alkylène en C1-C8 linéaire ou ramifié.

10 Par exemple, le bisimide peut être le bis-maléimide de N,N'-éthylène.

Les composés bisimides peuvent être fabriqués comme indiqué dans le document EP 1433813 ou le document WO 99/25747.

Alternativement, on peut utiliser d'autres agents de réticulation tels que le cyanurate de triallyle (TAC) et l'isocyanurate de triallyle (TAIC), les
15 allylesters d'acides polycarboxyliques, tels que le diallylphtalate et le pyromellitate de tétraallyle, les multiacrylates tels que l'hexaméthacrylate de dipentaérythritol, le cyanurate de trivinyle, le citate de trivinyle, le pentaérythritol de tétravinyle, le N,N'-éthylène-bisacrylamide. Le cyanurate de triallyle et l'isocyanurate de triallyle sont préférés.

20 Plus généralement, l'agent de réticulation peut être choisi parmi les composés amines ou polyamines aliphatiques, cycloaliphatiques, arylaliphatiques, hétéro-aromatiques ou aromatiques, les composés oléfiniques ou polyoléfiniques notamment les bisdiènes, les bisallyles, les bisallylphénols ou les bisvinylbenzènes, les composés acétyléniques ou
25 polyacétyléniques, les composés époxydes ou polyépoxydes, les composés de type cyanate ou polycyanate.

La proportion massique d'agent réticulant dans le mélange peut être par exemple de 0,1 à 0,5 % ; ou de 0,5 à 1 % ; ou de 1 à 2 % ; ou de 2 à 3 % ; ou de 3 à 4 % ; ou de 4 à 5 % ; ou de 5 à 6 % ; ou de 6 à 7 % ; ou de 8
30 à 8 % ; ou de 8 à 9 % ; ou de 9 à 10 %.

Optionnellement, on peut ajouter un plastifiant dans le mélange permettant de fabriquer la composition selon l'invention.

Les plastifiants au sens de l'invention sont les composés définis dans l'ouvrage *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, édité par Wiley & Sons (1989), p.568-569 et p.588-593. Ils peuvent être monomériques ou polymériques. On peut notamment citer le sébaçate de dibutyle, le phtalate de dioctyle, le N-n-butylsulfonamide, les polyesters polymériques et les combinaisons de ceux-ci. Les polyesters polymériques appropriés sont notamment ceux dérivés des acides adipique, azélaïque ou sébacique et des diols, et les combinaisons de ceux-ci, la masse moléculaire étant de préférence supérieure ou égale à 1500, plus particulièrement supérieure ou égale à 1800, et de préférence inférieure ou égale à 5000, et plus particulièrement inférieure ou égale à 2500. Des plastifiants de masse moléculaire excessive aboutiraient à une composition présentant une résistance à l'impact trop faible.

Le sébaçate de dibutyle constitue un plastifiant particulièrement avantageux.

A titre de plastifiant, on peut également utiliser du PVDF ou un copolymère dérivé du PVDF (par exemple du P(VDF-HFP)) présentant une viscosité inférieure au PVDF et au P(VDF-HFP) décrits ci-dessus, qui représentent les deux constituants principaux du mélange permettant de fabriquer la composition. Ce PVDF ou copolymère plastifiant peut ainsi avoir une viscosité sous 100 s^{-1} et à une température de 230°C qui est inférieure à la viscosité du PVDF majoritaire d'un facteur au moins égal à 5, ou au moins égal à 10, ou au moins égal à 20, ou au moins égal à 30. Par exemple ce PVDF ou copolymère plastifiant peut avoir une viscosité de 50 à 300 Pa.s sous 100 s^{-1} et à une température de 230°C .

La présence du plastifiant facilite la fabrication de la composition selon l'invention ou sa transformation pour fabriquer des produits ou objets divers. Elle améliore également la tenue au choc de la composition selon l'invention.

Le plastifiant peut être présent dans le mélange dans une proportion massique de 0,1 à 5 % ; et notamment : de 0,1 à 1 % ; ou de 1 à 2 % ; ou de 2 à 3 % ; ou de 3 à 4 % ; ou de 4 à 5 %.

Selon un mode de réalisation, le mélange est dépourvu de plastifiant. Il faut noter que l'agent de réticulation peut lui-même avoir un effet plastifiant, ce qui peut limiter ou éviter le recours à un plastifiant en tant que tel.

5 Selon un mode de réalisation, le mélange utilisé dans l'invention consiste en le PVDF, le P(VDF-HFP) et l'agent réticulant.

Selon un mode de réalisation, le mélange utilisé dans l'invention consiste en le PVDF, le P(VDF-HFP), l'agent réticulant et le plastifiant.

10 Selon un mode de réalisation, le mélange utilisé dans l'invention consiste en le PVDF, le P(VDF-HFP), l'agent réticulant, le plastifiant et un ou plusieurs additifs.

Les additifs comprennent par exemple des fibres, un adjuvant de fabrication et/ou un stabilisant.

15 Les fibres peuvent être choisies parmi les fibres polymériques, par exemple les fibres de polyamide, de copolymère bloc polyamide/polyéther (commercialisé sous le nom Pebax®), de polyéthylène haute densité, de polypropylène ou de polyester, par exemple les polyhydroxyalcanoates et les polyesters (commercialisés par DuPont sous la dénomination commerciale Hytrel®, ou encore les fibres de PVDF réticulé. Celles-ci peuvent être obtenues par extrusion de PVDF puis irradiation pour provoquer la

20 réticulation. On peut ajouter un agent de réticulation (tel que décrit dans la présente demande) pour favoriser cette réticulation.

L'utilisation de fibres de PVDF réticulé présente l'avantage d'une bonne compatibilité entre les fibres et la matrice polymère. De la sorte, on obtient une bonne accroche des fibres dans la matrice, on évite une

25 dégradation de la matrice par les fibres, et on réalise un gain de poids par rapport à des fibres de verre par exemple.

D'autres fibres utilisables sont les fibres de carbone, les fibres de verre, notamment de type E, R ou S2, les fibres d'aramide (nom commercial Kevlar®), les fibres de bore, les fibres de silice, les fibres naturelles telles

30 que le lin, le chanvre ou le sisal, les nanotubes de carbone et les nanofibres de carbone.

Pour l'ensemble des fibres ci-dessus, le diamètre moyen est avantageusement de 2 à 100 µm, de préférence de 10 à 20 µm, et la

longueur moyenne est avantageusement de 0,5 à 10 mm, de préférence de 2 à 4 mm. Il s'agit ici de moyennes en nombre, sur l'ensemble des fibres.

Les nanotubes de carbone et nanofibres de carbone présentent un diamètre moyen allant de 0,4 à 100 nm, de préférence de 1 à 50 nm et, mieux, de 2 à 30 nm, voire de 10 à 15 nm, et avantageusement une longueur de 0,1 à 10 μm .

On peut également utiliser des mélanges de deux ou plus de deux types de fibres précédentes.

La proportion de fibres dans la composition peut être par exemple de 0 à 1 % ; ou de 1 à 2 % ; ou de 2 à 3 % ; ou de 3 à 4 % ; ou de 4 à 5 %.

L'adjuvant de fabrication peut être un lubrifiant. On peut notamment mentionner les stéarates, tels que le stéarate de calcium ou de zinc, les cires naturelles et le polytétrafluoroéthylène et ses dérivés. Lorsqu'un adjuvant de fabrication est présent, il est typiquement inclus dans une proportion massique de 0,01 à 0,3 %, de préférence de 0,02 à 0,1 %.

Un stabilisant peut également être inclus, notamment pour capturer les composés émis lors de la réticulation, tels que HF et/ou HCl. On peut utiliser par exemple de l'oxyde de zinc.

Lorsqu'un stabilisant est présent, il est typiquement inclus dans une proportion massique de 0,5 à 3 %.

De préférence, l'ensemble des additifs susmentionnés sont présents dans le mélange dans une proportion massique inférieure ou égale à 10 %, ou à 9 %, ou à 8 %, ou à 7 %, ou à 6 %, ou à 5 %, ou à 4 %, ou à 3 %, ou à 2 %, ou à 1 %.

Des exemples de formulations pour le mélange permettant de fabriquer la composition selon l'invention figurent dans le tableau ci-dessous (la quantité d'agent réticulant et d'additifs n'étant pas spécifiée) :

Formulation N°	Proportion de PVDF	Proportion de P(VDF-HFP)	Proportion de HFP dans le P(VDF-HFP)
1	65 à 69 %	10 à 14 %	20 à 24 %
2	65 à 69 %	10 à 14 %	24 à 28 %
3	65 à 69 %	10 à 14 %	28 à 32 %

Formulation N°	Proportion de PVDF	Proportion de P(VDF-HFP)	Proportion de HFP dans le P(VDF-HFP)
4	65 à 69 %	10 à 14 %	32 à 36 %
5	65 à 69 %	10 à 14 %	36 à 40 %
6	65 à 69 %	14 à 18 %	20 à 24 %
7	65 à 69 %	14 à 18 %	24 à 28 %
8	65 à 69 %	14 à 18 %	28 à 32 %
9	65 à 69 %	14 à 18 %	32 à 36 %
10	65 à 69 %	14 à 18 %	36 à 40 %
11	65 à 69 %	18 à 22 %	20 à 24 %
12	65 à 69 %	18 à 22 %	24 à 28 %
13	65 à 69 %	18 à 22 %	28 à 32 %
14	65 à 69 %	18 à 22 %	32 à 36 %
15	65 à 69 %	18 à 22 %	36 à 40 %
16	65 à 69 %	22 à 26 %	20 à 24 %
17	65 à 69 %	22 à 26 %	24 à 28 %
18	65 à 69 %	22 à 26 %	28 à 32 %
19	65 à 69 %	22 à 26 %	32 à 36 %
20	65 à 69 %	22 à 26 %	36 à 40 %
21	65 à 69 %	26 à 30 %	20 à 24 %
22	65 à 69 %	26 à 30 %	24 à 28 %
23	65 à 69 %	26 à 30 %	28 à 32 %
24	65 à 69 %	26 à 30 %	32 à 36 %
25	65 à 69 %	26 à 30 %	36 à 40 %
26	69 à 73 %	10 à 14 %	20 à 24 %
27	69 à 73 %	10 à 14 %	24 à 28 %
28	69 à 73 %	10 à 14 %	28 à 32 %
29	69 à 73 %	10 à 14 %	32 à 36 %
30	69 à 73 %	10 à 14 %	36 à 40 %
31	69 à 73 %	14 à 18 %	20 à 24 %
32	69 à 73 %	14 à 18 %	24 à 28 %
33	69 à 73 %	14 à 18 %	28 à 32 %

Formulation N°	Proportion de PVDF	Proportion de P(VDF-HFP)	Proportion de HFP dans le P(VDF-HFP)
34	69 à 73 %	14 à 18 %	32 à 36 %
35	69 à 73 %	14 à 18 %	36 à 40 %
36	69 à 73 %	18 à 22 %	20 à 24 %
37	69 à 73 %	18 à 22 %	24 à 28 %
38	69 à 73 %	18 à 22 %	28 à 32 %
39	69 à 73 %	18 à 22 %	32 à 36 %
40	69 à 73 %	18 à 22 %	36 à 40 %
41	69 à 73 %	22 à 26 %	20 à 24 %
42	69 à 73 %	22 à 26 %	24 à 28 %
43	69 à 73 %	22 à 26 %	28 à 32 %
44	69 à 73 %	22 à 26 %	32 à 36 %
45	69 à 73 %	22 à 26 %	36 à 40 %
46	69 à 73 %	26 à 30 %	20 à 24 %
47	69 à 73 %	26 à 30 %	24 à 28 %
48	69 à 73 %	26 à 30 %	28 à 32 %
49	69 à 73 %	26 à 30 %	32 à 36 %
50	69 à 73 %	26 à 30 %	36 à 40 %
51	73 à 77 %	10 à 14 %	20 à 24 %
52	73 à 77 %	10 à 14 %	24 à 28 %
53	73 à 77 %	10 à 14 %	28 à 32 %
54	73 à 77 %	10 à 14 %	32 à 36 %
55	73 à 77 %	10 à 14 %	36 à 40 %
56	73 à 77 %	14 à 18 %	20 à 24 %
57	73 à 77 %	14 à 18 %	24 à 28 %
58	73 à 77 %	14 à 18 %	28 à 32 %
59	73 à 77 %	14 à 18 %	32 à 36 %
60	73 à 77 %	14 à 18 %	36 à 40 %
61	73 à 77 %	18 à 22 %	20 à 24 %
62	73 à 77 %	18 à 22 %	24 à 28 %
63	73 à 77 %	18 à 22 %	28 à 32 %

Formulation N°	Proportion de PVDF	Proportion de P(VDF-HFP)	Proportion de HFP dans le P(VDF-HFP)
64	73 à 77 %	18 à 22 %	32 à 36 %
65	73 à 77 %	18 à 22 %	36 à 40 %
66	73 à 77 %	22 à 26 %	20 à 24 %
67	73 à 77 %	22 à 26 %	24 à 28 %
68	73 à 77 %	22 à 26 %	28 à 32 %
69	73 à 77 %	22 à 26 %	32 à 36 %
70	73 à 77 %	22 à 26 %	36 à 40 %
71	77 à 81 %	10 à 14 %	20 à 24 %
72	77 à 81 %	10 à 14 %	24 à 28 %
73	77 à 81 %	10 à 14 %	28 à 32 %
74	77 à 81 %	10 à 14 %	32 à 36 %
75	77 à 81 %	10 à 14 %	36 à 40 %
76	77 à 81 %	14 à 18 %	20 à 24 %
78	77 à 81 %	14 à 18 %	24 à 28 %
79	77 à 81 %	14 à 18 %	28 à 32 %
80	77 à 81 %	14 à 18 %	32 à 36 %
81	77 à 81 %	14 à 18 %	36 à 40 %
82	77 à 81 %	18 à 22 %	20 à 24 %
83	77 à 81 %	18 à 22 %	24 à 28 %
84	77 à 81 %	18 à 22 %	28 à 32 %
85	77 à 81 %	18 à 22 %	32 à 36 %
86	77 à 81 %	18 à 22 %	36 à 40 %
87	81 à 85 %	10 à 14 %	20 à 24 %
88	81 à 85 %	10 à 14 %	24 à 28 %
89	81 à 85 %	10 à 14 %	28 à 32 %
90	81 à 85 %	10 à 14 %	32 à 36 %
91	81 à 85 %	10 à 14 %	36 à 40 %
92	81 à 85 %	14 à 18 %	20 à 24 %
93	81 à 85 %	14 à 18 %	24 à 28 %
94	81 à 85 %	14 à 18 %	28 à 32 %

Formulation N°	Proportion de PVDF	Proportion de P(VDF-HFP)	Proportion de HFP dans le P(VDF-HFP)
95	81 à 85 %	14 à 18 %	32 à 36 %
96	81 à 85 %	14 à 18 %	36 à 40 %

Selon un mode de réalisation, pour chacune des formulations 1 à 96 ci-dessus, la proportion massique d'agent réticulant dans le mélange vaut de 0,1 à 1 %.

5 Selon un mode de réalisation, pour chacune des formulations 1 à 96 ci-dessus, la proportion massique d'agent réticulant dans le mélange vaut de 1 à 2 %.

 Selon un mode de réalisation, pour chacune des formulations 1 à 96 ci-dessus, la proportion massique d'agent réticulant dans le mélange vaut de
10 2 à 4 %.

 Selon un mode de réalisation, pour chacune des formulations 1 à 96 ci-dessus, la proportion massique d'agent réticulant dans le mélange vaut de 4 à 6 %.

 Selon un mode de réalisation, pour chacune des formulations 1 à 96 ci-dessus, la proportion massique d'agent réticulant dans le mélange vaut de
15 6 à 8 %.

 Selon un mode de réalisation, pour chacune des formulations 1 à 96 ci-dessus, la proportion massique d'agent réticulant dans le mélange vaut de 8 à 10 %.

20 Selon un mode de réalisation, pour chacune des formulations 1 à 96 ci-dessus, le comonomère HFP peut être remplacé par le comonomère CTFE.

 Selon un mode de réalisation, pour chacune des formulations 1 à 96 ci-dessus, le comonomère HFP peut être remplacé par le comonomère TFE.

25 Selon un mode de réalisation, pour chacune des formulations 1 à 96 ci-dessus, le comonomère HFP peut être remplacé par le comonomère TrFE.

 Selon un mode de réalisation, pour chacune des formulations 1 à 96 ci-dessus, le comonomère HFP peut être remplacé par le comonomère CFE.

Le procédé de l'invention prévoit de fabriquer la composition selon l'invention par mélange du PVDF et du P(VDF-HFP) à l'état fondu (à partir de poudres ou de granulés), dans une extrudeuse, un mélangeur à cylindres ou tout autre type d'appareil approprié.

- 5 L'agent réticulant, optionnellement le plastifiant et le cas échéant les additifs éventuels peuvent être incorporés lors du mélange du PVDF et du P(VDF-HFP), ou encore être mélangés à l'un ou l'autre de ces constituants préalablement à leur mélange, ou encore postérieurement au mélange du PVDF et du P(VDF-HFP), ou encore être apportés sous forme d'un mélange
- 10 maître apportant une partie de l'un des deux constituants (PVDF ou P(VDF-HFP)), selon les techniques de mélange énoncées plus haut.

Une fois tous les composés mélangés, le mélange est réticulé. Cette réticulation intervient de préférence après extrusion du mélange.

- La réticulation est effectuée par irradiation, c'est-à-dire exposition à un
- 15 rayonnement ionisant avec une intensité et une durée suffisantes pour provoquer la réticulation. On utilise généralement un rayonnement bêta (faisceau d'électrons) ou gamma. La dose d'irradiation peut être par exemple de 10 à 100 kGy.

- Les réactions mises en jeu par le rayonnement ionisant dépendent de
- 20 la dose d'irradiation appliquée à la composition.

La réticulation du mélange comprend de préférence la réticulation de l'agent de réticulation avec les polymères fluorés, formant ainsi un réseau tridimensionnel global.

- La composition selon l'invention permet de fabriquer des ombilicaux et
- 25 tubes flexibles utilisés on-shore et off-shore (en milieu marin) pour contenir et / ou transporter du pétrole brut, du gaz naturel, de l'eau et d'autres gaz utilisés pour le forage, tels que définis dans les normes API 17J, API 16C et API 15RS.

- La composition selon l'invention permet également de fabriquer tous
- 30 types de tuyaux de transport de produits gazeux ou liquides, notamment destinés à transporter des produits gazeux pour la synthèse de produits chimiques ou destinés à transporter des produits de consommation individuelle, industrielle ou publique.

La composition selon l'invention permet également de fabriquer, seule ou en association avec d'autres produits, des câbles, corps creux, liants pour batteries rechargeables.

5 La composition selon l'invention peut être mise en œuvre sous forme d'une couche dans une structure multicouche, ou elle peut être utilisée pour former une pièce intégralement.

L'invention a également pour objet, d'une manière générale, un tube comprenant au moins une couche constituée de la composition selon l'invention.

10 Selon un mode de réalisation, ledit tube est destiné à être employé comme gaine polymérique des tuyaux flexibles utilisés pour le transport de fluides des exploitations pétrolières et gazières. Sous cette forme, elle peut être utilisée, en combinaison avec au moins une couche de renfort et une gaine de protection externe, en tant que tuyau flexible pour le transport de
15 fluides des exploitations pétrolières ou gazières.

Selon un mode de réalisation, ledit tube est un tuyau de transport terrestre de produits à l'état gazeux.

Selon un mode de réalisation, le tuyau susmentionné est pour le transport de produits de synthèse, notamment pour le transport d'hydrogène, d'oxygène, de vapeur d'eau, de monoxyde de carbone, d'ammoniac, de
20 fluorure d'hydrogène, d'acide chlorhydrique, de sulfure d'hydrogène, de tout gaz issu du craquage des hydrocarbures, ou de mélanges de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation, ledit tube est destiné au transport terrestre de produits à l'état liquide, par exemple le transport d'eau, de solvants ou de mélanges de ceux-ci.
25

Selon un mode de réalisation, le tuyau susmentionné est un tuyau souterrain pour station-service ou un tuyau d'alimentation en carburant pour véhicules.

L'invention a également pour objet un câble électrique fabriqué à partir
30 de la composition susmentionnée.

L'invention a également pour objet un liant de particules conductrices pour une batterie rechargeable, fabriqué à partir de la composition susmentionnée.

L'invention a également pour objet l'utilisation de la composition décrite ci-dessus, pour la fabrication de tuyaux, câbles électriques ou liants de particules conductrices susmentionnés.

La fabrication des objets ci-dessus est de préférence effectuée par
5 extrusion, la composition étant directement formée lors de l'extrusion, avec une irradiation ultérieure permettant la réticulation.

On peut également produire la composition par co-extrusion avec une autre composition. Dans ce cas, la composition selon l'invention présente de préférence une disposition externe (pour faciliter l'irradiation).

10 La composition selon l'invention peut être testée au moyen du test de fatigue, qui est décrit dans le document WO 2010/026356. Il consiste à déterminer, pour un échantillon donné de composition polymérique, le nombre de cycles à rupture (noté NCR), c'est-à-dire le nombre de cycles au bout duquel se produit la rupture de l'échantillon. Plus la valeur de NCR est
15 élevée, meilleur est le résultat du test de fatigue.

Afin de réaliser un test de fatigue, on découpe des éprouvettes axisymétriques dans l'épaisseur d'un tube extrudé, avec un rayon de courbure d'entaille de 4 mm et un rayon minimal de 2 mm. Ces éprouvettes sont considérées comme étant représentatives de la géométrie locale du
20 tube. Le découpage est effectué au moyen d'un dynamomètre servohydraulique, par exemple de type MTS 810. La distance entre mors est de 10 mm. On impose à l'éprouvette un allongement maximum de 1,4 mm et un rapport entre l'allongement minimum et l'allongement maximum de 0,21, ce qui correspond à un allongement minimum de 0,3 mm, avec un signal
25 sinusoïdal ayant une fréquence de 1 Hz. Le résultat du test (NCR) est la moyenne des résultats obtenus sur 10 éprouvettes.

Afin de réaliser un test de fluage à chaud, on effectue un essai de traction selon la norme ISO 527 (éprouvettes de type 1A à la vitesse de 50 mm/min) sur des éprouvettes non vieilles de la composition polymérique,
30 avec un conditionnement de ces éprouvettes à la température de test (qui peut être par exemple de 130°C, ou de 150°C, ou de 165°C), 20 minutes avant l'essai. La contrainte au seuil de ces éprouvettes correspond à la contrainte nominale maximale supportée par les éprouvettes lors de la

traction. Plus la contrainte est élevée, meilleure est la résistance au fluage de la composition polymérique à la température de test considérée.

EXEMPLE

5 L'exemple suivant illustre l'invention sans la limiter.

On prépare une composition selon l'invention de formulation suivante :

- 74 % de polymère Kynar® 401 (PVDF homopolymère commercialisé par Arkema) ;
- 19 % de copolymère Kynar Ultraflex® (copolymère VDF-HFP
- 10 contenant entre 23 et 24 % en poids d'HFP, origine : Arkema) ;
- 3 % de sébaçate de dibutyle (plastifiant) ;
- 4 % de TAIC.

La composition est obtenue par mélange à l'état fondu de poudres ou granulés comprenant les différents composés polymériques ainsi que le

15 plastifiant et le TAIC, sur un co-malaxeur de type PR 46 de marque Buss de diamètre 46 millimètres, de longueur 15 fois supérieure à son diamètre, équipé d'une extrudeuse de reprise, à un débit de 10 kg/h. La vitesse de rotation de la vis du co-malaxeur est de 150 tr/min et celle de l'extrudeuse de reprise est d'environ 15 tr/min et le profil de température est fixé de manière

20 à obtenir une température matière entre 200°C et 230°C.

Les granulés obtenus sont ensuite extrudés en bande ou en tube d'épaisseur comprise entre 6 et 10 mm à l'aide d'une extrudeuse monovis équipée d'une filière adaptée. Le profil de température est fixé de manière à obtenir une température matière comprise entre 210°C et 250°C.

25 Les bandes et les tubes sont irradiés lors de l'extrusion sous 50 kgray par une source de rayonnement bêta, à une vitesse de 0,3 m/min.

REVENDICATIONS

- 5 **1.** Procédé de fabrication d'une composition, comprenant :
 - le mélange d'un polyfluorure de vinylidène avec un copolymère de fluorure de vinylidène et d'un comonomère et avec un agent de réticulation ;
 - la réticulation du mélange obtenu.
- 10 **2.** Procédé selon la revendication 1, comprenant l'extrusion du mélange avant sa réticulation ; ou la co-extrusion du mélange avec au moins une composition secondaire avant la réticulation, la composition secondaire étant de préférence co-extrudée en position interne par rapport audit mélange.
- 15 **3.** Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la réticulation est obtenue par irradiation du mélange.
- 20 **4.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le polyfluorure de vinylidène présente une viscosité de 2000 à 3000 Pa.s sous 100 s^{-1} à une température de 230°C ; et/ou dans lequel le copolymère présente une viscosité de 3500 à 4500 Pa.s sous 100 s^{-1} à une température de 230°C .
- 25 **5.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la composition comprend en outre un plastifiant, de préférence dans une proportion massique de 0,5 à 7 %, plus préférentiellement de 1 à 5 %, et encore plus préférentiellement de 2 à 4 % ; le plastifiant étant de préférence est choisi parmi le
30 sébaçate de dibutyle, le phtalate de dioctyle, le N-n-butylsulfonamide, les polyesters polymériques et les combinaisons de ceux-ci, et étant plus préférentiellement le sébaçate de dibutyle.

- 5
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel :
- la proportion massique du polyfluorure de vinylidène dans le mélange est de 65 à 85 %, de préférence de 70 à 80 % ; et/ou
 - la proportion massique du copolymère dans le mélange est de 10 à 30 %, de préférence de 15 à 25 % ; et/ou
 - la proportion massique d'agent réticulant est de 0,1 à 10 %, de préférence de 2 à 6 %.
- 10
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le comonomère présent dans le copolymère est choisi parmi l'hexafluoropropylène, le chlorotrifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, le trifluoroéthylène, le chlorofluoroéthylène et les combinaisons de ceux-ci, et de préférence est l'hexafluoropropène.
- 15
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le comonomère est présent dans le copolymère dans une proportion massique de 20 à 40 %, de préférence de 20 à 30 %, et plus préférentiellement de 20 à 24 %.
- 20
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel l'agent réticulant est choisi parmi les bisimides, le cyanurate de triallyle et l'isocyanurate de triallyle.
- 25
10. Composition susceptible d'être obtenue par le procédé de l'une des revendications 1 à 9.
- 30
11. Procédé de fabrication d'un objet comprenant la fabrication d'une composition selon le procédé de l'une des revendications 1 à 9 et la mise en forme de la composition.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'objet est un tuyau de transport de produits à l'état gazeux ou liquide ou une partie d'un tel tuyau, tel qu'une couche de ce tuyau.
- 5 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le tuyau est un tuyau pour le transport de produits de synthèse, notamment pour le transport d'hydrogène, d'oxygène, de vapeur d'eau, de monoxyde de carbone, d'ammoniac, de fluorure d'hydrogène, d'acide chlorhydrique, de sulfure d'hydrogène, de tout gaz issu
10 du craquage des hydrocarbures, ou de mélanges de ceux-ci.
14. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le tuyau est un tuyau pour le transport d'eau, de solvants ou de mélanges de ceux-ci.
- 15 15. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le tuyau est un tuyau souterrain pour station-service ou un tuyau d'alimentation en carburant pour véhicules.
- 20 16. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le tuyau est un ombilical ou tube flexible pour le transport de pétrole brut, de gaz naturel, d'eau et / ou d'autres produits de forage.
- 25 17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel le tuyau est un tuyau pour une utilisation off-shore.
18. Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'objet est un câble électrique ou une partie d'un tel câble électrique, telle qu'une couche de ce câble.
- 30 19. Objet susceptible d'être obtenu selon le procédé de l'une des revendications 11 à 18.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 785663
FR 1358388

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 769 518 A1 (SOLVAY [BE]) 23 avril 1997 (1997-04-23) * exemple 11 * * pages 2-3 * * page 5, ligne 30-48 * * page 5, ligne 51-55 * -----	1-19	C08J3/24 C08L27/16 C08L27/20 C08K5/11 B29B7/42 B29K27/12 F16L11/04 H01B9/00
X	EP 1 454 954 A1 (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD [JP] KUREHA CORP [JP]) 8 septembre 2004 (2004-09-08) * exemples 4-5 * -----	1-19	
X	GB 1 521 095 A (DYNAMIT NOBEL AG) 9 août 1978 (1978-08-09) * revendications; exemples 6-13 * -----	1-19	
X	US 3 864 228 A (ROSSETTI JR LOUIS F) 4 février 1975 (1975-02-04) * exemple II * * colonne 2, ligne 36-42 * * revendications * -----	1-19	
X	WO 95/27988 A2 (RAYCHEM CORP [US]; ZINGHEIM STEVEN C [US]) 19 octobre 1995 (1995-10-19) * exemples 10-14 * -----	1-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08L F16L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 mars 2014		Baekelmans, Didier	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1358388 FA 785663

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **18-03-2014**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0769518	A1	23-04-1997	DE 69608201 D1	15-06-2000
			DE 69608201 T2	04-01-2001
			EP 0769518 A1	23-04-1997
			FR 2739626 A1	11-04-1997
			JP 3929091 B2	13-06-2007
			JP H09124873 A	13-05-1997
			US 6156847 A	05-12-2000
			US 6476142 B1	05-11-2002
			US 2003065096 A1	03-04-2003

EP 1454954	A1	08-09-2004	EP 1454954 A1	08-09-2004
			JP 2003119335 A	23-04-2003
			US 2005027076 A1	03-02-2005
			WO 03033588 A1	24-04-2003

GB 1521095	A	09-08-1978	BE 832851 A1	16-12-1975
			DE 2442173 A1	11-03-1976
			FR 2283927 A1	02-04-1976
			GB 1521095 A	09-08-1978
			JP S5163855 A	02-06-1976
			NL 7510405 A	05-03-1976
			SE 7509729 A	04-03-1976

US 3864228	A	04-02-1975	AUCUN	

WO 9527988	A2	19-10-1995	CA 2187219 A1	19-10-1995
			DE 69521420 D1	26-07-2001
			DE 69521420 T2	29-05-2002
			EP 0754343 A1	22-01-1997
			JP 3704152 B2	05-10-2005
			JP H11507167 A	22-06-1999
			US 2001023776 A1	27-09-2001
			WO 9527988 A2	19-10-1995
