

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 461 569**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 80 15655**

---

⑤4 Procédé de fabrication d'objets tubulaires armés.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). B 29 D 3/02, 23/00; B 29 C 13/00; B 29 H 7/14;  
B 32 B 27/34, 25/02, 25/16; F 16 L 11/08.

⑫2 Date de dépôt..... 16 juillet 1980.

⑬⑭⑮ Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne, 17 juillet 1979, n° 79 24771.*

④1 Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 6-2-1981.

---

⑦1 Déposant : Société dite : DUNLOP LTD., résidant en Grande-Bretagne.

⑦2 Invention de : Brian John Holden.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova, Akerman, Lepeudry,  
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'objets tubulaires armés, tels qu'une tuyauterie souple.

5 Plus précisément, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un objet tubulaire armé, comprenant l'application, à un tube d'une matière polymère qui forme la chemise interne de l'objet, d'au moins une couche d'une matière destinée à former une armature dans l'objet, puis l'imprégnation complète de la couche ou des couches par un mélange réactionnel liquide  
10 capable de former un élastomère.

Le procédé de l'invention convient en particulier lorsqu'une chemise interne est munie de plusieurs couches d'armature (au moins deux), ces couches étant  
15 alors imprégnées au cours d'une seule opération. L'expression "imprégnation complète" indique que les interstices de l'armature sont pratiquement remplis par une matière d'imprégnation, et l'expression "imprégné complètement" a une signification correspondante.

20 Une application de ce procédé est la fabrication des tuyauteries pour travaux sévères qui possèdent une souplesse notable, par exemple les tuyauteries hydrauliques qui peuvent avoir une pression d'éclatement de 10,341 MPa ou plus (comme décrit dans la publication de Society of Automotive Engineers, "TUBE, PIPE, HOSE  
25 AND LUBRICATION FITTINGS - STANDARDS, RECOMMENDED, PRACTICES, INFORMATION REPORTS", Handbook Supplement HS 150, Edition 1977). Dans une telle construction, la densité de l'armature est habituellement relativement élevée et correspond par exemple à une couverture d'au moins  
30 60 % et de préférence d'au moins 75 %. Les procédés connus de fabrication de ce type de tuyauterie souple qui contient plusieurs couches d'armature ont nécessité la disposition d'une couche polymère non poreuse d'isolement entre les couches d'armature, essentiellement  
35 afin que celles-ci ne s'usent pas par frottement. L'adoption du procédé selon l'invention évite cette utilis-

tion nécessaire d'une couche d'isolement puisque l'imprégnation complète des interstices peut réduire notablement et même supprimer cette usure par frottement.

On pourrait fabriquer une tuyauterie souple  
5 relativement peu coûteuse par réduction de l'épaisseur de la paroi de la chemise interne à une valeur minimale. Malheureusement, dans les tuyauteries souples fabriquées par mise en oeuvre des procédés connus, il reste souvent de l'air dans les interstices de l'armature et, lors-  
10 que la chemise interne est trop mince, la tuyauterie souple peut se percer par expansion de la chemise interne dans ces interstices. L'utilisation du procédé selon l'invention remédie à cet inconvénient car, étant donné que l'imprégnation peut être complète, l'épaisseur  
15 de la chemise interne peut être réduite.

La chemise interne est imperméable à l'imprégnation et peut être formée d'une matière élastomère (par exemple un caoutchouc vulcanisé tel que le caoutchouc nitrile, le caoutchouc de polyéthylène chloré ou  
20 le caoutchouc de silicone, ou un caoutchouc thermoplastique tel qu'un copolymère linéaire séquencé élastoplastique polaire contenant des motifs polyesters et polyéthers, disponibles sous la marque "Hytrel" auprès de Du Pont) ou d'une matière plastique de type thermoplastique (par exemple un "Nylon" tel que le "Nylon 11").  
25

L'armature peut être formée d'une matière textile telle que le "Nylon", un homopolymère ou un copolymère de propylène, la rayonne, un polyamide aromatique (par exemple disponible sous la marque de fabrication "Kevlar") ou un polyester, ou de verre ou d'un  
30 métal tel qu'un fil d'acier revêtu de laiton. L'armature peut comporter des éléments axiaux et spiralés qui peuvent former des couches, être tissés, être tricotés ou être tressés afin qu'ils forment une construction équilibrée. Dans une variante, l'armature peut être appliquée  
35 par enroulement en spirale.

Le cas échéant, une matière telle qu'un cane-

vas léger de matière textile, perméable à la matière liquide d'imprégnation capable de former un élastomère qui est utilisée, peut être placée entre les couches d'armature et/ou entre la chemise interne et la ou les couches d'armature.

La matière d'imprégnation est un mélange réactionnel capable de former un élastomère, qui est liquide à température d'imprégnation et qui contient des ingrédients qui réagissent chimiquement et polymérisent en formant un élastomère. La matière d'imprégnation peut être d'un type qui forme un élastomère de polyuréthane ou un caoutchouc de silicone, ou il peut s'agit d'un polymère liquide à terminaisons formées par des groupes fonctionnels, par exemple un caoutchouc d'un copolymère de butadiène et d'acrylonitrile à terminaisons amine (par exemple du type disponible sous la marque de fabrique "Hycar" auprès de B.F. Goodrich), en combinaison avec un réactif associé convenable tel qu'une résine époxyde. La matière d'imprégnation peut contenir d'autres additifs, par exemple au moins un adjuvant choisi parmi les plastifiants, les diluants, les pigments et les agents modificateurs tensioactifs. Un exemple de mélange réactionnel capable de former un polyuréthane contient un polyol de poids moléculaire relativement élevé, un diol de poids moléculaire relativement faible, un isocyanate et éventuellement un catalyseur, ces ingrédients réagissant en formant un polyuréthane, et il s'agit par exemple des compositions capables de former des polyuréthanes et à durcissement rapide, décrites dans la demande de brevet britannique n° 35 493/76 déposée par la Demanderesse et qui contiennent un poly(propylène-glycol)polyol liquide de poids moléculaire supérieur à 400, un diol liquide de faible poids moléculaire inférieur à 250, un di(isocyanatophényl)méthane liquide et un catalyseur choisi parmi les sels stanneux des acides carboxyliques et minéraux, qui sont sous forme liquide ou solubles dans les polyols. La viscosité de la matière

d'imprégnation à la température de l'imprégnation ne doit pas être trop élevée, car l'imprégnation pratiquement totale se révélerait difficile. La viscosité est de préférence inférieure à 10 Pa.s et de préférence inférieure à 5 Pa.s, très avantageusement à 1 Pa.s à la température d'imprégnation. Lors de la détermination d'une viscosité convenable pour la matière d'imprégnation, la texture de l'armature est en général prise en considération car une armature à texture ouverte accepte évidemment une matière d'imprégnation de viscosité supérieure à celle qu'accepte une armature à texture fermée. Un avantage du procédé selon l'invention est qu'il ne nécessite pas habituellement l'application d'une pression externe (par exemple par évacuation du récipient contenant l'objet imprégné) autre que celle qui est due à la présence de la matière d'imprégnation elle-même, afin que l'imprégnation soit complète.

Après l'application de la matière d'armature, la matière liquide d'imprégnation réagit et polymérise, l'opération étant habituellement favorisée par chauffage. Ce chauffage peut être effectué avant, pendant et/ou après l'imprégnation. Le cas échéant, une couche supplémentaire d'armature peut être alors appliquée sur l'ensemble et l'imprégnation peut être répétée.

L'imprégnation est avantageusement mise en oeuvre par circulation de l'ensemble comprenant la chemise interne et l'armature dans un réservoir d'imprégnation. Un procédé donnant le degré voulu d'imprégnation de la matière d'armature comprend l'application d'au moins une couche de la matière d'armature, par exemple sous forme d'une tresse, sur un tube de la matière de la chemise interne, puis le passage vertical descendant de l'objet tubulaire formé dans un réservoir d'imprégnation, le tube ressortant par un orifice formé dans le réservoir au-dessous du niveau de la matière d'imprégnation, cet orifice pouvant aussi être utilisé pour l'enlèvement de l'excès de matière d'imprégnation de

l'ensemble. Le cas échéant, la matière d'imprégnation peut durcir et l'ensemble peut remonter dans le récipient d'imprégnation afin qu'un revêtement de la même matière ou d'une matière différente soit appliqué sur  
5 la matière d'imprégnation.

L'ensemble comprenant la chemise interne et l'armature peut être pratiquement cohérent, c'est-à-dire qu'il peut conserver pratiquement sa configuration en coupe, lors de l'imprégnation, sans utilisation d'un mandrin. Dans le cas contraire, l'utilisation d'un mandrin  
10 ou la mise de l'intérieur de l'objet sous pression peut être souhaitable afin qu'il soit supporté, par exemple lorsque le produit final est un tube enroulé à plat.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre d'un exemple de mise en oeuvre de l'invention, donné à titre purement illustratif en référence au des-  
15 sin annexé dont la figure unique est une coupe par un plan vertical d'un dispositif d'imprégnation d'un ensemble comprenant une chemise interne et une armature.  
20

Un réservoir 1 d'imprégnation a un orifice 2 muni d'un joint 3 de caoutchouc dont la dimension est telle qu'il permet le passage d'un ensemble tubulaire 4 tout en empêchant la sortie de la matière 5 d'imprégnation hors du récipient. L'ensemble tubulaire 4 comporte  
25 une chemise interne 6 introduite dans une ou plusieurs couches 7 d'armature. Lors de l'utilisation, l'ensemble tubulaire 4 est tiré vers le bas, dans la matière d'imprégnation et hors du réservoir 1 par l'intermédiaire  
30 du joint 3 qui a aussi pour rôle d'enlever l'excès de matière d'imprégnation de l'ensemble 4. Le cas échéant, ce dernier peut recevoir un ou plusieurs revêtements de la même matière ou d'une matière différente, sur la  
35 matière d'imprégnation, par exemple par tirage de l'ensemble en direction verticale ascendante, dans le réservoir 1. La matière d'imprégnation peut durcir par chauffage sous l'action d'air chaud appliqué à l'ensemble

avant, pendant et/ou après l'imprégnation.

Après l'imprégnation de l'armature et avant ou après la polymérisation de la matière d'imprégnation, un revêtement externe, par exemple d'une matière élastomère, peut être appliqué à l'ensemble, par exemple par mise en oeuvre de la technique décrite au paragraphe précédent ou par une technique d'extrusion.

On considère maintenant à titre purement illustratif des exemples de mise en oeuvre de l'invention dans lesquels l'imprégnation est effectuée dans l'appareil représenté sur la figure.

#### EXEMPLE 1

On recouvre un tube de "Nylon" ayant un diamètre interne de 6,3 mm et un diamètre externe de 9,4 mm, de deux couches de fil d'acier revêtu de laiton et tressé, afin que l'ensemble ait un diamètre interne de 5,5 mm. Le fil métallique dont le diamètre est de 0,305 mm, est appliqué par une machine classique de tressage.

On lave un tronçon de 1,3 m de ce produit par immersion dans du dichlorométhane et, après séchage, on l'enfile par un joint de caoutchouc formé au fond d'un récipient métallique de 300 cm<sup>3</sup>, ayant une partie supérieure ouverte, afin que 40 mm dépassent au-dessous du joint. On porte la température du tube à 40-45°C par circulation d'air chaud à l'intérieur.

On mélange la composition suivante, capable de former un polyuréthane, et on la verse dans le récipient, autour du tube de "Nylon" muni d'une tresse :

	- "Propylan" D-2122 (de Lankro) <sup>2</sup>	75,0 g
30	- éthanediol <sup>1</sup>	9,3 g
	- chlorure stanneux anhydre <sup>1</sup>	0,75
	- dispersion de pigment 3373 de Chemical Products (Cheshire) Ltd	3,0
35	- silicone liquide (disponible sous le nom de "Silicone DC 200" de 50 centistokes auprès de Dow Corning)	0,3
	- "Isonate" 143L (de Upjohn) <sup>3</sup>	60,0

1. On dissout le chlorure stanneux dans l'éthanediol avant le mélange avec les autres ingrédients.
2. Il s'agit d'un poly(propylèneglycol)diol à terminaisons oxyde d'éthylène de poids moléculaire égal  
5 à 2000.
3. Mélange liquide de diisocyanate de diphénylméthane pur et d'un produit d'addition de carbodiimide et de diisocyanate de diphénylméthane.

La viscosité initiale de la composition, mesurée à 21°C avec un viscosimètre "Brookfield", de type  
10 LVF, avec le rotor n°1, à une vitesse de rotation de 12 tr/min, est de 0,239 Pa.s. Aucun des ingrédients n'est séché si bien qu'on peut prévoir que le "Propylan" et l'éthanediol contiennent une petite proportion d'eau.

15 On tire alors la tuyauterie souple vers le bas, par le joint, à une vitesse d'environ 14,2 mm/s alors que le mélange est sous agitation, jusqu'à ce qu'il reste environ 150 mm au-dessus du joint. 20 min après, la composition liquide a réagi et a durci en formant un  
20 élastomère solide, et on sépare le récipient et le résidu de la tuyauterie souple par découpe.

On répète les opérations précédentes, mais en sens inverse, c'est-à-dire qu'on tire la tuyauterie souple vers le haut afin d'appliquer une mince couche  
25 supplémentaire de polyuréthane à l'extérieur de la construction formée. On répète deux fois de plus cette opération de revêtement afin que l'épaisseur du revêtement obtenu soit d'environ 0,5 mm.

Après un repos de 7 jours, on place des  
30 raccords convenables sur des tronçons de la tuyauterie souple formée. On soumet un échantillon à des essais par impulsions, à l'aide d'impulsions rectangulaires de pression de 43,98 MPa, et une fréquence de 60 impulsions par minute, avec du fluide hydraulique à 93°C.

35 Après 333 300 cycles d'impulsions, l'échantillon n'a toujours pas cédé, et sa pression d'éclatement est de 227,5 MPa.

EXEMPLE 2

On lave un tube de "Nylon" revêtu d'une tresse, formé comme décrit dans l'exemple 1, par immersion dans du dichlorométhane, on le sèche puis on l'enfile dans un joint de caoutchouc placé au fond d'un récipient de 1 l, ayant une partie supérieure ouverte, afin qu'un tronçon de 40 mm environ dépasse sous le joint. On porte la température du tube à 50°C environ par circulation d'air chaud à l'intérieur du tube.

On prépare la composition suivante à trois composants, et on mélange alors les trois composants à 60°C.

Composant A Résine époxyde ("Epikote" 100 g ) mélangés à  
 815 disponible auprès de ) 120°C et  
 Shell) ) refroidis à  
 2,2-di(4-hydroxyphényl) 24 g ) 60°C  
 propane (bisphénol A dis- )  
 ponible auprès de BDH )  
 Chemicals Ltd) )

Composant B sébaçate de di-iso-octyle 100 g ) mélangés et  
 copolymère de butadiène 300 g ) chauffés à  
 et d'acrylonitrile à ter- ) 60°C  
 minaisons amine ("Hycar" )  
 1300X16 disponible au- )  
 près de B.F. Goodrich) )

Composant C silicone liquide (disponi- 0,8 g  
 ble auprès de Dow Corning  
 sous le nom "Silicone DC  
 200" de 50 centistokes)

On verse le mélange (dont la viscosité à 60°C est d'environ 5 Pa.s, lorsqu'elle est mesurée sur un viscosimètre Brookfield, de type LVF, avec le rotor n°4, à une vitesse de 60 tr/min) dans le récipient de 1 l, autour du tube de "Nylon" muni d'une tresse. On tire le tube vers le bas, dans le joint, à une vitesse d'environ 8,3 mm/s jusqu'à ce qu'il reste environ 150 mm au-dessus du joint. On maintient la température de l'en-

semble à 50°C environ, pendant 1,5 h supplémentaire. Lorsqu'on examine ensuite la tuyauterie souple, on constate que la tresse est imprégnée pratiquement complètement.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un objet tubulaire armé, caractérisé en ce qu'il comprend l'application, sur un tube d'une matière polymère qui forme la chemise interne de l'objet, d'au moins une couche d'une matière destinée à former une armature dans l'objet, puis l'imprégnation complète de la couche ou des couches d'armature par un mélange réactionnel liquide capable de former un élastomère.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que plusieurs couches de matière destinée à former une armature dans l'objet sont appliquées sur le tube de matière polymère, et les couches sont alors imprégnées en une seule opération.
- 15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le mélange réactionnel liquide capable de former un élastomère contient des ingrédients qui réagissent et polymérisent en formant un polyuréthane.
- 20 4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le mélange réactionnel liquide capable de former un élastomère contient un caoutchouc de copolymère liquide de butadiène et d'acrylonitrile à terminaisons formées par des groupes fonctionnels, et
- 25 une résine époxyde.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la viscosité du mélange réactionnel liquide capable de former un élastomère est inférieure à 10 Pa.s à la température d'imprégnation.
- 30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la viscosité du mélange réactionnel liquide capable de former un élastomère est inférieure à 5 Pa.s à la température d'imprégnation.
- 35 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la viscosité du mélan-

ge réactionnel liquide capable de former un élastomère est inférieure à 1 Pa.s à la température d'imprégnation.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche d'armature ou chaque couche d'armature est métallique.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la couche d'armature ou chaque couche d'armature est en polyamide aromatique.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche d'armature ou chaque couche d'armature est une tresse.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la couche d'armature ou chaque couche d'armature est enroulée en spirale sur la chemise interne.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche d'armature ou chaque couche d'armature assure un recouvrement d'au moins 60 %.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche d'armature ou chaque couche d'armature assure un recouvrement d'au moins 75 %.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'objet est destiné à comporter plusieurs couches d'armature, et un polymère non poreux d'isolement est appliqué entre les couches d'armature.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une matière perméable au mélange réactionnel du liquide capable de former un élastomère est placée entre la chemise interne et la ou les couches d'armature et éventuellement entre les couches d'armature lorsque l'objet en comporte plusieurs.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendica-

tions précédentes, caractérisé en ce qu'aucune pression externe n'est appliquée à l'objet tubulaire armé pendant l'étape d'imprégnation.

5 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction et le durcissement du mélange réactionnel sont favorisés par chauffage.

10 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'ensemble formé par la chemise interne et la couche ou les couches d'armature descend dans un réservoir d'imprégnation contenant le mélange réactionnel liquide capable de former un élastomère.

1/1

