



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1007046A3

NUMERO DE DEPOT : 09300568

Classif. Internat. : F16L B29C B29K

Date de délivrance le : 28 Février 1995

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 04 Juin 1993 à 11H15 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : BOUCHOMS Maurice, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : TUBE EN POLYOLEFINE BIORIENTE.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 28 Février 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE
Secrétaire d'administration

Tube en polyoléfine biorienté

La présente invention concerne un tube en polyoléfine biorienté présentant des propriétés mécaniques remarquables.

Il est bien connu de réaliser des tubes biorientés à partir de tubes de polyoléfines produits par extrusion. A cet effet, la biorientation de tels tubes est généralement obtenue, ainsi qu'il est proposé par A. K. TARAIIYA et I. M. WARD (Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications 1991, Vol. 15, n° 1, pages 5-11) en conditionnant de tels tubes à une température inférieure à la température de fusion cristalline de leur matériau constitutif et en soumettant ceux-ci, dans cet état, à un étirage biaxial par tirage au travers d'une filière équipée d'un mandrin interne divergent.

Dans un tel procédé en posant :

D_i = diamètre externe initial du tube
 e_i = épaisseur initiale de la paroi du tube
 d_i = diamètre moyen initial du tube = $D_i - e_i$
 D_f = diamètre externe final du tube
 e_f = épaisseur finale de la paroi du tube
 d_f = diamètre moyen final du tube = $D_f - e_f$
 ϵ_T = taux d'étirage transversal = $\frac{d_f}{d_i}$
 ϵ_L = taux d'étirage longitudinal

$$\text{on a : } \frac{D_f}{e_f} = \frac{d_f + e_f}{e_f} = \frac{d_f}{e_f} + \frac{e_f}{e_f} = \frac{d_f}{e_f} + 1 \quad (1)$$

$$\text{et : } \frac{d_f}{e_f} = \frac{\epsilon_L \cdot \epsilon_T^2 \cdot d_i}{e_i} \quad (2)$$

Or, lors de l'orientation de polyoléfine par la technique d'étirage à température inférieure au point de fusion

cristalline, il apparaît (ainsi qu'il est montré par Satoyuki Minami : Polymer prep. 1985, 26, p. 245) que pour obtenir un produit final présentant des modules de traction de l'ordre de 3000 MPa dans chaque sens il faut soumettre ces polyoléfines à un
 5 taux d'étirage de l'ordre de 6 fois dans chaque sens.

Il en résulte que pour obtenir un tube de polyoléfine présentant un module de traction de l'ordre de 3000 MPa dans chaque sens et un rapport D_f/e_f entre son diamètre externe final et son épaisseur finale égal ou inférieur à 100, il faudrait, en
 10 tenant compte de la formule (2) mettre en oeuvre un tube initial ayant un rapport D_i/e_i entre son diamètre extérieur initial et son épaisseur initiale égal ou inférieur à 1,46.

En effet, dans ce cas, on a en se basant sur les formules ci-avant :

$$\frac{D_f}{e_f} = \frac{d_f}{e_f} + 1 = \frac{\epsilon_L \cdot \epsilon^2_T d_i}{e_i} + 1 = 216 \frac{d_i}{e_i} + 1$$

$$216 \frac{d_i}{e_i} + 1 \leq 100$$

$$\frac{d_i}{e_i} \leq \frac{100-1}{216} = 0,46$$

$$\frac{D_i - e_i}{e_i} \leq 0,46$$

$$\frac{D_i}{e_i} - 1 \leq 0,46$$

$$\frac{D_i}{e_i} \leq 1,46$$

15 Or, dans tout tube le rapport D_i/e_i doit impérativement être supérieur à 2. En effet, si le rapport entre le diamètre externe et l'épaisseur du tube est seulement égal à 2 le tube ne présente pas d'espace interne et on se trouve donc en présence d'un cylindre plein.

20 Il en résulte donc, a priori, qu'il n'est pas possible par

la technique de biorientation décrite ci-avant, d'obtenir un tube biorienté présentant les caractéristiques précitées en partant d'une ébauche tubulaire.

5 La demanderesse est cependant parvenue à réaliser un tel tube par un procédé original d'extrusion directe.

La présente invention concerne, dès lors, un tube en polyoléfine biorienté qui se caractérise en ce qu'il présente des modules de traction dans le sens longitudinal et dans le sens transversal d'au moins 3000 MPa et un rapport diamètre externe/-
10 épaisseur de 10 à 100.

Le tube conforme à l'invention convient particulièrement pour réaliser des canalisations de transport et de distribution de fluides sous pression. Par ailleurs, le tube conforme à l'invention, peut, après sa production, être découpé longitudi-
15 nalement et être ouvert et aplani pour donner des feuilles directement exploitables ou qui peuvent être mises en forme par des procédés classiques de traitement à froid tels qu'un embou- tissage pour donner des objets conformés. Il convient évidemment que ces feuilles ne soient pas portées à leur température de
20 fusion durant de tels traitements.

Pour pouvoir produire un tel tube, la demanderesse utilise un procédé original d'extrusion directe et en continu de structures tubulaires biorientées en polyoléfines qui comporte les particularités suivantes :

- 25 - on met en oeuvre, par extrusion, une polyoléfine présentant, de préférence, une distribution de poids moléculaires telle que le rapport entre son poids moléculaire moyen en poids et son poids moléculaire moyen en nombre soit au moins égal à 10,
- durant son extrusion, on soumet ladite polyoléfine à un étirage
30 biaxial sous un gradient de vitesse sensiblement constant dans le sens de l'écoulement par passage au travers d'une filière annulaire divergente de profil hyperbolique, la polyoléfine fondue pénétrant dans ladite filière étant préalablement condi- tionnée thermiquement à une température supérieure à sa tempé-
35 rature de fusion mais inférieure à sa température de cristalli- sation sous l'étirage biaxial induit par ladite filière, les

températures de fusion et de cristallisation étant déterminées pour la valeur de pression régnant à l'entrée de la filière annulaire divergente,

- 5 - on soumet ensuite la structure biorientée ainsi produite à une réfrigération rapide pour amener sa température à une température inférieure à son point de cristallisation à pression atmosphérique, cette réfrigération étant réalisée, en l'absence de déformations, par passage de la structure au travers d'une section de filière droite annulaire subséquente de manière à
10 parfaire la cristallisation induite durant l'étirage biaxial.

La polyoléfine mise en oeuvre peut être quelconque et se présenter notamment sous la forme d'un homopolymère ou d'un copolymère d'oléfine, la demanderesse préférant toutefois mettre en oeuvre des homopolymères de l'éthylène ou du propylène.

- 15 Il est également préférable de mettre en oeuvre des polyoléfines très visqueuses. A cet effet, on préfère mettre en oeuvre des polyoléfines ayant un indice de fluidité sous 21,6 kg inférieur à 10 selon la norme ASTM D 1238 (1990) (g/10 min).

- 20 Par ailleurs, il est également avantageux de fixer la température de la filière annulaire divergente à une valeur supérieure de 1 à 5 °C à celle de la polyoléfine pénétrant dans celle-ci.

- Enfin, pour éviter toute tendance au blocage de la structure extrudée, il peut se révéler avantageux de prévoir une lubrification des parois de la filière. Cette lubrification peut être
25 obtenue en utilisant une filière dont les parois sont rendues glissantes par un traitement préalable adéquat tel qu'un revêtement de résine fluorée TEFLON® et/ou en injectant en divers endroits de la filière un lubrifiant tel qu'une huile de silicone.

- 30 Avec ce procédé il est également possible de réaliser des tubes présentant les modules de traction revendiqués et un rapport diamètre externe/épaisseur supérieur à 100. Toutefois, de tels tubes peuvent présenter une résistance à la pression interne et une rigidité qui risquent de laisser à désirer pour
35 certaines applications et notamment pour le transport de fluides sous pression.

Le produit conforme à l'invention est, par ailleurs, illustré par l'exemple unique de réalisation pratique qui suit.

Exemple

On a alimenté une extrudeuse équipée d'une filière telle que
5 décrite ci-avant par un polyéthylène de haute densité ayant les caractéristiques suivantes :

HLMI (21,6 Kg) = 2,5

Température de fusion à 200 bars = 138 °C

Température de début de cristallisation : 155 °C (sous un étirage
10 à gradient de vitesse uniaxial de $0,1 \text{ S}^{-1}$ et une pression de 200 bars)

Les conditions d'extrusion ont été réglées de façon telle que la température de la polyoléfine pénétrant dans la filière s'élève à 151 °C et on a thermostatisé la filière annulaire
15 divergente à une température de 154 °C.

La géométrie de la filière annulaire divergente, préalablement revêtue de résine fluorée TEFLON, a été choisie de façon telle que le polymère soit étiré sous un gradient de vitesse constant (moyenné sur la section de passage) de $0,1 \text{ S}^{-1}$ dans le
20 sens longitudinal, que les taux d'étirage longitudinaux et transversaux soient respectivement de 4 et de 2 et que la structure tubulaire quittant cette filière présente un diamètre externe de 15 cm et une épaisseur de 2 mm.

La réfrigération directe de la structure produite a été assurée par passage de cette structure au travers d'une section
25 de filière droite annulaire subséquente, également revêtue de résine fluorée TEFLON, d'une longueur de 10 cm maintenue à 80-90 °C.

La lubrification au niveau de la filière a été, en outre, assurée par injection d'un film d'une épaisseur de 1 à 10 microns
30 d'huile silicone.

Durant cet essai, qui a été réalisé sous une pression d'extrusion totale de 500 bars, on a constaté qu'une structure tubulaire a été produite de façon très stable et durable avec une
35 vitesse de production de 50 cm/min.

Le tube ainsi obtenu présente un rapport diamètre

externe/épaisseur de 75 et des modules de traction, mesurés à 23 °C selon la norme ISO R 527, vitesse de traction 1 m/min, de 4300 MPa dans le sens longitudinal et de 3000 MPa dans le sens transversal.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Tube en polyoléfine biorienté, caractérisé en ce qu'il présente des modules de traction, mesurés à 23 °C, dans le sens longitudinal et dans le sens transversal d'au moins 3000 MPa et
5 un rapport diamètre externe/épaisseur de 10 à 100.

2 - Tube selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué à partir d'un polymère dérivé de l'éthylène.

3 - Tube selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué à partir d'un polymère dérivé du propylène.

10 4 - Tube selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué à partir d'une polyoléfine ayant un indice de fluidité sous 21,6 kg inférieur à 10 selon la norme ASTM D 1238 (g/10 min).

15 5 - Tube selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué à partir d'une polyoléfine présentant une distribution de poids moléculaires telle que le rapport entre son poids moléculaire moyen en poids et son poids moléculaire moyen en nombre soit au moins égal à 10.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 4453
BE 9300568

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
A	US-A-4 282 277 (AUSTEN ET AL.) * exemple 1 * ---	1,3-5	F16L9/12 B29C47/00 B29C47/88 B29C55/26 //B29K23:00
A	US-A-4 820 466 (ZACHARIADES) * colonne 11, ligne 1 - ligne 29 * ---	1,2,4,5	
A	EP-A-0 371 769 (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT) * exemple 1 * ---	1-5	
A	WO-A-80 02671 (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT) * exemples 8,9 * -----	1-5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			B29C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 Décembre 1993		Attalla, G	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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 antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03.82 (F04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

**BO 4453
BE 9300568**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

06-12-1993

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4282277	04-08-81	US-A- 4363611	14-12-82
		US-A- 4341827	27-07-82
		AU-B- 529132	26-05-83
		AU-A- 5066779	12-03-81
		BE-A- 878663	07-03-80
		CA-A- 1149564	12-07-83
		CA-A- 1155265	18-10-83
		EP-A, B 0016817	15-10-80
		SU-A- 1163801	23-06-85
		WO-A- 8000550	03-04-80
US-A-4820466	11-04-89	JP-A- 61209123	17-09-86
		US-A- 4950151	21-08-90
EP-A-0371769	06-06-90	AU-B- 636586	06-05-93
		AU-A- 4561489	07-06-90
		GB-A, B 2225551	06-06-90
		JP-A- 2258323	19-10-90
WO-A-8002671	11-12-80	AT-T- 9292	15-09-84
		EP-A, B 0038798	04-11-81
		GB-A, B 2060469	07-05-81