

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 822 012 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
04.02.1998 Bulletin 1998/06

(51) Int Cl.⁶: **B05D 7/16**, B05D 7/00,
E01D 19/16, D07B 1/16

(21) Numéro de dépôt: **97401839.2**

(22) Date de dépôt: **23.07.1997**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorité: **30.07.1996 FR 9609559**

(71) Demandeur: **ELF ATOCHEM S.A.**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Deroch, Maxime**
27300 Bernay (FR)

• **Bonnet, Evelyne**
60260 Lamorlaye (FR)
• **Flat, Jean-Jacques**
27470 Serquigny (FR)

(74) Mandataire: **Neel, Henry**
Elf Atochem S.A.,
4-8, Cours Michelet,
La Défense 10
F-92800 Puteaux (FR)

(54) **Revêtement de surfaces métalliques son application aux tubes et aux câbles**

(57) L'invention concerne une surface métallique revêtue comprenant successivement en partant du métal au moins une couche de polyuréthane, et au moins une couche de polymère thermoplastique, un liant pou-

vant être disposé entre le polyuréthane et le polymère thermoplastique.

Elle est utile pour recouvrir des tuyaux, des câbles électriques, des câbles de télécommunication et des haubans.

EP 0 822 012 A1

Description

La présente invention concerne un revêtement de surface métallique et son application aux tubes et aux câbles, elle concerne plus particulièrement un revêtement comprenant successivement en partant du métal, une couche de polyuréthane et une couche de polymère thermoplastique, un liant d'adhésion pouvant être disposé entre le polyuréthane et le polymère thermoplastique.

Le but de l'invention est un revêtement :

- qui présente une bonne adhérence, qu'on peut traduire par exemple par la force de pelage,
- qui présente une bonne résistance au cisaillement (c'est-à-dire aux efforts axiaux),
- qui présente une bonne flexibilité et une bonne élasticité,
- qui résiste à la corrosion.

La présente invention est utile par exemple pour revêtir la surface extérieure de tuyaux, pour enrober des câbles électriques ou téléphoniques ou des câbles métalliques tels que des haubans.

DE 3 422 920 décrit des revêtements de tuyaux en acier comprenant successivement une couche de résine epoxy, une couche de polypropylène greffé et finalement une couche extérieure d'un mélange de polypropylène et d'un copolymère bloc polypropylène/polyéthylène. La température de transition vitreuse (T_g) de la résine epoxy est comprise entre 80 et 94° C. Ces revêtements conviennent pour l'eau chaude à 90° C.

Re 30 006 décrit des revêtements de tuyaux en acier comprenant successivement une résine epoxy et un polyéthylène modifié par greffage ou copolymérisation avec l'anhydride maléique.

Les résines epoxy ne sont pas assez flexibles et ne sont pas parfaites pour la protection contre l'humidité.

EP 185 058 décrit des câbles de télécommunication revêtus par des polyuréthanes pour la protection contre l'humidité, mais ces câbles n'ont pas de revêtement thermoplastique.

Les revêtements de l'invention grâce à cette résistance au cisaillement présentent une très grande cohésion, ainsi pour un câble électrique qui doit résister aux efforts de son propre poids ou supporter le poids de boîtes de connexion ou d'autres instruments, il est nécessaire que les efforts transmis par l'intermédiaire de la couche de polymère thermoplastique puissent être répartis dans tout le câble y compris dans l'âme métallique. Il est utile aussi que lors du raccordement de deux câbles électriques, la boîte de raccordement puisse prendre appui sur les revêtements extérieurs des deux câbles à raccorder sans qu'il en résulte une décohésion à l'intérieur du câble et qu'ainsi les efforts tels que les forces de traction sur les câbles puissent être transmises. Il est alors possible de faire le raccordement en ne dénudant le câble qu'au minimum. Les câbles électriques

doivent aussi supporter l'enroulement, c'est pourquoi il est important que le revêtement selon la présente invention présente une bonne flexibilité.

Il en est de même pour les câbles métalliques qui peuvent transmettre les efforts par leur revêtement.

L'invention est utile pour les torons individuellement protégés des ouvrages de génie civil suspendus.

On connaît des torons individuellement protégés comportant plusieurs fils d'acier torsadés entourés par une gaine extérieure en matière plastique flexible, les fils d'aciers torsadés laissant à l'intérieur de cette gaine des espaces interstitiels qui sont comblés par un matériau protecteur.

Ces torons individuellement protégés sont habituellement utilisés pour réaliser des haubans de pont, et ils se sont révélés particulièrement efficaces pour protéger ces haubans contre la corrosion.

Le matériau protecteur utilisé dans ces torons individuellement protégés de l'art antérieur est généralement constitué par de la cire ou de la graisse, de sorte que ces torons individuellement protégés ne peuvent pas efficacement transmettre des efforts axiaux importants depuis leur gaine extérieure vers leurs fils d'acier torsadés.

C'est la raison pour laquelle de tels torons individuellement protégés ne peuvent pas être utilisés pour réaliser les câbles porteurs des ponts suspendus, de couvertures suspendues, ou d'autres ouvrages suspendus, car de tels câbles porteurs doivent reprendre par frottement des efforts dirigés parallèlement à leur axe, efforts qui sont transmis par des colliers de serrage auxquels une structure de génie civil est suspendue par l'intermédiaire de suspentes.

Dans les ponts suspendus ou couvertures suspendues, on a donc recours à des câbles porteurs formés par des faisceaux de brins ou de torons d'acier nus. Ces câbles porteurs sont entourés d'une couche protectrice extérieure qui peut être constituée par de la peinture, du bitume ou une gaine tubulaire, mais cette couche protectrice est interrompue au niveau des colliers, serrés directement sur l'acier.

Cette configuration présente les inconvénients graves suivants :

- les colliers doivent être très fortement serrés sur les câbles porteurs, d'une part compte tenu de la médiocrité du coefficient de frottement acier sur acier et, d'autre part pour limiter les mouvements relatifs entre les brins d'acier, générateurs d'usure et de fatigue par "fretting corrosion" (également appelée "fatigue induite par petits débattements" ou "usure induite par petits débattements") : ce serrage intense nécessite des colliers très longs (par exemple jusqu'à 2 mètres) et massifs, serrés par de nombreux boulons,
- les phénomènes de fatigue par "fretting corrosion" ne sont jamais complètement évités, ce qui entraîne à la fois un desserrage des colliers et la rupture

des brins constitutifs du câble porteur,

- et les phénomènes de corrosion chimique sont extrêmement fréquents.

L'art antérieur FR 2739113 a proposé de revêtir le toron et de combler les espaces entre les fils métalliques avec du polybutadiène puis de revêtir le toron d'une gaine de polyéthylène en disposant un polyéthylène greffé pour renforcer la liaison entre le polybutadiène et la gaine de polyéthylène.

Grâce à cette disposition on transmet de façon efficace les efforts axiaux depuis la gaine extérieure du toron jusqu'à ses fils d'acier torsadés, à la fois par adhérence de surface et adhérence de forme du polybutadiène sur la gaine extérieure et sur les fils d'acier torsadés, et par résistance du polybutadiène au cisaillement.

De plus, lorsqu'on utilise de tels torons individuellement protégés pour constituer les câbles porteurs d'un pont ou autre ouvrage suspendu, il n'est plus nécessaire de serrer les colliers de suspentes de façon aussi intense que dans l'art antérieur, du fait que des gaines des torons individuellement protégés présentent un bon coefficient de frottement.

En outre, les phénomènes de fatigue par "fretting corrosion" sont évités puisqu'il n'y a plus de contact direct entre les fils d'acier d'un toron à l'autre.

Enfin, un câble porteur constitué de torons selon l'invention résiste parfaitement à la corrosion chimique.

Cependant le polybutadiène doit être vulcanisé pour présenter une bonne résistance au vieillissement et garder un caractère élastomérique pour éviter la pénétration de l'eau dans les torons tout en continuant d'assurer la liaison mécanique avec la gaine en polyéthylène.

Le polybutadiène une fois vulcanisé n'est plus thermoplastique, il faut donc le vulcaniser après avoir revêtu le toron ce qui est très compliqué. Le revêtement de la présente invention est beaucoup plus simple, le polyuréthane se forme pendant le revêtement de la surface métallique, il adhère mieux à la surface métallique, est parfaitement hydrophobe et remplit parfaitement tout l'espace entre les faisceaux de brins ou de torons d'acier nus. La présente invention concerne aussi le dispositif comprenant ces faisceaux de brins ou de torons d'acier revêtus formant un câble et entourés d'un collier métallique constitué de deux coques sensiblement hémicylindriques qui sont serrées autour du câble au moyen de boulons, ledit collier est muni d'au moins un crochet.

La présente invention est donc une surface métallique revêtue comprenant successivement en partant du métal : au moins une couche de polyuréthane, et au moins une couche de polymère thermoplastique, un liant pouvant être disposé entre le polyuréthane et le polymère thermoplastique.

La surface métallique peut être par exemple un câble électrique, téléphonique, la surface extérieure d'un tuyau, ou un hauban. S'agissant des câbles ou des

haubans la partie métallique peut être à section circulaire ou être un ensemble de câbles à section circulaire ainsi qu'il est habituel dans les câbles électriques ou les haubans.

On entend par hauban des câbles métalliques utilisés pour leur résistance à la traction et formés en général de plusieurs éléments à section circulaire qui sont torsadés. Leur diamètre peut être de quelques millimètres à plusieurs centimètres. Plusieurs câbles formés d'éléments torsadés peuvent eux-mêmes être réunis pour former un seul hauban.

Le métal peut être l'acier, le cuivre, l'aluminium, le zinc, l'inox ou leurs alliages ou même l'acier galvanisé.

La surface peut donc être soit une surface simple comme la surface extérieure d'un tuyau soit le résultat de plusieurs éléments torsadés soit la réunion de câbles formés eux-mêmes de plusieurs éléments torsadés. Cette surface est donc recouverte d'au moins une couche de polyuréthane.

Avantageusement, on dispose le polyuréthane de manière à recouvrir toute la surface ou les surfaces des différents éléments et qu'on obtienne essentiellement un cylindre dont la surface extérieure est du polyuréthane. L'avantage du polyuréthane est qu'il recouvre bien les métaux et que dans le cas de surfaces complexes comme les éléments torsadés, il pénètre au cœur du câble ou du hauban. On utilise de préférence des polyuréthanes hydrophobes. Ces polyuréthanes sont résistants aux solutions aqueuses acides, basiques ou salines et à l'hydrolyse. Ils présentent une bonne isolation électrique, adhèrent aux métaux et conservent une certaine flexibilité entre - 65° C et + 100° C. Les polyuréthanes résultent de la réaction d'au moins un polyol avec au moins un polyisocyanate et éventuellement un allongeur de chaîne.

Les polyols utilisables selon la présente invention peuvent être choisis parmi les polyesters-polyols, les polyéthers-polyols, les polythioéthers-polyols, les polyacétals-polyols, les polycarbonates-polyols, les polyestér-amides-polyols, les polyamides-polyols, les polydiènes-polyols et le mélange d'au moins deux des polyols précités.

A titre de polyesters portant des groupes hydroxy, on citera les produits de réaction d'alcools polyvalents, de préférence divalents, accompagnés éventuellement d'alcools trivalents, et d'acides carboxyliques polyvalents, et de préférence divalents. A la place des acides polycarboxyliques libres, on peut également utiliser à la préparation des polyesters les anhydrides d'acides polycarboxyliques correspondants ou esters d'acides polycarboxyliques et d'alcools inférieurs correspondants ou leurs mélanges. Les acides polycarboxyliques peuvent être de nature aliphatique, cycloaliphatique, aromatique et/ou hétérocyclique et éventuellement substitués, par exemple par des atomes d'halogène, et/ou saturés.

A titre d'illustration de tels acides carboxyliques et dérivés, on citera : les acides succinique, adipique,

subérique, azélaïque, sébacique, phtalique, triméllitique, les anhydrides phtalique, tétrahydrophtalique, hexahydrophtalique, tétrachlorophtalique, endométhylène-tétrahydrophtalique, glutarique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide fumarique, les acides gras insaturés dimérisés et trimérisés éventuellement en mélange avec des acides gras insaturés monomères comme l'acide oléique ; le téréphtalate de diméthyle et le téréphtalate de bis-glycol.

Parmi les alcools polyvalents, on citera par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-et 1,3-propanediol, le 1,4-et 2,3-butanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,8-octanediol, le glycol néopentylique, le 1,4-bis-hydroxyméthylcyclohexane, le 2-méthyl-1,3-propanediol, le glycérol, le triméthylolpropane, le 1,2,6-hexanetriol, le 1,2,4-butanetriol, le triméthyloléthane, le pentaérythritol, le quinitol, le mannitol, le sorbitol, le formitol, le méthylglucoside, et également le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le tétra-éthylène-glycol et les polyéthylène-glycols supérieurs, le dipropylène-glycol et les propylènes-glycols supérieurs et le dibutylène-glycol et les polybutylène-glycols supérieurs. Les polyesters peuvent porter des groupes carboxyle dans certaines positions terminales. On peut également utiliser des polyesters de lactones, par exemple de l'épsilon-caprolactone, ou d'acides hydroxycarboxyliques, par exemple de l'acide oméga-hydroxycaproïque.

Les polyéthers-polyols utilisables selon l'invention portant au moins 2, en général 2 à 8, de préférence 2 à 3 groupes hydroxy, sont ceux du type connu en soi qu'on obtient par exemple par polymérisation d'époxydes comme l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, le tétrahydrofurane, l'oxyde de styrène ou l'épichlorhydrine sur eux-mêmes, par exemple en présence de catalyseurs de Lewis tels que BF_3 , ou par addition de ces époxydes de préférence de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène, éventuellement en mélange ou successivement, sur des composants de départ portant des atomes d'hydrogène réactif comme l'eau, les alcools, l'ammoniaque ou des amines, par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,3 ou 1,2 propanediol, le triméthylolpropane, le glycérol, le sorbitol, le 4,4'-dihydroxydiphénylpropane, l'aniline, l'éthanolamine ou l'éthylène-diamine. On peut également utiliser conformément à l'invention des polyéthers de saccharose ou des polyéthers condensés sur formitol ou sur formose. Dans de nombreux cas, on préfère les polyéthers contenant des proportions prépondérantes jusqu'à 90 % en poids, par rapport à tous les groupes OH présents dans le polyéther) de groupes OH primaires.

A titre de polythioters-polyols, on citera en particulier les produits de condensation du thiodiglycol sur lui-même et/ou sur d'autres glycols, des acides dicarboxyliques, du formaldéhyde, et des acides aminocarboxyliques ou des aminoalcools. Selon la nature du second composant, les produits obtenus sont par exemple des polythioéthers mélangés, des polythioéther-esters ou des polythioéther-ester-amides.

A titre d'illustration de polyacétals-polyols, on citera par exemple ceux qu'on peut préparer à partir de glycols comme le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le 4,4'-dihydroxyéthoxydiphényldiméthylméthane, l'hexanediol et le formaldéhyde. On peut également utiliser dans l'invention des polyacétals obtenus par polymérisation d'écétals cycliques comme par exemple le trioxane.

A titre d'illustration de polycarbonates portant des groupes hydroxy, on citera ceux de type connu en soi qu'on obtient par exemple par réaction de diols comme le propane-diol-1,3, le butane-diol-1,4 et/ou l'hexanediol-1,6, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le tétraéthylène-glycol ou le thiodiglycol, avec des carbonates de diaryle, par exemple le carbonate de diphényle, ou le phosgène;

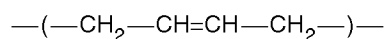
A titre d'illustration de polyesteramides-polyols et polyamides-polyols, on citera par exemple les condensats principalement linéaires obtenus à partir d'acides carboxyliques polyvalents saturés ou insaturés et de leurs anhydrides et d'aminoalcools polyvalents saturés ou insaturés, diamines, polyamines et leurs mélanges.

On peut également utiliser des polyols contenant déjà des groupes uréthane ou urée, ainsi que des polyols naturels éventuellement modifiés comme l'huile de ricin.

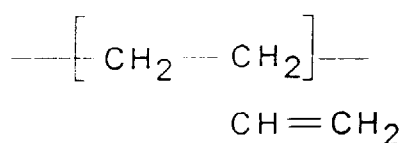
A titre d'illustration de polydiènes-polyols utilisables selon la présente invention, on citera les oligomères de diène conjugué hydroxytélechélique qui peuvent être obtenus par différents procédés tels que la polymérisation radicalaire de diène conjugué ayant de 4 à 20 atomes de carbone en présence d'un amorceur de polymérisation tel que le peroxyde d'hydrogène ou un composé azoïque tel que l'azobis-2,2'[méthyl-2, N-(hydroxy-2éthyl)propionamide] ou la polymérisation anionique de diène conjugué ayant de 4 à 20 atomes de carbone en présence d'un catalyseur tel que le naphthalène dilithium.

Selon la présente invention, le diène conjugué du polydiène-polyol est choisi dans le groupe comprenant le butadiène, l'isoprène, le chloroprène, le pentadiène-1,3, le cyclopentadiène. La masse molaire moyenne en nombre des polyols utilisables peut varier de 500 à 15 000 et de préférence de 1000 à 3000.

Selon la présente invention, on utilisera de préférence un polydiène-polyol à base de butadiène. Avantagusement, le polydiène glycol comprend 70 à 85 % en mole de préférence 80 % de motifs



et 15 à 30 % de préférence 20 % de motifs



Convienient également les copolymères de diènes conjugués et de monomères vinylique et acrylique tels que le styrène, l'acrylonitrile.

On ne sortirait pas de l'invention si on utilisait des oligomères hydroxytélechéliques de butadiène époxydés sur la chaîne ou bien encore des oligomères hydrogénés hydroxytélechéliques de diènes conjugués.

Selon la présente invention, les polydiènes-polyols peuvent avoir des masses moléculaires moyennes en nombre au plus égale à 7000 et de préférence comprise entre 1000 et 3000.

L'indice d'OH exprimé en mlq/g est compris entre 0,5 et 5, leur viscosité est comprise entre 1000 et 10 000 M.Pa.s

A titre d'illustration de polydiènes-polyols, on citera les polybutadiènes à terminaisons hydroxylées commercialisés par la Société ELF ATOCHEM S.A. sous les dénominations Poly Bd®R45 HT et Poly Bd®R20 LM.

On peut utiliser des mélanges des composés précédemment mentionnés tels que par exemple des mélanges de polyéthers-polyols et de polydiènes-polyols.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si on utilisait des composés polyaminés ayant une masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ comprise entre 500 et 5000.

A titre d'illustration de tels composés, on citera les polyoxypropylènes terminés par des fonctions NH₂, les polyoxytétraméthylènes et les polybutadiènes terminés par des fonctions NH₂, les copolymères butadiène/styrène et butadiène/acrylonitrile terminés par des fonctions NH₂.

Par allongeur de chaîne, on désigne présentement des composés portant au moins deux fonctions réactives avec les fonctions isocyanates.

Comme exemples de telles fonctions réactives, on citera les fonctions hydroxyle et les fonctions amine.

Selon l'invention, l'allongeur de chaîne peut être choisi parmi les polyols. Leur masse moléculaire peut être comprise entre 62 et 500.

A titre d'illustration de tels composés, on citera l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le dipropylène glycol, le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le 2-éthyl-1,3-hexanediol, le N,N bis(hydroxy-2 propyl)aniline, le 3-méthyl-1,5-pentanediol et le mélange d'au moins deux des composés précités.

On peut également utiliser comme allongeurs de chaîne des polyamines. Leur masse moléculaire peut être comprise entre 60 et 500.

A titre d'illustration de telles polyamines, on citera l'éthylène diamine, la diphenyl méthane diamine, l'isophoronediamine, l'hexaméthylenediamine, la diéthyltoluenediamine.

On utilisera au moins une partie en poids d'un ou plusieurs allongeurs de chaîne précités pour 100 parties en poids de polyol mis en oeuvre et, de préférence 5 à 30 parties en poids.

On peut ajouter un catalyseur qui peut être choisi dans le groupe comprenant des amines tertiaires, des

imidazoles et des composés organométalliques.

A titre d'illustration d'amines tertiaires, on peut citer le diaza-1,4 bicyclo [2.2.2]octane (DABCO).

A titre d'illustration de composés organométalliques, on peut citer le dibutyl dilaurate d'étain, le dibutyl diacétate d'étain.

Les quantités de catalyseur peuvent être comprises entre 0,01 et 5 parties en poids pour 100 parties en poids de polyol.

La composition selon l'invention peut contenir en outre des charges inertes et divers additifs tels que des anti-oxydants, des anti U-V.

Selon la présente invention, le polyisocyanate utilisé peut être un polyisocyanate aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique ayant au moins deux fonctions isocyanate dans sa molécule.

A titre d'illustration de polyisocyanate aromatique, on citera le 4,4'-diphényl-méthane diisocyanate (MDI), les MDI modifiés liquides, les MDI polymériques, le 2,4- et le 2,6-toluylène diisocyanate (TDI) ainsi que leur mélange, le xylylène diisocyanate (XDI), le triphénylméthane triisocyanate, le tétraméthylxylylène diisocyanate (TMXDI), le paraphénylène diisocyanate (PPDI), le naphthalène diisocyanate (NDI).

Parmi les polyisocyanates aromatiques, l'invention concerne de préférence le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate et tout particulièrement les MDI modifiés liquides.

A titre d'illustration de polyisocyanate aliphatique on citera l'hexaméthylène diisocyanate (HMDI) et ses dérivés, le triméthylhexaméthylène diisocyanate.

A titre d'illustration de polyisocyanate cycloaliphatique on citera l'isophorone diisocyanate (IPDI) et ses dérivés, le 4,4'-dicyclohexylméthanediiisocyanate et le cyclohexyl diisocyanate (CHDI).

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si l'on utilisait des prépolymères d'isocyanates obtenus par réaction d'un polyisocyanate mentionné précédemment avec un polyol tel que notamment polyéther-polyol, polyester-polyol et polydiène-polyol ou avec une polyamine.

Avantageusement les isocyanates sont utilisés en des quantités telles que le rapport molaire NCO/OH est compris entre 0,3 et 2 et, de préférence, compris entre 0,5 et 1,2.

Le rapport molaire NCO/OH doit être calculé en tenant compte de la présence des fonctions réactives avec les fonctions isocyanates, telles que les fonctions hydroxyles et/ou amines, de l'allongeur de chaîne.

On peut aussi ajouter dans la formulation du polyuréthane, c'est-à-dire dans le mélange des différents ingrédients avant ou au cours de la polymérisation, des promoteurs d'adhésion tels que des silanes fonctionnels c'est à dire des produits ayant une extrémité trialkoxysilane et une fonction organique telle qu'amine, époxy ou vinyl, des agents de couplage tels que des acides ou anhydrides d'acides carboxyliques insaturés et des charges minérales telles que du carbonate de cal-

cium, des agents antibullants, anti U.V., des tamis moléculaires, des pigments anticorrosion et des ignifugeants.

Le liant éventuel est tout produit qui permet de faire adhérer la couche de polyuréthane et la couche de polymère thermoplastique tout en donnant une cohésion à l'ensemble ainsi qu'il a été expliqué plus haut à moins que le polymère ait une bonne adhérence sur le polyuréthane.

On utilise avantageusement des polyoléfines fonctionnalisées.

A titre d'exemple de liant, on peut citer :

- le polyéthylène, le polypropylène, les copolymères de l'éthylène et d'au moins une alpha oléfine, des mélanges de ces polymères, tous ces polymères étant greffés par des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple, l'anhydride maléique. On peut aussi utiliser des mélanges de ces polymères greffés et de ces polymères non greffés.
- les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi (i) les acides carboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters, (ii) les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés, (iii) les acides dicarboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters, leurs hemiesters, leurs anhydrides, éventuellement les epoxydes insaturés à condition que le copolymère ne contienne pas de fonction acide ; ces copolymères pouvant être greffés ou copolymérisés.

On utilise avantageusement les polyoléfines greffées par l'anhydride maléique.

A titre d'illustration de tels copolymères, on peut citer les copolymères éthylène / (méth)acrylate d'alkyle / anhydride maléique ou acide acrylique.

- éthylène / (méth)acrylate d'alkyle / epoxyde insaturé tel que le (méth)acrylate de glycidyle ;
- éthylène / acétate de vinyle / anhydride maléique ou acide acrylique ;
- éthylène / acétate de vinyle / epoxyde insaturé tel que le (méth)acrylate de glycidyle ;
- (éthylène / acétate de vinyle) greffé par l'anhydride maléique, l'acide acrylique ou un epoxyde insaturé ;
- (éthylène / (méth)acrylate d'alkyle) greffé par l'anhydride maléique, l'acide acrylique ou un epoxyde insaturé.

L'épaisseur de cette couche de liant peut être comprise entre 15 et 500 µm.

Quant à la couche de polymère thermoplastique, il peut s'agir par exemple d'un polyamide, d'une polyoléfine, d'un polymère fluoré, d'une résine styrénique ou d'un polyester.

Le polyamide peut être le PA-6, le PA-6,6, le PA-11, le PA-12.

La polyoléfine peut être un polyéthylène, un copolymère de l'éthylène et d'une alpha oléfine, un polypropylène homo ou copolymère, un copolymère de l'éthylène et d'un ester vinylique d'acide carboxylique saturé.

Le polymère fluoré peut être le PVDF.

La résine styrénique peut être le polystyrène.

Le polyester peut être le PET ou le PBT.

On utilise avantageusement les polyéthylènes haute densité et moyenne densité.

Le polymère thermoplastique peut aussi contenir un produit facilitant l'adhésion sur le polyuréthane. Ce produit peut être le polymère thermoplastique greffé ou le liant cité ci-dessus.

L'épaisseur de cette couche de polymère thermoplastique est fonction des propriétés recherchées, elles peuvent être comprises entre 1 et 30 mm.

La présente invention concerne aussi un procédé de fabrication de ces surfaces revêtues dans lequel on dépose le polyuréthane, avant la fin de la polymérisation, sur la surface métallique puis on achève la polymérisation éventuellement par chauffage, on chauffe la surface extérieure de la couche de polyuréthane puis on la recouvre avec le polymère thermoplastique et ensuite on refroidit. Le dépôt de la couche de polyuréthane est fonction de la nature de la surface métallique. Si il s'agit de la surface extérieure d'un tuyau en acier, on procédera avantageusement à un dégraissage puis un sablage à moins que la surface ne soit déjà galvanisée. Il en est de même pour les câbles tels que les haubans. Le polyuréthane se présente sous forme d'au moins deux parties liquides qu'on mélange au moment de l'application sur la surface métallique. L'une des parties contient le polyol, l'autre l'isocyanate, la troisième éventuellement le catalyseur. Les autres ingrédients sont répartis entre les parties, selon leur réactivité et leur compatibilité. On opère avantageusement à température ambiante par exemple entre 10 et 50° C. Mais on ne sortirait pas du cadre de l'invention si on opérait à 60 ou 80° C. Généralement, la réaction entre le polyol, le polyisocyanate et l'allongeur de chaîne a lieu entre 50 et 80° C en quelques minutes. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un système polyuréthane monocomposant en poudre à activation thermique.

On procède donc au revêtement de la surface métallique avec le polyuréthane puis quand la surface est bien revêtue, on chauffe pour polymériser. Par exemple, pour la surface extérieure d'un tuyau, on dépose le polyuréthane (avant polymérisation) par couchage ou laminage, ou par une filière plate produisant un ruban continu qu'on enroule autour du tube par la rotation du tube sur lui-même. Pour un câble électrique ou un hauban, on peut procéder par une filière annulaire qui dépose le mélange des deux parties autour du câble ou du hauban. Si il s'agit de plusieurs éléments torsadés, on procède de même en veillant à bien remplir tous les interstices entre les différents éléments. La couche de polyuréthane étant déposée et polymérisée, on procède ensuite au dépôt de la couche éventuelle de liant et du

polymère thermoplastique. Avantageusement, après le polyuréthane soit complètement polymérisé, c'est-à-dire qu'on ait atteint le temps dit "hors collant", on chauffe sa surface extérieure par exemple par un tunnel chauffant ou par induction à une température d'environ 30 ou 40° C inférieure à celle d'extrusion du liant puis on dépose le liant et le polymère thermoplastique, soit par coextrusion dans des filières annulaires pour les petits diamètres de tubes ou pour les câbles et haubans soit par des filières plates produisant des rubans qu'on enroule. On effectue ensuite un refroidissement à l'eau.

Exemples

On utilise les produits suivants :

- PolyBd®R45 HT : polybutadiène hydroxylé de $\overline{Mn}$ égale à 2800 (déterminée par chromatographie d'exclusion stérique), présentant un indice d'hydroxyle I_{OH} exprimé en milliéquivalent par gramme (meq/g) égal à environ 0,83, une viscosité en m.Pa.s (cp) à 30°C égale à 5000 et une densité égale à 0,90 ;

Voranol RA 100 : désigne un polyether polyol de $\overline{Mn}$:209, de nombre d'hydroxy 530 mg KOH/g, de viscosité 900 à 1 500 m. P.a.s et densité 1,055 à 25 °C.

Carbonate de calcium : OMNYA 90 T désigne un produit de granulométrie diamètre moyen 1,1 µm.

Silane A 187 : désigne un gamma-glucidoxypopyl-triméthoxysilane liquide de densité 1,09 à 250 °C et poids moléculaire 236.

Isonate 143 M : désigne un diisocyanate de diphenylmethane modifié de viscosité 30 poises de densité à 25 °C, 1,210 et NCO 29,4 %.

OREVAC 1: désigne un mélange de copolymère de copolymères éthylène alphaloléfine greffés par de l'anhydride maléique de MF1.1 à 190° C 2,16 kg et contenant 0,5 % en poids d'anhydride maléique.

PEHD: est un polyéthylène haute densité (TUB 71 de SOLVAY).

Exemple 1 : on prépare la formulation de polyuréthane suivante.

- Polyol : PolyBd®R45 HT 100 g
- Anhydride maléique 1 g
- Allongeur de chaîne (polyol court) : Voranol RA 100 17.5 g
- Charge : carbonate de calcium : Omnya 90 T 100 g
- promoteur d'adhésion : epoxy silane : Silane A 187 1.1 g
- Isonate 143 M (NCO/OH = 1.05) 36 g

Elle est obtenue par mélange d'une première partie

contenant le polyol, l'allongeur de chaîne, le carbonate le silane et le MAH et d'une deuxième partie contenant l'isocyanate.

La première partie est homogénéisée et dégazée sous vide (1 heure, 80 °C sous 1 360 Pa de pression absolue). Puis on mélange les deux solutions et on dépose à la température ambiante (20° C) le mélange sur la surface extérieure d'un tuyau en acier galvanisé de diamètre extérieur 115, d'épaisseur 6,5mm, longueur.3 m.

Puis on laisse réticuler.

L'épaisseur de la couche de polyuréthane est 0,5 à 1 mm.

A l'aide d'un four à induction, on chauffe le tube ainsi revêtu de polyuréthane à 180°C-190°C puis on recouvre par une couche de liant (OREVAC 1) de 200 à 300 µm d'épaisseur puis une couche de 2,50 à 3 mm de PEHD. Le liant et le PEHD sont déposés chacune par une filière plate produisant un ruban continu qu'on enroule autour du tube par la rotation du tube sur lui-même. Le tube revêtu est ensuite refroidi à l'eau pendant 5 minutes.

Des tests de pelage à la température de 23° C selon la norme.DIN 30670 ont été réalisés. Sur un échantillon extrait d'un tube en acier galvanisé revêtu et dont la température de chauffage avant revêtement par le liant et le PEHD par induction était aux alentours de 190° C (± 5° C), nous avons obtenu une force de pelage moyenne de 175 N/cm. La rupture est cohésive dans le polyuréthane.

Revendications

1. Surface métallique revêtue comprenant successivement en partant du métal au moins une couche de polyuréthane, et au moins une couche de polymère thermoplastique, un liant pouvant être disposé entre le polyuréthane et le polymère thermoplastique.
2. Surface métallique revêtue selon la revendication 1 choisie parmi la surface extérieure des tuyaux, les câbles ou les ensembles de câbles torsadés des haubans, les câbles électriques et les câbles de télécommunications.
3. Surface revêtue selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le polyol constituant le polyuréthane est un polydiène polyol.
4. Surface revêtue selon la revendication 3 dans laquelle le polyol constituant du polyuréthane est un polybutadiène à terminaisons hydroxylées.
5. Surface métallique selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le liant est une polyoléfine greffée par de l'anhydride maléique.

6. Surface revêtue selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la couche de polymère thermoplastique est choisie parmi les polyamides, les polyoléfinés, les polymères fluorés, les résines styréniques ou les polyesters. 5
7. Procédé de fabrication de la surface revêtue de l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel on dépose le polyuréthane avant la fin de la polymérisation sur la surface métallique, puis on achève la polymérisation éventuellement par chauffage, on chauffe la surface extérieure de la couche de polyuréthane puis on la recouvre éventuellement avec le liant puis le polymère thermoplastique et ensuite on refroidit. 10 15
8. Dispositif comprenant des faisceaux de brins ou de torons d'acier ayant un revêtement selon l'une des revendications 1 à 6 et formant un câble et entourés d'un collier métallique constitué de deux coques sensiblement hémicylindriques qui sont serrées autour du câble au moyen de boulons, ledit collier étant muni d'au moins un crochet. 20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 97 40 1839

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP 0 054 209 A (BASF FARBEN & FASERN) 23 juin 1982 * revendications *	1.2.6,7	B05D7/16 B05D7/00 E01D19/16 D07B1/16
X	EP 0 054 210 A (BASF FARBEN & FASERN) 23 juin 1982 * revendications *	1.2.6,7	
X	EP 0 248 310 A (BAYER AG) 9 décembre 1987 * revendications *	1	
X	EP 0 254 194 A (PPG INDUSTRIES INC) 27 janvier 1988 * revendications 20-29 *	1,6	
X	FR 2 091 655 A (MITSUBISHI RAYON CO. LTD.) 14 janvier 1972 * page 5, ligne 16 - ligne 25; revendications *	1,6	
X	FR 2 053 318 A (UNITECTA OBERFLAECHENSCHUTZ; HEIN LEHMANN CO AG)	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Y	* le document en entier *	8	B05D E01D D07B
P.Y	FR 2 739 113 A (FREYSSINET INT STUP) * le document en entier *	8	
A	US 3 671 622 A (HUMPHRIES DARRAL V) * colonne 2, ligne 30 - ligne 46; revendications *	8	
A	FR 790 494 A (G. IMBAULT ET AL.) 21 novembre 1935 * revendications; figures *	8	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 6 novembre 1997	Examineur Brothier, J-A
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			

EPO FORM 1503 03 82 (Pst)(02)