

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication : **2 925 865**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : **08 52251**

51) Int Cl⁸ : **B 32 B 27/34** (2006.01), B 32 B 27/20

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 04.04.08.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 03.07.09 Bulletin 09/27.

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

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

72) Inventeur(s) : BRULE BENOIT et BAUMERT
MARTIN.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) :

54) STRUCTURE MULTICOUCHE COMPRENANT UNE COUCHE BARRIERE COMPRENANT DES NANOPARTICULES.

57) L'invention porte sur une structure multicouche comprenant au moins les trois couches successives suivantes:
- une couche formée d'une composition comprenant au moins un polyamide A présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote compris entre 8 et 18,
- une couche de liant,
- une couche barrière formée d'une composition comprenant au moins un polyamide B présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote compris entre 4 et 7, et des nanoparticules.

L'invention porte également sur l'utilisation d'une telle structure, notamment lorsqu'elle se présente sous la forme d'un tube, pour le transport de bio-essence.

FR 2 925 865 - A1



La présente invention concerne une structure multicouche comprenant au moins une couche formée d'une composition comprenant un polyamide et des nanoparticules, en tant que couche barrière.

5 Les structures multicouches classiquement utilisées pour stocker ou transporter les carburants classiques se présentent sous la forme de tuyaux, réservoirs, bouteilles, connecteurs ou encore conteneurs, sans que la présente énumération ne soit limitative.

10 De telles structures comportent généralement au moins une couche formée d'une composition comprenant un polymère dit barrière afin de conférer à ces structures d'excellentes propriétés d'étanchéité, c'est-à-dire une très faible perméabilité au carburant stocké ou transporté.

Un polymère barrière classiquement utilisé dans les structures multicouches est le copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique (EVOH).

15 Or, la Demanderesse a constaté que les performances en terme d'imperméabilité des structures multicouches comprenant une couche à base d'EVOH ne sont pas satisfaisantes, ces structures perdant leurs propriétés barrières, en particulier au contact des bio-essences.

20 Les bio-essences sont des carburants dont la composition comprend des teneurs en alcools, comme le méthanol et surtout l'éthanol, plus élevées que les essences usuellement utilisées. Certaines bio-essences peuvent contenir jusqu'à 85%, voir jusqu'à 95%, en volume d'alcools.

25 Face à l'arrivée de ces bio-essences, il devient donc nécessaire d'adapter la composition de certaines des couches formant les structures multicouches pour rendre performantes de telles structures dans le cadre d'une utilisation pour le stockage ou le transport de ces nouveaux carburants.

A ce jour, seuls les polymères fluorés présentent des résultats satisfaisants en terme d'imperméabilité aux bio-essences, plus particulièrement à celles présentant un fort taux d'alcool, notamment supérieur à 50% en volume.

Toutefois, ces polymères fluorés ne sont pas bon marché.

30 Par conséquent, il est nécessaire de rechercher de nouvelles compositions permettant d'obtenir des matériaux présentant de bonnes propriétés barrières aux structures multicouches destinées à être en contact avec ces nouvelles essences alcoolisées, et intéressant quant à leur prix de revient.

Ce but est atteint par la structure multicouche selon l'invention.

Selon l'invention, la structure multicouche comprend au moins les trois couches successives suivantes :

- 5 - une couche, dite première couche endurente, formée d'une composition comprenant au moins un polyamide A présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote compris entre 8 et 18,
- une première couche de liant,
- 10 - une couche, dite première couche barrière, formée d'une composition comprenant au moins un polyamide B et des nanoparticules, le polyamide B présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote compris entre 4 et 7,

les couches adhérant entre elles par leur zone de contact respective.

15 Il s'est avéré que ce type de structure multicouche incorporant une couche d'une composition à base d'un tel polyamide B et de nanoparticules donne des résultats comparables en terme d'imperméabilité aux bio-essences par rapport aux polymères fluorés tels que le polyfluorure de vinylidène (PVDF) ou le polyéthylènetetrafluoroéthylène (ETFE). Ces résultats comparables sont obtenus avec une réduction de plus de 50% du coût lié aux matières premières entrant dans la composition de la première couche barrière selon l'invention.

20 La présente description va maintenant être décrite de manière plus détaillée, notamment en référence à la figure 1 sur laquelle est représenté le comportement en terme de perméation d'une première couche barrière conforme à l'invention par rapport à d'autres couches en fonction de la teneur en éthanol dans un fluide "C".

25 Par "polyamide", ou PA, au sens de la présente invention, on entend les homopolyamides ainsi que les copolyamides, ces homopolyamides pouvant contenir des motifs aliphatiques et/ou cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

Dans le cas d'un homopolyamide de type PA-X.Y, le nombre d'atomes de carbone par atome d'azote est la moyenne du motif X et du motif Y. Ainsi le 30 PA6.12 est un polyamide à 9 atomes de carbone par atome d'azote (PA en C9). Le PA6.13 est en C9,5. Le PA-12.T est en C10, l'acide téréphtalique T étant en C8.

Dans le cas des copolyamides, le nombre d'atomes de carbone par atome d'azote se calcule selon le même principe. Le calcul est réalisé au prorata molaire des différents motifs amides. Ainsi le copolyamide PA-6.T/6.6 à 60/40% molaire est en C_{6,6} : $60\% \times (6+8)/2 + 40\% \times (6+6)/2 = 6,6$.

5 Le polyamide B est, de préférence, une composition constituée majoritairement d'au moins un polyamide, ce ou ces derniers ayant un rapport entre le nombre d'atomes de carbone sur le nombre d'atomes d'azote (noté C_B) compris entre 4 et 7 (bornes incluses).

10 De préférence, le polyamide B est choisi parmi le PA6, le PA4.6 et le PA6.6.

Le polyamide B peut également être un polyamide comprenant des motifs aromatiques, tel que les polyphthalamides (PPA) et les copolyamides PA6.T/6.6 ou encore PA6.T/6.I/6.6.

15 Le polyamide B, comme précédemment signalé, peut également être constitué d'un ou de mélanges de plusieurs polyamides et/ou copolyamides satisfaisant à la condition imposée sur le rapport C_B.

Les nanoparticules sont des particules de toute forme, l'une au moins de leurs dimensions étant de l'ordre du nanomètre.

20 Avantageusement, ce sont des charges exfoliables lamellaires. En particulier, les charges exfoliables lamellaires sont des silicates et notamment des argiles traitées organophiles ; ces argiles qui se présentent sous forme de feuillets sont rendues organophiles par intercalation entre ceux-ci de molécules organiques ou polymères, et sont obtenues en particulier selon un procédé tel que décrit dans le brevet US 5,578,672.

25 Avantageusement, les argiles utilisées sont du type smectite, soit d'origine naturelle comme notamment les montmorillonites, les bentonites, les saponites, les hectorites, les fluorohectorites, les beidellites, les stibensites, les nontronites, les stipulgites, les attapulgites, les illites, les vermiculites, les halloysites, les stevensites, les zéolithes, les terres à foulon et le mica, soit d'origine synthétique
30 comme les permutites.

D'autres nanoparticules peuvent également être avantageusement utilisées dans le cadre de la composition de la première couche barrière.

Dans une première variante avantageuse de l'invention, les nanoparticules peuvent être des nanoparticules minérales à base de fluoromica telles que celles décrites dans les documents EP 0 787 765 A1 et US 5,414,042. En particulier, les nanoparticules "fluoromica" commercialisées par la société Unitika sont particulièrement intéressantes.

Dans une seconde variante avantageuse de l'invention, les nanoparticules peuvent être des composés à base de phosphate de zirconium et/ou de titane présentant une distance interfeuille inférieur ou égal à 15Å et des feuillets élémentaires présentant un facteur de forme supérieur ou égal à 250. De tels nanoparticules sont notamment décrites dans le document WO 03/070818. En particulier, les nanoparticules commercialisées sous la référence "alpha ZrP" par la société Rhodia sont particulièrement intéressantes.

Selon l'invention, le polyamide B constitue la phase continue de la première couche barrière.

Dans une version avantageuse de l'invention, la composition de la première couche barrière comprend de 1 à 7% en poids, avantageusement de 1 à 5% en poids, et de préférence de 2 à 4% en poids de nanoparticules par rapport au poids total de ladite composition.

Les taux d'incorporation qui viennent d'être indiqués ci-avant correspondent à la proportion de nanoparticules introduites dans la composition de la première couche barrière, ces nanoparticules se présentant sous la forme telle que disponible dans le commerce.

Ainsi, dans le cas où les nanoparticules sont commercialisées sous forme d'un mélange des dites nanoparticules avec un agent de dispersion et/ou un agent exfoliant pour favoriser leur dispersion dans la matrice polymère, les taux d'incorporation correspondent à la proportion pondérales des nanoparticules avec l'agent de dispersion et/ou l'agent exfoliant.

Selon une variante préférée de l'invention, la composition de la première couche barrière comprend en outre au moins une polyoléfine, de telle sorte que cette première couche soit formée d'un alliage comprenant une phase dispersée de polyoléfine dans la matrice de polyamide B.

Cette polyoléfine peut être choisie parmi une polyoléfine fonctionnelle, une polyoléfine non fonctionnelle et leur mélange.

Une polyoléfine non fonctionnelle est classiquement un homopolymère ou un copolymère d'alpha-oléfines.

5 Une polyoléfine fonctionnelle est, de manière générale, une polyoléfine, notamment un homopolymère ou un copolymère d'alpha-oléfines, comprenant une fonction époxy, anhydride ou acide, cette fonction pouvant être introduite par greffage ou par copolymérisation.

10 Des polyoléfines fonctionnelles et des polyoléfines non fonctionnelles convenant pour une composition de première couche barrière comprenant un polyamide et une polyoléfine à matrice polyamide sont très largement décrites dans le document US 2005/0031818 A1, en particulier aux paragraphes [0124] à [0205].

Dans une version avantageuse de l'invention, la proportion pondérale de polyoléfine non fonctionnelle est comprise entre 15 et 35%, avantageusement entre 18 et 30%, par rapport au poids total de la composition de la première couche barrière.

15 Dans une autre version avantageuse de l'invention, la proportion pondérale de polyoléfine fonctionnelle est comprise entre 5 et 20%, avantageusement entre 7 et 15%, par rapport au poids total de la composition de la première couche barrière.

20 Avantageusement, la polyoléfine est choisie parmi les polyéthylènes et les copolymères d'éthylène-

25 Parmi les polyoléfines, on peut notamment citer le polyéthylène haute densité (HDPE), les différents polyéthylènes de basse densité (LDPE, LLDPE ou encore VLDPE), le polypropylène, les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels que les copolymères éthylène/propylène (EPR) et éthylène/propylène/diène (EPDM).

Avantageusement, la polyoléfine fonctionnelle peut être du HDPE ou un copolymère de l'éthylène, comme l'EPR ou l'EPDM, ces composés étant fonctionnalisés par greffage d'anhydride maléique.

30 Selon l'invention, l'épaisseur de la première couche barrière est comprise entre 25 et 800µm, avantageusement entre 200 et 600µm et, de préférence, entre 300 et 500µm.

Le polyamide A de la composition à partir de laquelle est obtenue la première couche endurente de la structure multicouche selon l'invention est, de

préférence, une composition constituée majoritairement d'au moins un polyamide, ce ou ces derniers ayant un rapport entre le nombre d'atomes de carbone sur le nombre d'atomes d'azote (noté C_A) compris entre 8 et 18 (bornes incluses), préférentiellement entre 9 et 18 (bornes incluses).

5 De préférence, le polyamide A est choisi parmi le PA11, le PA12, le PA 6.10, le PA 6.12, le PA10.10, le PA10.12 et les copolyamides PA11/10.T ou encore PA12/10.T, T signifiant acide téréphtalique.

10 Ce polyamide A peut également être constitué d'un mélange de plusieurs polyamides et/ou copolyamides, satisfaisant à la condition imposée sur le rapport C_A .

On désigne par liant, tout produit qui permet aux différentes couches d'adhérer entre elles. On peut notamment utiliser tous les produits connus comme liants de coextrusion de ces matériaux.

15 Ces liants sont avantageusement choisis parmi les polyoléfines fonctionnalisées, les alliages à matrice polyamide et phase dispersée polyoléfine, les copolyamides, le polypropylène greffé, et leurs mélanges.

20 Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, la structure multicouche peut comprendre en outre une seconde couche de liant et une seconde couche endurente formée d'une composition comprenant au moins un polyamide A tel que défini dans la description pour la première couche endurente, les couches étant disposées selon l'ordre successif suivant :

- la première couche endurente,
- la première couche de liant,
- la première couche barrière,
- 25 - la seconde couche de liant,
- la seconde couche endurente.

Bien évidemment, les cinq couches mentionnées ci-dessus adhèrent entre elles dans leur zone de contact respective.

30 Ce mode de réalisation présente l'avantage d'être très flexible, car la couche barrière peut être très fine tout en offrant de remarquables propriétés barrières aux essences alcoolisées. Grâce à cette grande flexibilité, le montage sur le véhicule de la structure multicouche, se présentant notamment sous forme de tube, est grandement facilité.

En outre, une telle structure symétrique présente une meilleure tenue de choc à froid car la première couche barrière, qui est la plus fragile, est proche du centre de la structure multicouche (notion de fibre neutre)

5 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la structure comprend en outre une seconde couche barrière.

De manière avantageuse, cette seconde couche barrière est disposée entre la première couche de liant et la première couche barrière, cette seconde couche barrière adhérant à la première couche de liant et à la couche barrière dans leur zone de contact respective.

10 De manière plus particulièrement préférée, cette seconde couche barrière est formée d'une composition comprenant :

- soit un copolymère éthylène/alcool vinylique (EVOH),
- soit un polyamide B seul ou en mélange avec une polyoléfine, la polyoléfine pouvant être une polyoléfine fonctionnelle, une
- 15 polyoléfine non fonctionnelle ou un mélange des deux,
- soit un polymère fluoré,

la polyoléfine et le polymère fluoré étant avantageusement fonctionnalisés.

20 Ce mode de réalisation présente l'avantage d'élargir les possibilités d'utilisation de la structure multicouche selon l'invention, dans le sens où cette structure peut alors être utilisée quel que soit le pourcentage d'alcool dans l'essence ou la bio-essence. Une telle structure est en quelque sorte très polyvalente.

25 De manière préférentielle, la composition de l'une au moins des couches choisies parmi la première couche endurente, la première couche barrière, la seconde couche endurente et la seconde couche barrière, peut en outre comprendre au moins un additif choisi parmi les plastifiants (le n-butyl benzène sulfonamide ou BBSA), les modifiants chocs, les colorants, les pigments, les azurants, les anti-oxydants et les stabilisants, notamment des stabilisants UV, ou encore des charges, notamment antistatiques, telles que le noir de carbone ou

30 les nanotubes de carbone.

Les différentes couches des structures de l'invention peuvent également contenir des agents glissants et des ignifugeants.

Les structures de l'invention peuvent être fabriquées par des procédés connus de coextrusion, d'extrusion soufflage, de la technique des thermoplastiques.

5 Les structures décrites ci-dessus peuvent se présenter sous la forme d'un tube, d'un récipient, d'un film ou d'une plaque.

Les structures multicouches selon l'invention sont utiles pour faire des réservoirs d'essence ou des tubulures de remplissage des réservoirs d'essence.

10 Lorsque ces structures se présentent sous la forme d'un tube, elles peuvent être utilisées pour le transport de liquides polaires et apolaires, de liquides de refroidissement à base de glycol, de carburants, en particulier d'essence, tout particulièrement de bio-essence.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES

15 Quatre compositions 1 à 4 à base de polyamide ont été préparées.

Composition 1 : PA6 seul, le PA6 étant un polyamide 6 commercialisé par la société BASF sous la référence Ultramid® B40, de viscosité relative (RV) comprise entre 3,89 et 4,17 et de viscosité (VN) comprise entre 240 et 260 ml/g, selon la norme ISO 307.

20 Composition 2 : PA6 + 5% en poids de nanoparticules "fluoromica", composition commercialisée sous la référence PA M1030E par la société Unitika

25 Composition 3 : PA6 + 2% en poids de nanoparticules "fluoromica", composition commercialisée sous la référence PA M3460N par la société Unitika

Composition 4 : PA6 + 2% en poids de nanoparticules "alphaZrP", composition fournie par la société Rhodia

30 Ces quatre compositions ont été introduites successivement dans une extrudeuse afin d'être transformées chacune sous forme de films de 50 microns d'épaisseur par la technologie soufflage-gaine sur une machine Collin gaine (diamètre de la filière 5 mm, entrefer de 1,2 mm et température de 250°C).

La température de l'air de refroidissement au niveau de l'anneau de refroidissement à simple flux a été réglée à température ambiante. Un Liner PE, 1003 FE 23, a été utilisé pour la tenue de la bulle.

5 L'effet barrière est décrit qualitativement et quantitativement par une mesure de perméation en $\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h}$. Plus la perméabilité ou perméation est basse, meilleure est la performance barrière. Il s'agit d'une mesure de la perméation statique, les films formés à partir des compositions 1 à 4 étant mis en contact avec différents fluides :

- 10
- dans du carburant CE10, qui comprend 10% en volume d'éthanol et 90% en volume d'essence de référence "fluide C", le "fluide C" étant un mélange d'iso-octane et de toluène en quantité identique, à une température de 40°C,
 - dans du carburant CM15, qui comprend 15% en volume de méthanol et 85% en volume d'essence de référence "fluide C", à une température de
 - 15 60°C,
 - dans de l'éthanol seul, à une température de 40°C.

Les résultats de perméation (en $\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2/24\text{h}$) sont rassemblés dans le tableau suivant :

Composition	Flux CE10 à 40°C	Flux CM15 à 60°C	Flux éthanol à 40°C
1	6,6	456	26,2
2	0,2	44	2,4
3	1,4	124	7,3
4	0,9	135	6,7

20 On observe donc que les valeurs de perméation sont nettement améliorées par l'introduction des nanoparticules dans le PA6 (compositions 2 à 4) par rapport au système référentiel constitué par les films formés à partir de la composition 1 (PA6 seul).

25 Contrairement à ce qui est couramment décrit dans la littérature, à savoir un gain d'un facteur d'environ 2 de réduction de la perméabilité par l'ajout de nanoparticules, on observe que la composition de la première couche barrière de

la structure selon l'invention permet de porter ce facteur de réduction à plus de 4, voire au-delà de 10 dans certains cas.

5 De tels résultats sont bien évidemment transposables à des structures multicouches qui comprendraient au moins une première couche endurante et une première couche de liant identiques entre elles tant en composition qu'en épaisseur et qui ne se différencieraient les unes des autres que par la nature différente de la composition formant la première couche barrière, par ailleurs d'épaisseur identique.

10 Ainsi, une structure multicouche conforme à l'invention et comprenant une première couche barrière d'une épaisseur donnée et formée à partir d'une composition 2, 3 ou 4 sera bien plus performante qu'une structure multicouche comprenant une première couche barrière de même épaisseur et formée à partir de la composition 1, toutes les autres couches étant par ailleurs strictement identiques, tant en termes de composition que d'épaisseur.

15 Sur la figure 1, on a reporté les valeurs de perméation mesurées pour diverses compositions de couches en fonction du taux d'éthanol dans du "fluide C" défini précédemment.

Comme précédemment, des films ont été réalisés à partir des compositions particulières suivantes :

- 20
- PA6 : PA6 commercialisé par la société BASF sous la référence Ultramid® B40 (voir ci-dessus)
 - EVOH : copolymère éthylène/alcool vinylique avec 32% d'éthylène molaire, commercialisé sous la référence Soarnol DC3202 par la société Nippon Gohsei

25

 - (MFI=3.2g/10min à 210°C sous 2,16 kg)
 - PVDF : polyfluorure de vinylidène commercialisé sous la référence 6000HD par la société Arkéma
 - (MFI=12g/10min à 230°C sous 5 kg)
 - Oy : alliage de PA6 et de HDPE commercialisé sous la

30

 - référence "Orgalloy LE60THM" par la société Arkéma
 - (MFI=3g/10min à 235°C sous 2,16 kg)
 - Oy nano : Composition 2 décrite ci-dessus

La figure 1 montre que pour des essences riches en éthanol, les matériaux barrières les plus performants sont le PVDF et la composition Oy nano.

Comme précédemment, de tels résultats sont transposables à des structures multicouches.

5 L'Oy nano est la meilleure composition de première couche barrière d'une structure multicouche selon l'invention, car procure des performances barrières tout à fait comparables à celles du PVDF, quelles que soient les teneurs en alcools dans l'essence, pour un coût significativement moindre.

10 En outre, l'Oy nano permet d'obtenir des structures bien plus performantes du point de vue des propriétés barrières que celles comprenant une couche d'EVOH pour des teneurs élevées en alcool.

15 Un autre compromis particulièrement intéressant est donc de réaliser des structures selon l'invention comprenant deux couches barrières, l'une en Oy nano, l'autre en EVOH pour obtenir des propriétés barrières performantes quelle que soit la teneur en alcools dans l'essence.

Revendications

1. Structure multicouche comprenant au moins les trois couches successives suivantes :

- 5
- une couche, dite première couche endurante, formée d'une composition comprenant au moins un polyamide A présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote compris entre 8 et 18,
 - une première couche de liant,
 - 10 - une couche, dite première couche barrière, formée d'une composition comprenant au moins un polyamide B et des nanoparticules, le polyamide B présentant un nombre moyen d'atomes de carbone par atome d'azote compris entre 4 et 7,

les couches adhérant entre elles par leur zone de contact respective.

- 15
2. Structure selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyamide B est choisi parmi le PA6, le PA4.6 et le PA6.6.

- 20
3. Structure selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les nanoparticules sont choisies parmi les montmorillonites, les bentonites, les saponites, les hectorites, les fluorohectorites, les beidellites, les stibensites, les nontronites, les stipulgites, les attapulgites, les illites, les vermiculites, les halloysites, les stevensites, les zéolithes, les terres à foulon, le mica, des nanoparticules minérales à base de fluoromica et des composés à base de phosphate de zirconium et/ou de titane.

- 25
4. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la composition de la première couche barrière comprend en outre au moins une polyoléfine, la polyoléfine étant choisie parmi une polyoléfine fonctionnelle, une polyoléfine non fonctionnelle, et leur mélange.

- 30
5. Structure selon la revendication 4, caractérisée en ce que la polyoléfine est choisie parmi les polyéthylènes et les copolymères d'éthylène, notamment un copolymère élastomère éthylène/propylène (EPR).

6. Structure selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce que la polyoléfine fonctionnalisée est une polyoléfine comprenant une fonction époxy, anhydride ou acide, introduite par greffage ou par copolymérisation.

5 7. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le polyamide A est choisi parmi le PA11, le PA12, le PA10.10, le PA6.10, le PA6.12, le PA10.12, le PA11/10.T et le PA12/10T.

10 8. Structure l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une seconde couche endurante formée d'une composition comprenant au moins un polyamide A et une seconde couche de liant, les couches étant disposées selon l'ordre successif suivant :

- la première couche endurante,
- la première couche de liant,
- 15 - la première couche barrière,
- la seconde couche de liant,
- la seconde couche endurante.

20 9. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une seconde couche barrière, la seconde couche barrière étant de préférence formée d'une composition comprenant soit un copolymère éthylène/alcool vinylique (EVOH), soit un polyamide B seul ou en mélange avec une polyoléfine, soit un polymère fluoré, la polyoléfine et le polymère fluoré étant avantageusement fonctionnalisés.

25 10. Structure selon la revendication 9, caractérisée en ce que la seconde couche barrière est disposée entre la première couche de liant et la première couche barrière.

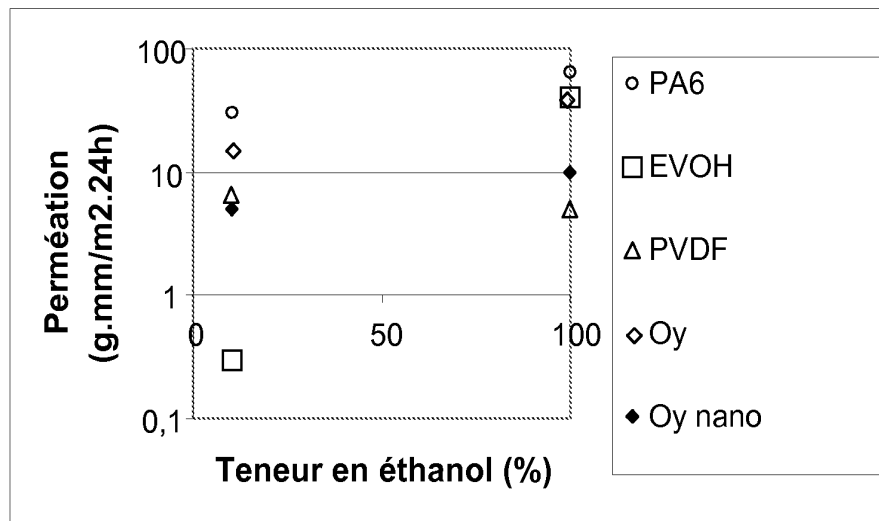
30 11. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la composition de l'une au moins des couches choisies parmi la première couche endurante, la première couche barrière, la seconde couche endurante et la seconde couche barrière, comprend en outre au moins un

additif choisi parmi les plastifiants, les modifiants chocs, les colorants, les pigments, les azurants, les anti-oxydants, les stabilisants et les charges.

5 12. Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un tube, d'un récipient, d'un film ou d'une plaque.

10 13. Utilisation d'une structure telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 11, notamment lorsqu'elle se présente sous la forme d'un tube, pour le transport de liquides polaires et apolaires, de liquides de refroidissement à base de glycol, de carburants, en particulier d'essence, tout particulièrement de bio-essence.

1/1

**Figure 1**



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 708700
FR 0852251

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 1 044 806 A (UBE INDUSTRIES [JP]) 18 octobre 2000 (2000-10-18) * abrégé * * figure 1 * * alinéas [0001] - [0005], [0033], [0034], [0039], [0040], [0051] * -----	1-13	B32B27/34 B32B27/20
X	DATABASE WPI Week 199349 Thomson Scientific, London, GB; AN 1993-392205 XP002503214 & JP 05 293916 A (TOYOTA CENT RES & DEV LAB) 9 novembre 1993 (1993-11-09) * abrégé * -----	1-13	
X	EP 1 036 968 A (ATOFINA [FR]) 20 septembre 2000 (2000-09-20) * abrégé * * figure 1 * * alinéas [0006], [0013] - [0038] * * revendications * -----	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	B. BRULÉ & J.J. FLAT: "Hig barrier polyamide/polyolefin/organoclay nanocomposites" MACROMOL. SYMP., no. 233, 2006, pages 210-216, XP002503212 Weinheim, DE * le document en entier * ----- -/--	1-13	B32B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 novembre 2008		Mazet, Jean-François	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 3



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 708700
FR 0852251

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		
A	E. PICARD ET AL.: "Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending : Influence of the clay content and dispersion state. Consequences on modelling." JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, no. 292, 2007, pages 133-144, XP002503213 * le document en entier *	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	EP 0 731 308 A (ATOCHM ELF SA [FR]) 11 septembre 1996 (1996-09-11) * abrégé * * revendications *	1-13	
A	EP 1 460 109 A (ATOFINA [FR] ARKEMA [FR]) 22 septembre 2004 (2004-09-22) * abrégé * * alinéas [0001], [0002], [0040] - [0042], [0084] - [0088] * * revendications *	1-13	
A	WO 2007/035031 A (LG CHEMICAL LTD [KR]) 29 mars 2007 (2007-03-29) * exemple 12 * * revendications * * alinéas [0022], [0032], [0035], [0036]; exemples 1,2,12 * * revendications *	1-13	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 novembre 2008		Mazet, Jean-François	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0852251 FA 708700**

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 11-11-2008

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 1044806	A	18-10-2000	DE 60028115 T2	07-12-2006
			ES 2262467 T3	01-12-2006
			US 6491994 B1	10-12-2002

JP 5293916	A	09-11-1993	JP 3067891 B2	24-07-2000

EP 1036968	A	20-09-2000	AT 249002 T	15-09-2003
			CA 2300635 A1	16-09-2000
			CN 1277336 A	20-12-2000
			DE 60004907 D1	09-10-2003
			DE 60004907 T2	29-12-2005
			ES 2206147 T3	16-05-2004
			JP 3988105 B2	10-10-2007
			JP 2000313079 A	14-11-2000
			JP 2004299402 A	28-10-2004
			KR 20010006802 A	26-01-2001

EP 0731308	A	11-09-1996	CA 2171414 A1	10-09-1996
			CN 1137974 A	18-12-1996
			DE 69602048 D1	20-05-1999
			DE 69602048 T2	11-11-1999
			ES 2130759 T3	01-07-1999
			JP 3167921 B2	21-05-2001
			JP 8247345 A	27-09-1996
			TW 426609 B	21-03-2001
			US 6177162 B1	23-01-2001

EP 1460109	A	22-09-2004	AT 334172 T	15-08-2006
			CN 1530399 A	22-09-2004
			DE 602004001610 T2	09-08-2007
			ES 2270302 T3	01-04-2007
			JP 4069297 B2	02-04-2008
			JP 2004277740 A	07-10-2004
			KR 20040082330 A	24-09-2004

WO 2007035031	A	29-03-2007	US 2007078212 A1	05-04-2007
