

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 10.05.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 15.11.24 Bulletin 24/46.

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 :

☐ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : ARKEMA France SA — FR.

72 Inventeur(s) : BABEAU Arthur, SALINIER Axel, SAVART Thibaut, CAPELOT Mathieu et HOCHSTETER Gilles.

73 Titulaire(s) : ARKEMA France SA.

54 ~~Matériau(s)~~ : MONOCOUCHE OU MULTICOUCHE POUR LE TRANSPORT, LE STOCKAGE OU LA DISTRIBUTION DE GAZ COMPRIME.

57 La présente invention concerne une structure monocouche ou multicouche, pour le transport, le stockage ou la distribution de gaz comprimé, de préférence sous haute pression, en particulier l'hydrogène, comprenant :
au moins une couche de renfort composite constituant l'enveloppe de ladite structure constituée d'un matériau fibreux

sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique ductile, de préférence semi-cristallin, présentant une température de transition vitreuse (T_g) mesurée selon la norme ISO 11357 -3: 2013, la dite T_g étant inférieure ou égale à la température d'utilisation T_u, ou T_g - T_u ≤ 3 100°C,

le matériaux fibreux imprégné composant ladite couche de renfort composite présentant, après consolidation, une déformation à la rupture transverse supérieure à la déformation à la rupture desdites fibres, en particulier supérieure à 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2%, à la température d'utilisation et à la vitesse de déformation représentative de l'utilisation,

ladite structure étant dépourvue d'une couche d'étanchéité interne.



Description

Titre de l'invention : STRUCTURE MONOCOUCHE OU MULTICOUCHE POUR LE TRANSPORT, LE STOCKAGE OU LA DISTRIBUTION DE GAZ COMPRIME

[0001] L'invention porte sur des structures monocouches ou multicouches pour le transport, le stockage ou la distribution de gaz comprimé, de préférence sous haute pression, en particulier l'hydrogène, leur utilisation et leur procédé de préparation.

Technique antérieure

[0002] Les structures de transport, le stockage ou la distribution de gaz comprimé, de préférence sous haute pression, en particulier d'hydrogène utilisant un renfort composite pour assurer la tenue à la pression, c'est à dire les réservoirs de type III ou IV, comportent tous un liner (couche d'étanchéité), métallique (type III) ou polymère (type IV) pour assurer l'étanchéité au gaz, en particulier à l'hydrogène car la couche composite comporte des porosités et des microfissures qui l'empêchent d'être imperméable au gaz, en particulier à l'hydrogène.

[0003] Les réservoirs de type V, c'est-à-dire des réservoirs composites sans liner, restent donc une cible aujourd'hui, intéressante car plus économique (pas de liner à fabriquer) et plus efficace (efficacité volumétrique de stockage supérieure) mais inaccessible à ce jour à cause, notamment, de la microfissuration transverse des composites qui apparaît prématurément lors de la mise en pression, notamment répétée, c'est-à-dire qui apparaît à une valeur de pression égale à une fraction de la pression en service.

[0004] Ainsi la solution la plus proche d'un type IV, appelée parfois type 4,5, consiste à faire un réservoir composite thermoplastique ou thermodurcissable monolithique, dans lequel le composite est soudé au liner. Pour faire cela il peut être intéressant d'utiliser plusieurs couches de composite dont une comportant une matrice présentant un point de fusion proche de celui du polymère composant le liner, de façon à limiter les contraintes thermiques résiduelles sur le liner.

[0005] Ainsi la demande internationale WO 2021/019181 décrit-elle une structure multicouche choisie parmi un réservoir, un tuyau ou tube, destinée au transport, à la distribution ou au stockage de l'hydrogène, comprenant, de l'intérieur vers l'extérieur, au moins une couche d'étanchéité et au moins une couche de renfort composite.

[0006] L'union Européenne vient de valider la fin des moteurs thermiques qui prendra effet dès 2035.

[0007] L'un des buts recherchés est de proposer des véhicules de moins en moins polluants. Ainsi, les véhicules électriques ou hybrides comportant une batterie visent à remplacer progressivement les véhicules thermiques, tels que les véhicules à essence ou bien à

gasoil. Or, il s'avère que la batterie est un constituant du véhicule relativement complexe. Selon l'emplacement de la batterie dans le véhicule, il peut être nécessaire de la protéger des chocs et de l'environnement extérieur, qui peut être à des températures extrêmes et à une humidité variable. Il est également nécessaire d'éviter tout risque de flammes.

- [0008] En outre, chaque fabricant de batterie dessine ses batteries selon un modèle précis, les rendant inadaptées à une utilisation massive indépendante du modèle de véhicule choisi. Ainsi, chaque fabricant automobile doit s'adapter aux contraintes de design des batteries, et revoir ses modèles en conséquence pour les y intégrer.
- [0009] De plus, il est important que sa température de fonctionnement n'excède pas 55°C pour ne pas détériorer les cellules de la batterie et préserver sa durée de vie. A l'inverse, par exemple en hiver, il peut être nécessaire d'élever la température de la batterie de manière à optimiser son fonctionnement.
- [0010] Par ailleurs, le véhicule électrique souffre encore aujourd'hui de plusieurs problèmes à savoir l'autonomie de la batterie, l'utilisation dans ces batteries de terres rares dont les ressources ne sont pas inépuisables ainsi qu'un problème de production d'électricité dans les différents pays pour pouvoir recharger les batteries.
- [0011] L'hydrogène représente donc une alternative à la batterie électrique puisque l'hydrogène peut être transformé en électricité au moyen d'une pile à combustible et alimenter ainsi les véhicules électriques.
- [0012] Néanmoins, le stockage de l'hydrogène est techniquement difficile et coûteux du fait de sa très faible masse molaire et de sa très basse température de liquéfaction, tout particulièrement quand il s'agit d'un stockage mobile. Or le stockage pour être efficace doit s'effectuer sous faible volume, ce qui impose de maintenir l'hydrogène sous forte pression, compte tenu des températures d'utilisation des véhicules. C'est le cas, en particulier, des véhicules routiers hybrides à pile à combustible pour lesquels on vise une autonomie de l'ordre de 600 à 700 km, voire moins pour des usages essentiellement urbains en complément d'une base électrique sur batteries.
- [0013] Il est donc nécessaire de réduire les coûts de production de réservoirs de gaz comprimé, notamment d'hydrogène tout en maintenant ses propriétés d'imperméabilité au gaz, en particulier à l'hydrogène et présentant une résistance qui doit être suffisante pour permettre l'utilisation de façon répétée du réservoir à la pression de service (ou d'utilisation), notamment lors du cyclage en pression inhérent à son utilisation.
- [0014] La présente invention concerne donc une structure monocouche ou multicouche, pour le transport, le stockage ou la distribution de gaz comprimé, de préférence sous haute pression, en particulier l'hydrogène, comprenant :
- [0015] au moins une couche de renfort composite constituant l'enveloppe de ladite structure constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une

composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique ductile, de préférence semi-cristallin, présentant une température de transition vitreuse (T_g) mesurée selon la norme ISO 11357 -3 : 2013, la dite T_g étant inférieure ou égale à la température d'utilisation (T_u), ou $T_g - T_u \geq 100^\circ\text{C}$, par exemple $T_g - T_u > +100^\circ\text{C}$, en particulier $T_g - T_u \geq 80^\circ\text{C}$, notamment $T_g - T_u \geq 50^\circ\text{C}$,

- [0016] le matériaux fibreux imprégné composant ladite couche de renfort composite présentant, après consolidation, une déformation à la rupture transverse supérieure à la déformation à la rupture desdites fibres, en particulier supérieure à 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2%, à la température d'utilisation et à la vitesse de déformation représentative de l'utilisation,
- [0017] ladite structure étant dépourvue d'une couche d'étanchéité interne.
- [0018] Les Inventeurs ont donc trouvés de manière inattendue qu'une structure présentant au moins une couche de renfort composite dont le polymère thermoplastique présente une T_g telle que définie ci-dessus et dont le matériaux fibreux imprégné composant ladite couche de renfort composite présente, après consolidation, une déformation à la rupture transverse, telle que définie ci-dessus, permettait de s'affranchir de la présence d'une couche d'étanchéité interne (liner) mais de maintenir en parallèle ses propriétés d'imperméabilité au gaz, en particulier à l'hydrogène et de présenter une résistance suffisante pour permettre l'utilisation de façon répétée du réservoir à la pression de service (ou d'utilisation), notamment lors du cyclage en pression inhérent à son utilisation et donc de réduire les coûts de production de réservoirs de gaz comprimé, notamment d'hydrogène.
- [0019] La structure ci-dessus définie présente plusieurs avantages et notamment :
- [0020] - d'avoir une efficacité volumétrique de stockage plus importante qu'un réservoir avec une couche d'étanchéité interne (liner),
- [0021] - de présenter un gain de poids et d'efficacité massique de stockage comparé à un réservoir avec une couche d'étanchéité interne (liner),
- [0022] - de supprimer le risque de collapse (décollement) du liner (couche d'étanchéité), existant avec les réservoirs de type IV présentant une couche d'étanchéité interne,
- [0023] - de présenter un gain économique lié à la suppression de l'étape de fabrication du liner et de séchage du liner, et à l'économie des matières premières utilisées pour fabriquer le liner,
- [0024] - de simplifier la fabrication du réservoir en utilisant des préimprégnés thermoplastiques (ou tapes) déposés à chaud, en particulier des tapes comportant une matrice haute performance à haut point de fusion
- [0025] - de faciliter le recyclage du réservoir final avec un seul type de matériau utilisé (fibres de carbone imprégnées d'un polymère thermoplastique)
- [0026] - de limiter le nombre d'interfaces et donc les risques de fuites dans le réservoir

- [0027] - de supprimer des déformations différentielles (liner vs composite) lors des phases de fabrication et donc de réduire les contraintes résiduelles internes ;
- [0028] - de présenter une tenue à la fatigue améliorée (i.e. cyclage en pression lié aux cycles de remplissage et vidange) du réservoir et donc d'augmenter la durée de vie en service.
- [0029] La couche de renfort composite est donc constituée d'au moins une strate qui est un matériau fibreux consolidé.
- [0030] Le terme « structure » désigne toute structure tridimensionnelle creuse susceptible de tenir la pression à l'exclusion de toute structure telle qu'un film ou un granulé.
- [0031] Le terme « structure » désigne en particulier un réservoir, un tuyau ou tube, comprenant ou constitué d'une ou plusieurs couches, en particulier un réservoir.
- [0032] La structure peut être un réservoir, un tuyau ou un tube pour le stockage mobile de l'hydrogène, c'est-à-dire sur un camion pour le transport de l'hydrogène, sur une voiture pour le transport de l'hydrogène et l'alimentation en hydrogène d'une pile à combustible par exemple, sur un train pour l'alimentation en hydrogène ou sur un drone pour l'alimentation en hydrogène, mais elle peut être également un réservoir, un tuyau ou un tube de stockage stationnaire de l'hydrogène en station pour la distribution d'hydrogène à des véhicules.
- [0033] L'expression « sous haute pression » signifie plusieurs centaines de bars, en particulier de 100 à 900 bar (ou 100 000 à 900 000 hPa, en particulier de 300 à 900 bar (ou 300 000 à 900 000 hPa).
- [0034] Dans un mode de réalisation, ladite structure comprend ou est constituée d'une seule couche.
- [0035] Dans un autre mode de réalisation, ladite structure comprend ou est constituée de deux couches.
- [0036] Le terme « gaz » désigne tout corps qui se présente à l'état de fluide expansible et compressible (état gazeux) dans les conditions de température supérieure à -250°C et de pression inférieure à 3000 bars.
- [0037] Le terme « gaz » désigne en particulier l'air, l'hélium, l'oxygène, l'azote, le méthane, le gaz naturel, le gaz naturel véhicule (GNV) tel que le gaz naturel comprimé (GNC) ou le gaz naturel liquéfié (GNL), le gaz de pétrole liquéfié (GPL), le propane, le butane et l'hydrogène, notamment le méthane, le gaz naturel, le gaz naturel véhicule (GNV) tel que le gaz naturel comprimé (GNC) ou le gaz naturel liquéfié (GNL), le gaz de pétrole liquéfié (GPL), le propane, le butane et l'hydrogène, en particulier l'hydrogène.
- [0038] L'expression « température d'utilisation T_u » signifie la température à laquelle ladite structure est utilisée. Cette température dépend bien évidemment du type du gaz transporté (ou véhiculé), stocké ou distribué et du type d'utilisation. Ainsi, lors d'un remplissage rapide, ladite structure (ie le réservoir ou le tuyau) s'échauffe et T_u augmente avec l'augmentation de la pression. Lors d'une vidange rapide ladite

structure se refroidit et T_u diminue avec la chute de la pression.

- [0039] L'utilisation peut être le stockage de gaz, en particulier l'hydrogène, dans une station de ravitaillement en gaz, en particulier en hydrogène pour tous types de véhicules, flottes légères et lourdes, pour les marchés de la mobilité, des activités industrielles, du stockage et de l'énergie.
- [0040] Elle peut être également le transport de l'hydrogène sous la mer vers la terre à partir d'une éolienne offshore sur laquelle est effectuée l'électrolyse de l'eau de mer pour produire de l'hydrogène vert qui sera ensuite transporté vers la terre dans une station de stockage ou ravitaillement.
- [0041] Dans un mode de réalisation, la température d'utilisation T_u est comprise de -80°C à $+160^{\circ}\text{C}$.
- [0042] Lors de l'utilisation de la structure, le renfort composite doit pouvoir supporter les déformations de ladite structure en fonction de la température du gaz comprimé. Le renfort composite permet à la structure de résister à la pression interne dans ladite structure générée par le fluide transporté (ou véhiculé), stocké ou distribué.
- [0043] Selon le cours du Professeur Antoine Chateauminois à l'ESCPI (Cours matériaux composites, Processus de rupture dans les composites unidirectionnels (UD), Fiche 3, May 2000), sous chargement transverse, la rupture d'un pli unidirectionnel met en jeu des fissurations matricielles et des décohésions à l'interface fibres/matrice. Ce mode de rupture correspond généralement au premier endommagement observé dans les stratifiés croisés soumis à des efforts de traction. On observe alors des fissures transverses dites intra-laminaires dans les plis désorientés par rapport à l'axe de chargement. Ces ruptures interviennent bien avant la rupture des plis orientés à 0° par rapport à l'axe de sollicitation.
- [0044] Pour éviter cette apparition de fissures transverses, ledit matériaux fibreux imprégné composant ladite couche de renfort composite constituant l'enveloppe de ladite structure doit donc présenter, après consolidation, une déformation à la rupture transverse supérieure à la déformation à la rupture desdites fibres, en particulier supérieure à 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2%, à la température d'utilisation et à la vitesse de déformation représentative de l'utilisation.
- [0045] Dans un mode de réalisation, la température d'utilisation T_u est comprise de $-252,8^{\circ}\text{C}$ à $+150^{\circ}\text{C}$.
- [0046] Dans un mode de réalisation, la température d'utilisation T_u est comprise de -80°C à $+150^{\circ}\text{C}$.
- [0047] Le comportement d'un matériau tel que sa fragilité ou sa ductilité, dépend entre autres de la vitesse de déformation.
- [0048] Dans un mode de réalisation, la vitesse de déformation représentative de l'utilisation

est comprise de 10^{-5} à 10^2s^{-1} , en particulier de 10^{-5}s^{-1} à 1s^{-1} , en particulier de 10^{-3} à 1s^{-1} .

- [0049] Le terme « ductile » désigne la capacité d'un matériau à se déformer plastiquement sans se rompre.
- [0050] Il a donc été trouvé que si la déformation à la rupture transverse du composite se produit après la rupture des fibres alors le problème de microfissuration prématurée lors de l'utilisation du réservoirs n'existe plus et l'utilisation d'un liner peut être supprimée, ceci d'autant plus facilement qu'il est connu par ailleurs qu'avant sollicitation mécanique, un composite à matrice thermoplastique semi-cristalline peut présenter une très faible perméabilité à l'hydrogène, si ce composite est bien consolidé et ne présente pas de défauts (porosité, microfissures liées au cycle thermique de fabrication etc..)
- [0051] Ladite structure comprend donc un composite dont les propriétés mécaniques transverses sont suffisantes pour éviter le phénomène de microfissuration. Cette résistance est suffisante pour permettre l'utilisation de façon répétée du réservoir à la pression de service car la structure comprend un composite qui présente une bonne résistance transverse, également lors du cyclage en pression inhérent à son utilisation.
- [0052] L'évaluation de la déformation à la rupture transverse desdites couches de renfort composite obtenues est effectuée selon la norme ISO 527-5 :2021 sur coupon : une plaque de 2mm d'épaisseur, de 300x 300mm, composée d'un empilement de 16 couches unidirectionnelles UD de matériau fibreux imprégné est obtenue par dépose laser à plat suivie d'une consolidation autoclave. Dans la plaque obtenue, des éprouvettes de traction transverse ont été usinées ($T90^\circ$), l'axe des fibres étant perpendiculaire à l'axe de l'éprouvette puis testées à une vitesse de déformation de 10^{-5}s^{-1} , 10^{-3}s^{-1} , 1s^{-1} et 10^2s^{-1} et une température de $-252,8^\circ\text{C}$, -60°C , $+23^\circ\text{C}$ et $+85^\circ\text{C}$.
- [0053] Bien que la plaque testée soit fabriquée selon un procédé différent du procédé de fabrication de ladite structure de l'invention, les résultats de déformation à la rupture transverse obtenus sur cette plaque sont garants du bon comportement de ladite structure et notamment de l'étanchéité de ladite structure sous pression.
- [0054] L'évaluation de la déformation à la rupture transverse peut aussi être déterminée par d'autre méthodes, par exemple :
- [0055] - sur un composite unidirectionnel composé du même type de fibre et de la même matrice polymère, en réalisant une traction sur ce composite, perpendiculairement à l'axe des fibres et en particulier, une valeur de déformation à rupture supérieure à celle des fibres utilisées, de préférence supérieure à 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2%, à la température d'utilisation et à la vitesse de déformation représentative de l'utilisation, sera recherchée.
- [0056] - ou sur une plaque stratifiée d'orientation $0-90^\circ$ en réalisant une traction selon l'une

des 2 directions et en particulier, la rupture des fibres sollicitées dans leur sens longitudinal (ie dans le sens de la déformation imposée par la machine d'essai de traction), devra intervenir avant celles des plis transverses au sens de la traction.

- [0057] - ou une plaque stratifiée d'orientation 0-90°, en flexion biaxiale, consistant à poinçonner la plaque en son milieu et transversalement à son épaisseur, la plaque étant préalablement déposée sur un support creux, et en particulier, dans les directions hors axe des fibres, une valeur de déformation radiale ou orthoradiale supérieure à la déformation à rupture de la fibre utilisée, de préférence supérieure à 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2%, à la température d'utilisation et à la vitesse de déformation représentatives de l'utilisation, sera recherchée.
- [0058] - ou sur une plaque stratifiée d'orientation 0-90°, en traction biaxiale, en réalisant une traction simultanément selon les 2 directions des fibres de la plaque et en particulier, dans les directions hors axe des fibres, une valeur de déformation radiale ou orthoradiale supérieure à la déformation à rupture de la fibre utilisée, de préférence supérieure à 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2%, à la température d'utilisation et à la vitesse de déformation représentative de l'utilisation, sera recherchée.
- [0059] - ou sur une plaque stratifiée d'orientation quasi-iso 0°/+45°/90° en réalisant une traction selon une des 4 directions des fibres de la plaque et en particulier, et en particulier, une déformation à rupture supérieure à celle des fibres utilisées, de préférence supérieure à 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2%, à la température d'utilisation et à la vitesse de déformation représentatives de l'utilisation, sera recherchée.
- [0060] - ou sur une plaque stratifiée quasi-iso d'orientation 0°/+45°/90°, en flexion biaxiale, consistant à poinçonner la plaque en son milieu et transversalement à son épaisseur, la plaque étant préalablement déposée sur un support creux, et en particulier, une valeur de 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2%, de déformation radiale ou orthoradiale, à la température d'utilisation et à la vitesse de déformation représentatives de l'utilisation, sera alors recherchée.
- [0061] - ou en traction biaxiale, sur une plaque stratifiée d'orientation quasi-iso 0°/+45°/90° en réalisant une traction selon 2 des 4 directions des fibres de la plaque et en particulier, une valeur de 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2%, de déformation radiale ou orthoradiale, à la température d'utilisation et à la vitesse de déformation représentatives de l'utilisation, sera alors recherchée.
- [0062] Les essais de traction sont effectués à différentes températures selon la norme ISO 527-1 : 2012 sur des haltères de type 1BA.
- [0063] Les plaques consolidées présentent un taux de porosité inférieur à 5%, en particulier inférieur à 2%.

[0064] Le taux de porosité peut être déterminé par analyse d'images.

[0065] Il peut également être déterminé par détermination de l'écart relatif entre la densité théorique et la densité expérimentale (méthode générale) :

[0066] a) Les données requises sont :

[0067] - La densité de la matrice thermoplastique

[0068] - La densité des fibres

[0069] - Le grammage du renfort :

- masse linéique (g/m) par exemple pour une tape ¼ de pouce (issu d'un seul rowing)
- masse surfacique (g/m²) par exemple pour une tape plus large ou un tissu

[0070] b) Mesures à réaliser :

[0071] Le nombre d'échantillons doit être au minimum de 30 pour que le résultat soit représentatif du matériau étudié.

[0072] Les mesures à réaliser sont :

[0073] - La dimension des échantillons prélevés :

- Longueur (si masse linéique connue).
- Longueur et largeur (si masse surfacique connue).

[0074] - La densité expérimentale des échantillons prélevés :

- Mesures de masse dans l'air et dans l'eau.

[0075] - La mesure du taux de fibres est déterminée selon ISO 1172 :1999 ou par analyse thermogravimétrique (ATG) telle que déterminé par exemple dans le document B. Benzler, Applikationslabor, Mettler Toledo, Giesen, UserCom 1/2001.

[0076] La mesure du taux de fibres de carbone peut être déterminée selon ISO 14127 :2008.

[0077] Détermination du taux de fibres massique théorique :

[0078] a) Détermination du taux de fibres massique théorique :

[0079] [Math.1]

$$\%Mf_{th} = \frac{m_l L}{Me_{air}}$$

[0080] Avec

[0081] m_l la masse linéique de la tape,

[0082] L la longueur de l'échantillon et

[0083] Me_{air} la masse de l'échantillon mesuré dans l'air.

[0084] La variation du taux massique de fibres est supposée être directement liée à une variation du taux de matrice sans prendre en compte la variation de la quantité des fibres dans le renfort.

[0085] b) Détermination de la densité théorique :

[0086] [Math.2]

$$d_{th} = \frac{1}{\frac{\%Mf_{th}}{d_m} + \frac{\%Mf_{th}}{d_f}}$$

- [0087] Avec ρ_m et ρ_f les densités respectives de la matrice et des fibres.
- [0088] La densité théorique ainsi calculée est la densité accessible s'il n'y a aucune porosité dans les échantillons.
- [0089] c) Evaluation de la porosité :
- [0090] La porosité est alors l'écart relatif entre densité théorique et densité expérimentale.
- [0091] Dans un mode de réalisation, le seuil de plasticité du polymère thermoplastique ductile imprégnant le matériau fibreux sous forme de fibres continues est inférieur à 70, en particulier inférieur à 60, notamment inférieur à 50.
- [0092] Le seuil de plasticité, noté σ_0 , représente la limite entre le domaine élastique et le domaine plastique.
- [0093] Lorsqu'une pièce est sollicitée (lorsque qu'on la tire, qu'on la comprime ou qu'on la tord, etc.), celle-ci commence par se déformer de manière réversible (déformation élastique), c'est-à-dire que ses dimensions changent, mais elle reprend sa forme initiale lorsque la sollicitation s'arrête. Certains matériaux, dits fragiles, cassent dans ce mode de déformation si la sollicitation est trop forte.
- [0094] Pour les matériaux dits ductiles, une augmentation suffisante de la sollicitation (i.e de la contrainte dans le matériau) entraîne une déformation définitive ; à l'arrêt de la sollicitation, la pièce reste déformée (i.e. la contrainte dans le matériau a atteint le seuil de plasticité du matériau et donc le déclenchement d'un processus de déformation irréversible).
- [0095] Le seuil de plasticité peut être déterminé par traction sur des éprouvettes ISO 527-1BA.
- [0096] L'essai de traction consiste à tirer sur une barre, et permet d'extraire la courbe contrainte déformation unidimensionnelle du matériau illustrée sur la [Fig.1]. On observe au cours d'un chargement monotone croissant que la courbe présente deux phases :
- [0097] Première phase. Elle est définie par $\sigma < \sigma_0$. La relation entre σ et ε est linéaire. Si le chargement n'a pas dépassé la limite de contrainte σ_0 , la décharge repassera par le même chemin :
- [0098] il y a réversibilité ; c'est la définition de l'élasticité. La relation de comportement s'écrit :
- [0099] $\sigma = E \cdot \varepsilon$
- [0100] où E est le module de Young, identifié comme la pente de la droite.
- [0101] Seconde phase. Elle est caractérisée par $\sigma > \sigma_0$. Le matériau gagne le domaine plastique. Pour observer l'irréversibilité liée au comportement plastique, il est nécessaire d'effectuer une décharge de l'éprouvette. La décharge effectuée à partir d'une déformation supérieure à la déformation élastique, $\varepsilon_e = \sigma_0/E$. A ce stade de déformation, la valeur de la contrainte dans le matériau, σ , peut être égale à la limite d'élasticité

initiale, σ_0 et rester constante pour toute déformation supérieure à ϵ_e : on dit alors que le matériau présente un comportement parfaitement plastique. Généralement ce n'est pas le cas dans les polymères et lorsque la déformation ϵ , dépasse la déformation élastique, ϵ_e , la contrainte dans le matériau continue à augmenter au-delà de σ_0 , à mesure que la déformation totale et augmente, mais selon une pente, beaucoup plus faible que celle imposée par le module élastique dans le régime de déformation élastique: on parle alors de rhéodurcissement et la pente de la courbe reliant les contraintes à la déformation est le module tangent E_t et sa valeur est beaucoup plus faible que celle du module élastique E . A l'inverse, lors de la décharge du matériau qui se produit lorsque la déformation appliquée diminue, la baisse de la contrainte suit une droite de pente E et ainsi, lorsque la contrainte devient nulle, on observe que la déformation ne l'est pas : une déformation résiduelle est observée, c'est la déformation plastique. On identifie ainsi, une partition additive de la déformation uniaxiale en parties élastique et plastique :

[0102] $\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_p$

[0103] où ϵ_e est la déformation élastique, réversible (récupérable à la décharge), liée à la contrainte au travers de la loi d'élasticité ($\sigma = E\epsilon_e$) et où ϵ_p la déformation plastique, irréversible ou résiduelle.

[0104] Sur un essai de traction simple (uniaxial), la déformation plastique produit un allongement irréversible de l'éprouvette. Sur la courbe contrainte-déformation, la partie élastique correspond à la partie linéaire (droite) de la courbe, le domaine plastique correspond à l'infléchissement de cette courbe. La limite en terme de contrainte, entre les deux domaines définit la limite d'élasticité notée ici σ_0 (usuellement dans les métaux on parle souvent de $R_{e0.2\%}$ qui est la contrainte nominale à 0,2% de déformation plastique, soit une valeur très proche du seuil de plasticité σ_0 , mais plus facilement mesurable au plan pratique).

[0105] Cette analyse mécanique qui s'applique bien aux métaux à $T < T_f/2$, reste approximative dans le cas des polymères qui sont sujet à des effets marqués de température et de vitesse de déformation qui traduisent la manifestation de phénomènes visqueux lors de la déformation du polymère. Ainsi, le module élastique et la contrainte au seuil de plasticité dépendent-ils de la vitesse de déformation et de la température tout comme la déformation plastique : on parle alors de déformation viscoplastique. La partition des déformations s'exprime comme suit :

[0106] $\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_{vp}$

[0107] et la détermination de ϵ_{vp} peut se faire exactement comme expliqué pour la déformation plastique ci-dessus, à ceci près que cette valeur devra être déterminée immédiatement lorsque la contrainte devient nulle. Après un certain temps de repos sans contrainte, le polymère pourra avoir recouvré une partie de cette déformation : la dé-

formation viscoplastique dépend du temps d'observation.

- [0108] Par ailleurs, la manifestation de ces phénomènes de déformation visqueuse fait que le passage d'un comportement élastique à un comportement plastique se fait progressivement et que la forme la courbe de contrainte déformation présente une courbure dans le domaine du seuil de plasticité qui rend difficile la mesure de σ_0 , au plan pratique. Ainsi, il est usuel pour déterminer σ_0 par l'intersection entre le module élastique et le module tangeant. Comme expliqué ci-dessus, l'effet de la vitesse déformation et de la température font que cette valeur dépend des conditions de sollicitation du polymère et c'est précisément ce qui pilotera l'apparition ou non de la fissuration transverse du composite utilisant ce polymère comme matrice : lorsque la valeur de σ_0 devient trop élevée, à cause d'une température qui diminue ou d'une vitesse de déformation qui augmente, la rupture se produit préférentiellement à l'interface fibre & matrice plutôt que dans la résine, et la résine ne peut pas se déformer (visco)plastiquement. A l'inverse, lorsque la température est suffisamment élevée ou que la vitesse de déformation est suffisamment basse, la valeur du seuil de plasticité, σ_0 devient suffisamment basse pour que le polymère puisse se déformer (visco)plastiquement et la rupture se produit dans la résine et pour des niveaux de déformation élevé, typiquement supérieur à la déformation à rupture des fibres, voire supérieur à 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2%.
- [0109] L'évaluation de la déformation à la rupture desdites fibres est effectuée par un essai de traction sur la fibre sèche (ou sur une mèche de fibres sèches) (selon la norme ISO 527-1 : 2012) qui permet de mesurer sa contrainte à la rupture, son module et sa déformation à la rupture.
- [0110] Les 3 grandeurs sont liées par la relation $S = E \times \epsilon$ (S =contrainte à rupture, E = module, ϵ = déformation à rupture).
- [0111] Dans un mode de réalisation, ladite structure est dépourvue d'une couche d'étanchéité externe. L'expression « couche d'étanchéité externe » signifie une couche d'étanchéité située au-dessus de ladite couche de renfort composite.
- [0112] **S'agissant de la couche d'étanchéité interne exclue**
- [0113] La couche d'étanchéité interne exclue est toute couche d'étanchéité constituée d'un polymère ou d'une composition de polymère sans fibre, quels que soient le polymère ou la composition de polymère la constituant.
- [0114] **S'agissant de la couche de renfort composite et du polymère thermoplastique**
- [0115] Une ou plusieurs couches de renfort composite peut ou peuvent être présente(s).
- [0116] Chacune desdites couches est constituée d'une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique. Le nombre de couches présentes est en particulier compris de 1 à 10, en particulier de 1 à 5, notamment de 1 à 3, préféren-

tiellement il est de 1.

- [0117] Le terme « majoritairement » signifie que ledit au moins un polymère est présent à plus de 50% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0118] Avantageusement, ledit au moins un polymère majoritaire est présent à plus de 60% en poids notamment à plus de 70% en poids, particulièrement à plus de 80% en poids, plus particulièrement supérieur ou égal à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition,
- [0119] Ladite composition imprégnant le matériau fibreux de ladite couche de renfort composite peut également comprendre des modifiants choc et/ou des additifs.
- [0120] Les additifs peuvent être choisis parmi un antioxydant, un stabilisant à la chaleur, un absorbeur d'UV, un stabilisant à la lumière, un lubrifiant, une charge inorganique, un agent ignifugeant, un agent nucléant, un plastifiant et un colorant.
- [0121] Avantageusement, ladite composition est constituée dudit polymère thermoplastique majoritairement, de 0 à 5% en poids de modifiant choc, de 0 à 5% en poids d'additifs, la somme des constituants de la composition étant égale à 100% (basé sur un minimum de polymère thermoplastique de 90%).
- [0122] Ledit au moins un polymère majoritaire de chaque couche peut être identique ou différent.
- [0123] Dans un mode de réalisation, un seul polymère majoritaire est présent au moins dans la couche de renfort composite.
- [0124] Dans un mode de réalisation, chaque couche de renfort comprend le même type de polymère.

Le polymère thermoplastique

- [0125] On entend par thermoplastique, ou polymère thermoplastique, un matériau généralement solide à température ambiante, pouvant être semi-cristallin ou amorphe, en particulier semi-cristallin et qui se ramollit lors d'une augmentation de température, en particulier après passage de sa température de transition vitreuse (T_g) et s'écoule à plus haute température lorsqu'il est amorphe, ou pouvant présenter une fusion franche au passage de sa température dite de fusion (T_f) lorsqu'il est semi-cristallin, et qui redevient solide lors d'une diminution de température en dessous de sa température de cristallisation, T_c , (pour un semi-cristallin) et en dessous de sa température de transition vitreuse (pour un amorphe).
- [0126] La T_g , T_c et la T_f sont déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) selon la norme 11357-2 :2013 et 11357-3 :2013 respectivement.
- [0127] Le polymère thermoplastique de la composition est ductile : cela signifie qu'il présente une déformation (visco)plastique lorsqu'il est déformé au-delà de sa déformation élastique, ϵ_e .
- [0128] Le polymère thermoplastique de la composition d'au moins une desdites couches de

renfort composite est tel que sa T_g est inférieure ou égale à la température d'utilisation T_u ,

- [0129] ou bien que $T_g - T_u \geq 100^\circ\text{C}$, par exemple $T_g - T_u > +100^\circ\text{C}$, en particulier $T_g - T_u \geq 80^\circ\text{C}$, notamment $T_g - T_u \geq 50^\circ\text{C}$.
- [0130] Dans une première variante, le polymère thermoplastique présente une T_g inférieure ou égale à la température d'utilisation T_u , quelle que soit la position de ladite couche de renfort.
- [0131] Dans un mode de réalisation de cette première variante, ladite couche de renfort constituée d'une composition comprenant le polymère thermoplastique présentant une T_g inférieure ou égale à la température d'utilisation T_u est la couche la plus interne en contact avec le gaz comprimé.
- [0132] Dans un autre mode de réalisation de cette première variante, ladite couche de renfort constituée d'une composition comprenant le polymère thermoplastique présentant une T_g inférieure ou égale à la température d'utilisation T_u est la couche de renfort la plus externe de la structure.
- [0133] Dans une seconde variante, le polymère thermoplastique présente une $T_g - T_u \geq 100^\circ\text{C}$.
- [0134] Dans un mode de réalisation de cette seconde variante, ladite couche de renfort constituée d'une composition comprenant le polymère thermoplastique présentant une $T_g - T_u \geq 100^\circ\text{C}$ est la couche la plus interne en contact avec le gaz comprimé.
- [0135] Dans un autre mode de réalisation de cette seconde variante, ladite couche de renfort constituée d'une composition comprenant le polymère thermoplastique présentant une $T_g - T_u \geq 100^\circ\text{C}$ est la couche de renfort la plus externe de la structure.
- [0136] Dans une troisième variante, le polymère thermoplastique présente une $T_g - T_u \geq 80^\circ\text{C}$.
- [0137] Dans un mode de réalisation de cette troisième variante, ladite couche de renfort constituée d'une composition comprenant le polymère thermoplastique présentant une $T_g - T_u \geq 80^\circ\text{C}$ est la couche la plus interne en contact avec le gaz comprimé.
- [0138] Dans un autre mode de réalisation de cette troisième variante, ladite couche de renfort constituée d'une composition comprenant le polymère thermoplastique présentant une $T_g - T_u \geq 80^\circ\text{C}$ est la couche de renfort la plus externe de la structure.
- [0139] Dans une quatrième variante, le polymère thermoplastique présente une $T_g - T_u \geq 50^\circ\text{C}$.
- [0140] Dans un mode de réalisation de cette quatrième variante, ladite couche de renfort constituée d'une composition comprenant le polymère thermoplastique présentant une $T_g - T_u \geq 50^\circ\text{C}$ est la couche la plus interne en contact avec le gaz comprimé.
- [0141] Dans un autre mode de réalisation de cette quatrième variante, ladite couche de renfort constituée d'une composition comprenant le polymère thermoplastique

présentant une $T_g - T_u \geq 100^\circ\text{C}$ est la couche de renfort la plus externe de la structure.

- [0142] Dans un mode de réalisation de ces quatre variantes, toutes les couches de renfort constituée d'une composition comprenant le polymère thermoplastique sont identiques et correspondent donc aussi bien à la couche de renfort la plus interne que la plus externe de la structure.
- [0143] La masse moléculaire moyenne en nombre M_n dudit polymère thermoplastique est de préférence dans une plage allant de 10000 à 40000g/mol, de préférence de 12000 à 30000g/mol.
- [0144] Les M_n sont déterminées en particulier par le calcul à partir du taux des fonctions terminales déterminé par titration potentiométrique en solution.
- [0145] Les masses M_n peuvent également être déterminées par chromatographie d'exclusion stérique ou par RMN.
- [0146] Comme exemples de polymères thermoplastiques semi-cristallins convenables dans la présente invention, on peut citer :
- [0147] les polyamides,
- [0148] les polyamides-polyéthers, polyesters,
- [0149] les polyaryléthercétones (PAEK),
- [0150] les polyétheréther cétones (PEEK),
- [0151] les polyéthercétone cétones (PEKK),
- [0152] les polyéthercétoneéthercétone cétones (PEKEKK),
- [0153] les polyimides en particulier les polyétherimides (PEI) ou les polyamide-imides,
- [0154] les polysulfones (PSU) en particulier les polyarylsulfones tels que les polyphényl sulfones (PPSU),
- [0155] les polyéthersulfones (PES).
- [0156] Les polymères semi-cristallins sont plus particulièrement préférés.
- [0157] Dans un mode de réalisation, ledit polymère thermoplastique est un polyamide, en particulier semi-cristallin.

Le Polyamide

- [0158] La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874-1:2011 "Plastiques - Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion - Partie 1 : Désignation", notamment en page 3 (tableaux 1 et 2) et est bien connue de l'homme du métier.
- [0159] Le polyamide peut être un homopolyamide ou un copolyamide ou un mélange de ceux-ci.
- [0160] Avantageusement, le polyamide, en particulier semi-cristallin, présente un rapport C/N supérieur ou égal à 5, de préférence supérieur ou égal à 8, en particulier supérieur ou égale à 9, et plus particulièrement supérieure ou égale à 10.
- [0161] Le rapport C/N signifie le rapport du nombre d'atomes de carbone sur le nombre

d'atomes d'azote dans le polyamide.

- [0162] Dans le cas d'un homopolyamide de type PA-XY, le nombre d'atomes de carbone par atome d'azote est la moyenne du motif X et du motif Y.
- [0163] Dans le cas d'un copolyamide, le nombre de carbone par atome d'azote se calcule selon le même principe. Le calcul est réalisé au prorata molaire des différents motifs amides.
- [0164] Le polyamide, en particulier semi-cristallin, peut être un polyamide aliphatique, cycloaliphatique ou semi-aromatique.
- [0165] Dans une première variante le polyamide, en particulier semi-cristallin est un polyamide aliphatique.
- [0166] Ledit au moins un polyamide aliphatique, en particulier semi-cristallin peut être obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un lactame, ou à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide, ou à partir de la polycondensation d'au moins une diamine X avec au moins un acide dicarboxylique Y.
- [0167] Lorsque ledit au moins un polyamide aliphatique, en particulier semi-cristallin est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un lactame, il peut donc comprendre un seul lactame ou plusieurs lactames.
- [0168] Lorsque ledit au moins un polyamide aliphatique, en particulier semi-cristallin est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un lactame, ledit au moins un lactame est choisi parmi un lactame en C6 à C18, préférentiellement en C8 à C12, plus préférentiellement en C10 à C12.
- [0169] Avantageusement, ledit au moins un polyamide aliphatique, en particulier semi-cristallin est obtenu à partir de la polycondensation d'un seul lactame et ledit lactame peut être choisi notamment parmi le caprolactame, le lauryllactame et l'undécanolactame, avantageusement le lauryllactame.
- [0170] Lorsque ledit au moins un polyamide aliphatique, en particulier semi-cristallin est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide, ledit au moins un aminoacide peut être choisi parmi un aminoacide en C6 à C18, préférentiellement en C10 à C18, plus préférentiellement en C10 à C12.
- [0171] Un aminoacide C6 à C12 est notamment l'acide 6-aminohexanoïque, l'acide 9-aminononanoïque, l'acide 10-aminodécanoïque, l'acide 10-aminoundécanoïque, l'acide 12-aminododécanoïque et l'acide 11-aminoundécanoïque ainsi que ses dérivés, notamment l'acide N-heptyl-11-aminoundécanoïque.
- [0172] Lorsque ledit au moins un polyamide aliphatique, en particulier semi-cristallin est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins un aminoacide il peut comprendre un seul aminoacide ou plusieurs aminoacides.
- [0173] Avantageusement, ledit polyamide aliphatique, en particulier semi-cristallin est obtenu à partir de la polycondensation d'un seul aminoacide et ledit aminoacide est

choisi parmi l'acide 11-aminoundécanoïque et l'acide 12-aminododécanoïque, avantageusement l'acide 11-aminoundécanoïque.

- [0174] Lorsque ledit au moins un polyamide aliphatique, en particulier semi-cristallin est obtenu à partir de la polycondensation d'au moins une diamine X avec au moins un diacide Y, alors la diamine est en C4-C36, préférentiellement C6-C18, préférentiellement C6-C12, plus préférentiellement C10-C12, avec au moins un diacide Y en C4-C36, préférentiellement C6-C18, préférentiellement C6-C12, plus préférentiellement C8-C12, et ladite au moins une diamine X est une diamine aliphatique et ledit au moins un diacide Y est un diacide aliphatique.
- [0175] La diamine peut être linéaire ou ramifiée. Avantageusement, elle est linéaire.
- [0176] Ladite au moins une diamine X en C4-C36 peut être en particulier choisi parmi la 1,4-butanediamine, la 1,5-pentaméthylènediamine, la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylènediamine, la 1,8-octaméthylènediamine, la 1,9-nonaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine, la 1,13-tridécaméthylènediamine, la 1,14-tétradécaméthylènediamine, la 1,16-hexadécaméthylènediamine et la 1,18-octadécaméthylènediamine, l'octadécènediamine, l'eicosanediamine, la docosanediamine et les diamines obtenues à partir d'acides gras.
- [0177] Avantageusement, ladite au moins une diamine X est en C4-C18 et choisi parmi la 1,4-butanediamine, la 1,5-pentanediamine, la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylènediamine, la 1,8-octaméthylènediamine, la 1,9-nonaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine, la 1,13-tridécaméthylènediamine, la 1,14-tétradécaméthylènediamine, la 1,16-hexadécaméthylènediamine et la 1,18-octadécaméthylènediamine.
- [0178] Avantageusement, ladite au moins une diamine X est en C6 à C12, en particulier choisi parmi la 1,6-hexaméthylènediamine la 1,7-heptaméthylènediamine, la 1,8-octaméthylènediamine, la 1,9-nonaméthylènediamine, la 1,10-décaméthylènediamine, 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine.
- [0179] Avantageusement, la diamine X utilisée est en C10 à C12, en particulier choisi parmi la 1,10-décaméthylènediamine, 1,11-undécaméthylènediamine, la 1,12-dodécaméthylènediamine.
- [0180] Ledit au moins un acide dicarboxylique Y est en C4 à C36 et peut être choisi parmi l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide pentadécanedioïque, l'acide hexadécanedioïque, l'acide octadécanedioïque, et les diacides obtenus à partir d'acides gras.
- [0181] Le diacide peut être linéaire ou ramifié. Avantageusement, il est linéaire.

- [0182] Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Y est en C6 à C18 et est choisi parmi l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide pentadécanedioïque, l'acide heXdécanedioïque, l'acide octadécanedioïque.
- [0183] Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Y est en C6 à C12 et est choisi parmi l'acide adipique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque.
- [0184] Avantageusement, ledit au moins un acide dicarboxylique Y est en C8 à C12 et est choisi parmi l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque.
- [0185] Dans un mode de réalisation, le polyamide, en particulier semi-cristallin, imprégnant les fibres continues de la couche de renfort composite est un polyamide aliphatique, en particulier choisi parmi PA410, PA 56, PA59, PA510, PA512, PA513, PA 514, PA6, PA 66, PA 69, PA610, PA612, PA614, PA618, PA1010, PA1012, PApip10, PApip12, PA1014, PA1018, PA1210, PA1212, PA1214, PA1218, PA11, PA12, de préférence PA 6, PA66, PA410, PA510, PA 69, PA610, PA 512, PA612, PA 514, PA614, PA618, PA PA1010, PA1012, PA1014, PA1018, PA1214, PA1218, PA11 et PA12, de manière encore préférée PA 11 ou PA12, et leur mélange.
- [0186] Avantageusement, le polyamide aliphatique, en particulier semi-cristallin est partiellement ou totalement bio ressourcé.
- [0187] Dans une seconde variante, le polyamide, en particulier semi-cristallin est un polyamide semi-aromatique.
- [0188] Par polyamide semi-aromatique, on entend ici un polyamide dérivé de monomères comprenant au moins un monomère à groupement aromatique et au moins un monomère aliphatique ou cycloaliphatique.
- [0189] Des exemples de monomères appropriés contenant des groupes aromatiques sont l'acide téréphtalique (T) et ses dérivés, l'acide isophtalique (I) et ses dérivés, l'acide naphthalène dicarboxylique (N) et ses dérivés, les diamines aromatiques en C6 à C20, les arylamines telles que la p-xylylènediamine (PXD) et la m-xylylènediamine (MXD).
- [0190] Avantageusement, les monomères appropriés contenant des groupes aromatiques sont l'acide téréphtalique (T), l'acide isophtalique (I), la p-xylylènediamine (PXD) et la m-xylylènediamine (MXD), la BAC.
- [0191] Les polyamides semi-aromatiques peuvent être de type XY avec X diamine alkylaromatique (ou arylamine) et Y acide dicarboxylique choisi parmi les acides dicarboxyliques aliphatiques, linéaires ou ramifiés, ou X diamine aliphatique, linéaires ou ramifiés, et Y choisi parmi les acides dicarboxyliques aromatiques.
- [0192] Le polyamide semi-aromatique, éventuellement modifié par des unités urées, peut

aussi être notamment un polyamide semi-aromatique de formule X/YAr, tel que décrits dans EP1505099, notamment un polyamide semi-aromatique de formule A/XT dans laquelle A est choisi parmi un motif obtenu à partir d'un aminoacide, un motif obtenu à partir d'un lactame et un motif répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec a représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et b représentant le nombre d'atome de carbone du diacide, a et b étant chacun compris entre 4 et 36, avantageusement entre 9 et 18, le motif (diamine en Ca) étant choisi parmi les diamines aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diamines cycloaliphatiques et les diamines alkylaromatiques et le motif (diacide en Cb) étant choisi parmi les diacides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diacides cycloaliphatiques et les diacides aromatiques;

- [0193] X.T désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation d'une diamine en Cx et de l'acide téréphtalique, avec x représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine en Cx, x étant compris entre 6 et 36, avantageusement entre 9 et 18, notamment un polyamide de formule A/6T, A/9T, A/10T ou A/11T, A étant tel que défini ci-dessus, en particulier un polyamide PA 6/6T, un PA 66/6T, un PA 6I/6T, un PA MPMDT/6T, un PA MXDT/6T, un PA PA11/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, un PA 11/BACT/10T, PA 11/BACT/6T un PA 11/MPMDT/10T et un PA 11/MXDT/10T, et les copolymères blocs, notamment polyamide/polyéther (PEBA).
- [0194] T correspond à l'acide téréphtalique, MXD correspond à la m-xylylène diamine, MPMD correspond à la méthylpentaméthylène diamine et BAC correspond au bis(aminométhyl)cyclohexane.
- [0195] Dans un mode de réalisation de cette seconde variante, le polyamide, en particulier semi-cristallin, imprégnant les fibres continues de la couche de renfort composite est un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi PA MPMDT/6T, PA 11/10T, PA 11/BACT, PA 5T/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/4T, PA MXDT/6T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/4T, PA MPMDT/6T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/4T, PA BACT/10T/6T, PA 11/BACT/4T, PA 11/BACT/6T, PA 11/BACT/10T, PA 11/MXDT/4T, PA 11/MXDT/6T, PA 11/MXDT/10T, PA 11/MPMDT/4T, PA 11/MPMDT/6T, PA 11/MPMDT/10T, PA 11/MXDT/10T, PA11/5T/10T, et leur mélange.
- [0196] Avantageusement, le polyamide semi-aromatique, en particulier semi-cristallin est partiellement ou totalement bio ressourcé.
- [0197] **S'agissant du matériau fibreux avant et après son imprégnation**
- [0198] Dans toute la description, le terme ruban ou bande ou bandes de matériau fibreux imprégné d'un polymère thermoplastique ou tape peut être utilisé et désigne la même chose.
- [0199] Concernant les fibres de constitution dudit matériau fibreux, ce sont notamment des

fibres d'origine minérale, organique ou végétale sous forme de mèches.

- [0200] Dans un mode de réalisation, le nombre de fibres par mèche est pour des fibres de carbone supérieur ou égal à 24K (soit 24000 fibres par mèche), en particulier compris de 24 à 30K.
- [0201] Dans un autre mode de réalisation, le nombre de fibres par mèche est pour des fibres de carbone supérieur à 30K, en particulier est supérieur ou égal à 50K.
- [0202] Avantagement, le grammage pour la fibre de verre est supérieur ou égal à 1200 Tex, notamment inférieur ou égal à 4800 tex, en particulier compris de 1200 à 2400 tex.
- [0203] Parmi les fibres d'origine minérale, on peut citer les fibres de carbone, les fibres de verre, les fibres de basalte ou à base de basalte, les fibres de silice, ou les fibres de carbure de silicium par exemple. Parmi les fibres d'origine organique, on peut citer les fibres à base de polymère thermoplastique ou thermodurcissable, telles que des fibres de polyamides semi-aromatiques, des fibres d'aramide ou des fibres en polyoléfines par exemple. De préférence, elles sont à base de polymère thermoplastique amorphe et présentent une température de transition vitreuse T_g supérieure à la T_g du polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice d'imprégnation lorsque ce dernier est amorphe, ou supérieure à la T_f du polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice d'imprégnation lorsque ce dernier est semi-cristallin. Avantagement, elles sont à base de polymère thermoplastique semi-cristallin et présentent une température de fusion T_f supérieure à la T_g du polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice d'imprégnation lorsque ce dernier est amorphe, ou supérieure à la T_f du polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice d'imprégnation lorsque ce dernier est semi-cristallin. Ainsi, il n'y a aucun risque de fusion pour les fibres organiques de constitution du matériau fibreux lors de l'imprégnation par la matrice thermoplastique du composite final. Parmi les fibres d'origine végétale, on peut citer les fibres naturelles à base de lin, de chanvre, de lignine, de bambou, de soie notamment d'araignée, de sisal, et d'autres fibres cellulosiques, en particulier de viscose. Ces fibres d'origine végétale peuvent être utilisées pures, traitées ou bien enduites d'une couche d'enduction, en vue de faciliter l'adhérence et l'imprégnation de la matrice de polymère thermoplastique.
- [0204] Il peut également correspondre à des fibres avec des fils de maintien.
- [0205] Ces fibres de constitution peuvent être utilisées seules ou en mélanges. Ainsi, des fibres organiques peuvent être mélangées aux fibres minérales pour être imprégnée de polymère thermoplastique et former le matériau fibreux imprégné.
- [0206] Les mèches de fibres organiques peuvent avoir plusieurs grammages. Elles peuvent en outre présenter plusieurs géométries.

- [0207] Les fibres se présente sous forme de fibres continues, qui composent les tissus 2D, les non-tissés (NCF), les tresses ou mèches de fibres unidirectionnelles (UD) ou non tissées. Les fibres de constitution du matériau fibreux peuvent en outre se présenter sous forme d'un mélange de ces fibres de renfort de différentes géométries.
- [0208] De préférence le matériau fibreux est choisi parmi les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres de basalte et les fibres à base de basalte.
- [0209] Avantageusement, il est utilisé sous forme d'une mèche ou de plusieurs mèches.
- [0210] Dans le but d'améliorer les liens physico-chimiques entre polymère et fibres, les fabricants de fibres utilisent des ensimages dont la composition et le taux peuvent varier. Or, étant généralement de nature organique (type résine thermodurcissable ou thermoplastique) et très souvent formulés pour l'imprégnation des fibres par des polymères à bas point de fusion ou thermodurcissables à bas point de Tg, les ensimages sont souvent dégradés par les procédés d'imprégnation, notamment pendant les étapes de pré-imprégnation (voie fondue, passage en solution solvantée etc...) et/ou pendant les étapes de fusion de la matrice thermoplastique, notamment lorsqu'elle présente un haut point de fusion (pour un semi-cristallin ou une haute Tg (pour un amorphe ou un thermodurcissable). En outre, la compatibilité chimique entre le polymère de la matrice et l'ensimage n'est pas toujours optimale ; la force d'accroche résultante pouvant être modifiée en positif comme en négatif en comparaison de celle observée avec une fibre non ensimée.
- [0211] Néanmoins, l'ensimage dans certains cas est indispensable ou incontournable. Une fibre non ensimée est difficilement manipulable. En effet, l'ensimage joue non seulement le rôle de promoteur d'adhésion de la matrice sur la fibre ; mais il sert aussi de protecteur et de liant des fibrilles de carbone ou de verre par exemple afin de la manipuler sans les rompre.
- [0212] Dans les matériaux imprégnés aussi appelés « prêts à l'emploi », le polymère ou mélange de polymères thermoplastiques d'imprégnation est réparti uniformément et de manière homogène autour des fibres. Dans ce type de matériau, le polymère thermoplastique d'imprégnation doit être réparti de manière la plus homogène possible au sein des fibres afin d'obtenir un minimum de porosités, c'est à dire un minimum de vides entre les fibres. En effet, la présence de porosités dans ce type de matériaux peut agir comme des points de concentrations de contraintes, lors d'une mise sous contrainte mécanique de traction par exemple, et qui forment alors des points d'initiation de rupture du matériau fibreux imprégné et le fragilisent mécaniquement. Une répartition homogène du polymère ou mélange de polymères améliore donc la tenue mécanique et l'homogénéité du matériau composite formé à partir de ces matériaux fibreux imprégnés.
- [0213] Dans un premier mode de réalisation, le taux de fibres dans ledit matériau fibreux

imprégné est compris de 30 à 65% en volume, en particulier de 45 à 65 % en volume, de préférence de 50 à 60% en volume, notamment de 52 à 60% en volume, en particulier de 53 à 57% en volume.

[0214] La mesure du taux de fibres est déterminée selon ISO 1172 :1999 ou par analyse thermogravimétrique (ATG) telle que déterminé par exemple dans le document B. Benzler, Applikationslabor, Mettler Toledo, Giesen, UserCom 1/2001.

[0215] La mesure du taux de fibres de carbone peut être déterminée selon ISO 14127:2008.

[0216] Dans un second mode de réalisation, le taux de fibres dans ledit matériau fibreux imprégné est compris de 30 à 50% en volume, en particulier de 30 à 40% en volume.

[0217] La mesure du taux d'imprégnation peut être réalisée par analyse d'image (utilisation de microscope ou d'appareil photo ou de caméra numérique, notamment), d'une coupe transversale du ruban, en divisant la surface du ruban imprégnée par le polymère par la surface totale du produit (surface imprégnée plus surface des porosités). Afin d'obtenir une image de bonne qualité il est préférable d'enrober le ruban découpé dans son sens transversal dans une résine de polissage standard et de polir avec un protocole standard permettant l'observation de l'échantillon au microscope grossissement fois 6 au minimum.

[0218] Avantageusement, le taux de porosité dudit matériau fibreux imprégné est inférieur à 5%, en particulier inférieur à 2%.

[0219] Il faut noter qu'un taux de porosité nul est difficilement accessible et que par conséquent, avantageusement le taux de porosité est supérieur à 0% mais inférieur aux taux cités ci-dessus.

[0220] Le taux de porosité correspond au taux de porosité fermée et peut être déterminé soit par microscopie électronique, soit comme étant l'écart relatif entre la densité théorique et la densité expérimentale dudit matériau fibreux imprégné tel que décrit ci-dessus.

[0221] Dans tous les cas le taux de porosité est un taux moyen sur un volume de matériaux fibreux significatif, c'est-à-dire sur un volume supérieur ou égal à celui d'une bobine de 500m de tape de largeur moyenne égale à 12.7mm (1/2 pouce) et de 140µm d'épaisseur.

[0222] **S'agissant de la structure monocouche ou multicouche**

[0223] La structure peut être monocouche ou multicouche.

Structure monocouche

[0224] Selon un mode de réalisation, la structure est monocouche et comprend au moins une couche de renfort composite telle que définie ci-dessus.

[0225] Dans une première variante, ladite structure est monocouche et est constituée d'une seule couche de renfort composite telle que définie ci-dessus, à l'exclusion de toute autre couche composite ou non.

[0226] Ladite couche de renfort peut être constituée d'une ou plusieurs strates.

- [0227] Dans un mode de réalisation de cette première variante, ladite structure monocouche est caractérisée en ce que le taux de fibre en volume de ladite couche de renfort composite est compris de 50 à 60% en volume, notamment de 53 à 57% en volume.
- [0228] Avantageusement, la température d'utilisation dans ce mode de réalisation de cette première variante est supérieure à la température ambiante.
- [0229] Dans un autre mode de réalisation de cette première variante, ladite structure monocouche est caractérisée en ce que le taux de fibre en volume de ladite couche de renfort composite est compris de 30 à 50% en volume, en particulier de 30 à 40% en volume.
- [0230] Avantageusement, la température d'utilisation dans ce mode de réalisation de cette première variante est inférieure à -252,8°C à pression atmosphérique.
- [0231] Avantageusement, dans cette variante et ces modes de réalisation, le polymère thermoplastique de la composition imprégnant le matériau fibreux est un polyamide aliphatique, en particulier semi-cristallin, en particulier choisi parmi PA410, PA 56, PA59, PA510, PA512, PA513, PA 514, PA6, PA 66, PA 69, PA610, PA612, PA614, PA618, PA1010, PA1012, PApip10, PApip12, PA1014, PA1018, PA1210, PA1212, PA1214, PA1218, PA11, PA12, de préférence PA 6, PA66, PA410, PA510, PA 69, PA610, PA 512, PA612, PA 514, PA614, PA618, PA PA1010, PA1012, PA1014, PA1018, PA1214, PA1218, PA11 et PA12, de manière encore préférée PA 11 ou PA12, et leur mélange.
- [0232] Avantageusement, le matériau fibreux présent dans la couche de renfort composite dans la structure monocouche telle que définie ci-dessus est choisi parmi les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres de basalte ou à base de basalte.
- [0233] Dans un mode de réalisation, ladite structure monocouche ci-dessus définie, comporte un ou plusieurs inserts moulés par injection, en polymère thermoplastique semi-cristallin, de préférence aliphatique.

Structure multicouche

- [0234] Dans une seconde variante, ladite structure est multicouche et comprend au moins les deux couches successives suivantes, de l'intérieur vers l'extérieur:
- [0235] - au moins une couche de renfort composite telle que définie ci-dessus, ladite couche de renfort composite étant en contact avec le gaz comprimé,
- [0236] - au moins une couche externe de renfort composite constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégnées par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique, de préférence semi-cristallin,
- [0237] ladite couche de renfort composite et ladite couche externe de renfort composite étant différentes,
- [0238] ladite couche de renfort composite la plus externe étant soudée à la couche externe de renfort composite la plus interne.

- [0239] Le matériau fibreux imprégné composant ladite couche externe de renfort composite présentant, après consolidation, une déformation à la rupture transverse identique ou différent à celle du matériau fibreux imprégné composant ladite couche de renfort composite après consolidation.
- [0240] Le polymère thermoplastique de ladite couche externe de renfort composite est tel que défini pour la couche de renfort composite (et donc interne).
- [0241] Il est bien évident que le polymère thermoplastique de ladite couche de renfort composite et le polymère thermoplastique de ladite couche externe de renfort composite sont différents. Par « différents » il faut comprendre que soit les deux polymères sont de nature différente, par exemple un polymère qui est un PEI et l'autre choisi parmi les polyaryléthercétones (PAEK), les polyétheréther cétones (PEEK) et les polyéthercétones cétones (PEKK), en particulier les polyétheréther cétones (PEEK), soit les deux polymères sont de même nature, par exemple les deux polymères en polyamide mais l'un aliphatique et l'autre semi-aromatique, mais ces deux polymères sont compatibles cad partiellement ou totalement miscibles ou pouvant réagir entre eux, ou encore les deux polymères sont deux polyamides aliphatiques différents ou deux polyamides semi-aromatiques différents ou encore soit le matériau fibreux est différent de par sa nature et/ou de par le nombre de fibres dans le matériau fibreux.
- [0242] Ladite composition imprégnant le matériau fibreux de ladite couche externe de renfort composite peut également comprendre des modifiants choc et/ou des additifs.
- [0243] Les additifs peuvent être choisis parmi un antioxydant, un stabilisant à la chaleur, un absorbeur d'UV, un stabilisant à la lumière, un lubrifiant, une charge inorganique, un agent ignifugeant, un agent nucléant, un plastifiant et un colorant.
- [0244] Avantagusement, ladite composition imprégnant le matériau fibreux de ladite couche externe de renfort composite est constituée dudit polymère thermoplastique majoritairement, de 0 à 5% en poids de modifiant choc, de 0 à 5% en poids d'additifs, la somme des constituants de la composition étant égale à 100% (basé sur un minimum de polymère thermoplastique de 90%).
- [0245] Lesdites compositions imprégnant le matériau fibreux de ladite couche de renfort composite et le matériau fibreux de ladite couche externe de renfort composite sont différentes.
- [0246] Dans un mode de réalisation, le polymère thermoplastique imprégnant les fibres continues de la couche de renfort composite de ladite structure multicouche ci-dessus définie est un polyamide aliphatique, en particulier choisi parmi PA410, PA 56, PA59, PA510, PA512, PA513, PA 514, PA6, PA 66, PA 69, PA610, PA612, PA614, PA618, PA1010, PA1012, PApip10, PApip12, PA1014, PA1018, PA1210, PA1212, PA1214, PA1218, PA11, PA12, de préférence PA 6, PA66, PA410, PA510, PA 69, PA610, PA 512, PA612, PA 514, PA614, PA618, PA PA1010, PA1012, PA1014, PA1018,

PA1214, PA1218, PA11 et PA12, de manière encore préférée PA 11 ou PA12, et leur mélange.

- [0247] Dans une première variante de ce mode de réalisation, le polymère thermoplastique imprégnant les fibres continues de la couche externe de renfort composite est un polyamide aliphatique, en particulier choisi parmi PA410, PA 56, PA59, PA510, PA512, PA513, PA 514, PA6, PA 66, PA 69, PA610, PA612, PA614, PA618, PA1010, PA1012, PApip10, PApip12, PA1014, PA1018, PA1210, PA1212, PA1214, PA1218, PA11, PA12, de préférence PA 6, PA66, PA410, PA510, PA 69, PA610, PA 512, PA612, PA 514, PA614, PA618, PA PA1010, PA1012, PA1014, PA1018, PA1214, PA1218, PA11 et PA12, de manière encore préférée PA 11 ou PA12, et leur mélange, et différent du polymère thermoplastique imprégnant les fibres continues de la couche de renfort composite.
- [0248] Dans une seconde variante de ce mode de réalisation, le polymère thermoplastique imprégnant les fibres continues de la couche externe de renfort composite est un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi PA MPMDT/6T, PA 11/10T, PA 11/BACT, PA 5T/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/4T, PA MXDT/6T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/4T, PA MPMDT/6T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/4T, PA BACT/10T/6T, PA 11/BACT/4T, PA 11/BACT/6T, PA 11/BACT/10T, PA 11/MXDT/4T, PA 11/MXDT/6T, PA 11/MXDT/10T, PA 11/MPMDT/4T, PA 11/MPMDT/6T, PA 11/MPMDT/10T, PA 11/MXDT/10T, PA11/5T/10T, et leur mélange.
- [0249] Dans un autre mode de réalisation, le polymère thermoplastique imprégnant les fibres continues de la couche de renfort composite de ladite structure multicouche ci-dessus définie est un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi PA MPMDT/6T, PA 11/10T, PA 11/BACT, PA 5T/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/4T, PA MXDT/6T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/4T, PA MPMDT/6T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/4T, PA BACT/10T/6T, PA 11/BACT/4T, PA 11/BACT/6T, PA 11/BACT/10T, PA 11/MXDT/4T, PA 11/MXDT/6T, PA 11/MXDT/10T, PA 11/MPMDT/4T, PA 11/MPMDT/6T, PA 11/MPMDT/10T, PA 11/MXDT/10T, PA11/5T/10T, et leur mélange.
- [0250] Dans une première variante de cet autre mode de réalisation, le polymère thermoplastique imprégnant les fibres continues de la couche externe de renfort composite est un polyamide aliphatique, en particulier choisi parmi PA410, PA 56, PA59, PA510, PA512, PA513, PA 514, PA6, PA 66, PA 69, PA610, PA612, PA614, PA618, PA1010, PA1012, PApip10, PApip12, PA1014, PA1018, PA1210, PA1212, PA1214, PA1218, PA11, PA12, de préférence PA 6, PA66, PA410, PA510, PA 69, PA610, PA 512, PA612, PA 514, PA614, PA618, PA PA1010, PA1012, PA1014, PA1018, PA1214, PA1218, PA11 et PA12, de manière encore préférée PA 11 ou PA12, et leur

mélange, et différent du polymère thermoplastique imprégnant les fibres continues de la couche de renfort composite.

- [0251] Dans une seconde variante de cet autre mode de réalisation, le polymère thermoplastique imprégnant les fibres continues de la couche externe de renfort composite est un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi PA MPMDT/6T, PA 11/10T, PA 11/BACT, PA 5T/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/4T, PA MXDT/6T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/4T, PA MPMDT/6T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/4T, PA BACT/10T/6T, PA 11/BACT/4T, PA 11/BACT/6T, PA 11/BACT/10T, PA 11/MXDT/4T, PA 11/MXDT/6T, PA 11/MXDT/10T, PA 11/MPMDT/4T, PA 11/MPMDT/6T, PA 11/MPMDT/10T, PA 11/MXDT/10T, PA11/5T/10T, et leur mélange.
- [0252] Dans encore un autre mode de réalisation, dans la structure multicouche ci-dessus définie, la couche de renfort composite a une épaisseur comprise entre 1 et 30%, plus particulièrement une épaisseur comprise entre 1 et 10%, encore plus de préférence comprise entre 1 et 5% par rapport à la totalité de l'épaisseur des couches de la structure.
- [0253] Dans encore un autre mode de réalisation, dans la structure multicouche ci-dessus définie, le taux de fibres en volume de la couche de renfort composite est compris de 30 à 50%, notamment de 30 à 40%.
- [0254] Dans encore un autre mode de réalisation, dans la structure multicouche ci-dessus définie, le taux de fibres en volume de la couche externe de renfort composite est compris de 50 à 60%, notamment de 53 à 60% en volume, en particulier de 53 à 57% en volume.
- [0255] Dans encore un autre mode de réalisation, dans la structure multicouche ci-dessus définie, le taux de fibres en volume de la couche de renfort composite est compris de 30 à 50%, notamment de 30 à 40% et le taux de fibres en volume de la couche externe de renfort composite est compris de 50 à 60%, notamment de 53 à 60% en volume, en particulier de 53 à 57% en volume.
- [0256] Avantagusement, le matériau fibreux présent dans la couche de renfort composite et dans la couche de renfort composite externe dans la structure multicouche telle que définie ci-dessus est choisi parmi les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres de basalte ou à base de basalte.
- [0257] Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche ci-dessus définie, comporte un ou plusieurs inserts moulés par injection, en polymère thermoplastique semi-cristallin, de préférence aliphatique.
- [0258] Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche est constituée de deux couches.
- [0259] Dans un autre mode de réalisation, ladite structure multicouche comprend de plus au

moins une autre couche constituée d'une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique, de préférence semi-cristallin, et située au-dessus de la dernière couche externe de renfort composite.

- [0260] Avantageusement, ledit polymère thermoplastique est un polyamide, en particulier semi-cristallin.
- [0261] En particulier, ledit polyamide est choisi parmi un polyamide aliphatique et un polyamide semi-aromatique.
- [0262] Avantageusement, les fibres de la couche de renfort composite sont de plus haute résistance que les fibres de la couche externe de renfort composite.
- [0263] Dans un mode de réalisation, les fibres de la couche externe de renfort composite sont des fibres supérieures à 30K.
- [0264] Dans un autre mode de réalisation, les fibres de la couche de renfort composite sont des fibres inférieures ou égales à 30K.
- [0265] Dans encore un autre mode de réalisation, les fibres de la couche externe de renfort composite sont des fibres supérieures à 30K et les fibres de la couche de renfort composite sont des fibres inférieures ou égales à 30K.
- [0266] Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche est constituée de trois couches.
- [0267] Dans encore un autre mode de réalisation, ladite structure multicouche comprend au moins quatre couches :
- [0268] au moins une couche de renfort composite constituant l'enveloppe de ladite structure telle que définie ci-dessus,
- [0269] au moins une couche externe de renfort composite constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique, de préférence semi-cristallin,
- [0270] ladite couche de renfort composite et ladite couche externe de renfort composite étant différentes,
- [0271] ladite couche de renfort composite la plus externe étant soudée à la couche externe de renfort composite la plus interne,
- [0272] au moins une deuxième couche externe de renfort composite constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique, de préférence semi-cristallin,
- [0273] ladite couche de renfort composite et ladite couche externe de renfort composite étant différentes,
- [0274] ladite deuxième couche externe de renfort composite étant soudée à la première couche externe de renfort composite,
- [0275] au moins une quatrième couche constituée d'une composition comprenant majori-

tairement au moins un polymère thermoplastique, de préférence semi-cristallin, et située au-dessus de la dernière couche externe de la deuxième couche de renfort composite.

- [0276] Dans un mode de réalisation, les fibres de la couche de renfort composite sont des fibres inférieures ou égales à 30K.
- [0277] Dans un autre mode de réalisation, les fibres de la première couche externe de renfort composite sont des fibres inférieures ou égales à 30K.
- [0278] Dans encore un autre mode de réalisation, les fibres de la deuxième couche externe de renfort composite sont des fibres supérieures à 30K.
- [0279] Dans encore un autre mode de réalisation, les fibres de la couche de renfort composite sont des fibres inférieures ou égales à 30K et les fibres de la première couche de renfort composite sont des fibres inférieures ou égales à 30K.
- [0280] Dans encore un autre mode de réalisation, les fibres de la couche de renfort composite sont des fibres inférieures ou égales à 30K et les fibres de la deuxième couche externe de renfort composite sont des fibres supérieures à 30K.
- [0281] Dans encore un autre mode de réalisation, les fibres de la couche de renfort composite sont des fibres inférieures ou égales à 30K, les fibres de la première couche de renfort composite sont des fibres inférieures ou égales à 30K et les fibres de la deuxième couche externe de renfort composite sont des fibres supérieures à 30K.
- [0282] Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche est constituée de quatre couches.
- [0283] Avantageusement, ledit polymère thermoplastique de la première couche est un polyamide, en particulier semi-cristallin.
- [0284] En particulier, ledit polyamide de la première couche est choisi parmi un polyamide aliphatique et un polyamide semi-aromatique, notamment un polyamide aliphatique.
- [0285] Avantageusement, ledit polymère thermoplastique de la deuxième couche est un polyamide, en particulier semi-cristallin.
- [0286] En particulier, ledit polyamide de la deuxième est choisi parmi un polyamide aliphatique et un polyamide semi-aromatique, notamment un polyamide semi-aromatique.
- [0287] Avantageusement, ledit polymère thermoplastique de la troisième couche est un polyamide, en particulier semi-cristallin.
- [0288] En particulier, ledit polyamide de la troisième est choisi parmi un polyamide aliphatique et un polyamide semi-aromatique, notamment un polyamide semi-aromatique.
- [0289] Avantageusement, ledit polymère thermoplastique de la quatrième couche est un polyamide, en particulier semi-cristallin.
- [0290] En particulier, ledit polyamide est choisi parmi un polyamide aliphatique et un

polyamide semi-aromatique.

- [0291] Selon un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de fabrication de la structure monocouche ou multicouche telle que définie ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de sélection d'une couche de renfort composite constituant l'enveloppe de ladite structure, ladite couche de renfort composite étant constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique ductile, de préférence semi-cristallin, le matériau fibreux imprégné présentant, après consolidation, une déformation à la rupture transverse supérieure à la déformation à la rupture desdites fibres, en particulier supérieure à 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2%, à la température d'utilisation et à la vitesse de déformation représentative de l'utilisation
- [0292] L'étape de sélection de ladite couche de renfort composite peut comprendre les étapes suivantes :
- [0293] - Sélection d'un polymère thermoplastique (ou résine polymère thermoplastique) ductile,
- [0294] - Imprégnation d'un matériaux fibreux par ladite résine ductile par l'une des méthodes bien connues de l'homme du métier, pour conduire à des rubans ou bandes ou tapes unidirectionnelles (UD),
- [0295] - Préparation de la couche de renfort composite à partir des rubans ou bandes ou tapes ci-dessus,
- [0296] - Evaluation de la déformation à la rupture transverse de ladite couche de renfort composite obtenue,
- [0297] - Evaluation de la déformation à la rupture transverse du matériau fibreux (ou fibres) avant imprégnation,
- [0298] - Sélection de ladite couche de renfort composite présentant une déformation transverse supérieure à la déformation à la rupture desdites fibres, en particulier supérieure à 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2% à la température d'utilisation et à la vitesse de déformation représentative de l'utilisation.
- [0299] La sélection d'une résine polymère ductile peut se faire par détermination du seuil de plasticité qui peut être effectuée par traction sur des éprouvettes ISO 527-1BA.
- [0300] La résine polymère considérée comme adaptée à la réalisation d'un composite ductile c'est-à-dire présentant une déformation transverse supérieure à 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2% à la température ou à la vitesse de déformation représentative de l'utilisation dudit composite est sélectionnée si son seuil de plasticité est inférieur à 70, en particulier inférieur à 60, notamment inférieur à 50 à la température ou à la vitesse de déformation représentative de l'utilisation dudit

composite.

- [0301] La préparation de la couche de renfort composite peut se faire notamment par enroulement filamentaire, à partir de tapes unidirectionnelles (UD) déposés par couches successives sur un mandrin qui peut être chauffant, avec un ou plusieurs angles d'orientation par rapport à l'axe du mandrin.
- [0302] L'évaluation de la déformation à la rupture transverse de ladite couche de renfort composite obtenue est effectuée comme décrit ci-dessus.
- [0303] L'évaluation de la déformation à la rupture transverse du matériau fibreux (ou fibres) avant imprégnation est effectuée comme décrit ci-dessus.
- [0304] Ladite couche de renfort composite présentant une déformation à la rupture transverse supérieure à la déformation à la rupture desdites fibres, en particulier supérieure à 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2%, à la température d'utilisation et à la vitesse de déformation représentative de l'utilisation est alors sélectionnée.
- [0305] Dans un mode de réalisation, ledit procédé comprend, après ladite étape de sélection, une étape d'enroulement filamentaire dudit matériaux fibreux imprégné.
- [0306] Dans un autre mode de réalisation, ledit procédé comprend, après l'étape d'enroulement filamentaire, une étape de soudure de la couche externe de renfort composite, telle que définie ci-dessus, sur ladite couche de renfort composite.
- [0307] La couche externe de renfort est enroulée sur la couche la plus externe de la couche de renfort composite et est soudée à cette dernière par chauffage au moyen d'un système de chauffage tel que décrit dans la demande internationale WO22167757.
- [0308] Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'au moins une couche de renfort composite constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique, de préférence semi-cristallin, présentant une température de transition vitreuse (T_g) mesurée selon la norme ISO 11357 -3 : 2013, la dite T_g étant inférieure ou égale à la température d'utilisation T_u , ou $T_g - T_u \geq 100^\circ\text{C}$, par exemple $T_g - T_u > +100^\circ\text{C}$, en particulier $T_g - T_u \geq 80^\circ\text{C}$, notamment $T_g - T_u \geq 50^\circ\text{C}$,
- [0309] ladite couche de renfort composite présentant, après consolidation, une déformation à la rupture transverse supérieure à la déformation à la rupture desdites fibres, en particulier supérieure à 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2% à la température d'utilisation et à la vitesse de déformation représentative de l'utilisation, telle que définie ci-dessus,
- [0310] pour constituer l'enveloppe d'une structure monocouche ou multicouche pour le transport, le stockage ou la distribution de gaz comprimé, de préférence sous haute pression, en particulier d'hydrogène.
- [0311] Selon encore un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation de la

structure monocouche ou multicouche, telle que définie ci-dessus, pour le transport, le stockage ou la distribution de gaz comprimé, de préférence sous haute pression, en particulier l'hydrogène.

Description de la figure

- [0312] La [Fig.1] montre la courbe de traction obtenue sur un polyamide 11, cet essai étant interrompu dans le domaine plastique : on illustre la méthode de détermination de la déformation élastique ϵ_e et déformation plastique ϵ_p , ainsi que celle du seuil de plasticité.

EXEMPLES

- [0313] Dans tous les exemples, la mesure du taux de fibres de carbone en volume est déterminée par analyse d'image (utilisation de microscope ou d'appareil photo ou de caméra numérique, notamment), d'une coupe transversale du ruban, en divisant la surface du ruban imprégnée par le polymère par la surface totale du produit (surface imprégnée plus surface des porosités). Afin d'obtenir une image de bonne qualité il est préférable d'enrober le ruban découpé dans son sens transversal dans une résine de polissage standard et de polir avec un protocole standard permettant l'observation de l'échantillon au microscope grossissement fois 6 au minimum.

Sélection de la matrice ductile

- [0314] Plusieurs compositions de résine (PA 11/BACT/10T et PA11) ont été synthétisées par polycondensation puis injectées selon les techniques bien connues de l'homme du métier pour faire des éprouvettes de traction ISO 527-1BA.
- [0315] La sélection d'une résine polymère ductile a été effectuée par détermination du seuil de plasticité qui a été déterminé par traction sur ces éprouvettes. La résine polymère permettant d'obtenir un composite ductile et a été sélectionnée lorsque son seuil de plasticité est inférieur à 70 à la température et la vitesse de déformation représentatives de l'utilisation.
- [0316] Compositions sélectionnées :
- [0317] PA 11/BACT/10T (T_g 140°C mesurée en DSC selon la norme ISO 11357 -3 : 2013) présentant un seuil de plasticité inférieur à 70.
- [0318] PA11 (T_g 50°C mesurée en DSC selon la norme ISO 11357 -3 : 2013) présentant un seuil de plasticité inférieur à 70.
- [0319] Des couches de renfort composite ont ensuite été préparées, après sélection de la matrice ductile, à partir d'un matériau fibreux préalablement imprégné par la résine thermoplastique (tape) selon WO2018/234436 (selon l'exemple 2 modifié: bande de matériau fibreux (ou tape) avec une fibre de carbone Hyosung H2550 imprégnée par du PA 11/BACT/10T (Arkema) ou du PA11 (Arkema)).
- [0320] BAC correspond au bis(aminométhyl)cyclohexane et T correspond à l'acide téréphtalique.

- [0321] Les couches de renfort composite ont été préparées par dépose de la tape ci-dessus préparée par enroulement filamentaire au moyen d'un robot comportant un chauffage Infra Rouge de puissance 1500W à la vitesse de 12m/min sur un mandrin.
- [0322] L'évaluation de la déformation à la rupture transverse desdites couches de renfort composite obtenues est effectuée sur coupon : une plaque de 2mm d'épaisseur, de 300x300mm, composée d'un empilement de 16 couches unidirectionnelles (UD) de matériau fibreux imprégné est obtenue par dépose laser à plat suivie d'une consolidation autoclave. Dans la plaque obtenue, des éprouvettes de traction transverse ont été usinées (T90°), l'axe des fibres étant perpendiculaire à l'axe de l'éprouvette puis testées à une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} et une température de -252,8°C, -60°C, +23°C et +85°C.
- [0323] Ladite couche de renfort composite présentant une déformation à la rupture transverse supérieure à la déformation à la rupture desdites fibres, en particulier supérieure à 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2%, à la température d'utilisation et à la vitesse de déformation représentative de l'utilisation est alors sélectionnée.
- [0324] Le composite PA 11 pour un taux de fibres de 55% en volume a été sélectionné pour les températures de +23°C et +85°C.
- [0325] Le composite PA 11 pour un taux de fibres de 45% en volume a été sélectionné pour la température de - 60°C.
- [0326] Le composite PA 11 pour un taux de fibres de 35% en volume a été sélectionné pour les températures de -252,8°C et - 60°C.
- [0327] Le composite 11/BACT/10T pour un taux de fibres de 40% en volume a été sélectionné pour la température de +85°C.
- [0328] Les réservoirs suivants ont ensuite été préparés par enroulement filamentaire sur un mandrin:
- [0329] Exemple 1: Réservoir monolithique composite, obtenu par empilement d'un seul type de couche de composite à matrice PA11 ductile et un taux de fibres de carbone de 55% en volume.
- [0330] Le réservoir est utilisé à température ambiante (RT) et $T > RT$.
- [0331] Il est testé sous pression croissante aucune fuite n'est détectée avant l'atteinte de la pression d'éclatement.
- [0332] Exemple 2: Réservoir monolithique composite, avec une seule couche de composite à matrice PA11 ductile et un taux de fibres de carbone de 45% en volume le réservoir étant utilisé à -60°C et $T > -60^\circ\text{C}$.
- [0333] Exemple 3
- [0334] Réservoir monolithique composite constitué de deux couches, une couche de renfort composite (11/BACT/10T) à bas taux de fibres (40% en volume) pour éviter les micro-

fissures, et une couche externe de renfort composite (11/BACT/10T) à haut taux de fibres pour atteindre les propriétés mécaniques (55% en volume).

[0335] Le réservoir est utilisé à +85°C et $T > +85^{\circ}\text{C}$.

[0336] Exemple 4 :

[0337] Réservoir monolithique composite constitué de deux couches, une couche de renfort composite (PA11) à bas taux de fibres (35% en volume) pour éviter les microfissures, et une couche externe de renfort composite (PA11) à haut taux de fibres pour atteindre les propriétés mécaniques (55% en volume).

[0338] Le réservoir est utilisé de $-252,8^{\circ}\text{C}$ à $T > -252,8^{\circ}\text{C}$

[0339] Exemple 5 :

[0340] Réservoir monolithique composite constitué de deux couches, une couche de renfort composite (PA11) à bas taux de fibres (45% en volume) pour éviter les microfissures, et une couche externe de renfort composite (PA11/BACT/10T) à haut taux de fibres pour atteindre les propriétés mécaniques (55% en volume).

[0341] Le réservoir est utilisé de -60°C à $T > -60^{\circ}\text{C}$.

[0342] Déterminations de la présence de microfissures pour les réservoirs des exemples 1 à 5.

[0343] La présence de microfissures a été déterminée par détection d'une fuite avant l'atteinte de la pression d'utilisation ou pendant le maintien de la pression d'utilisation selon le protocole suivant :

[0344] Détection de fuite éventuelle au moyen d'un test de pression sous eau lors de la mise en pression du réservoir à la pression d'utilisation et/ou pendant le maintien de la pression à la pression d'utilisation.

[0345] Tous les réservoirs préparés présentent une absence de fuite et donc de microfissures.

Revendications

[Revendication 1]

Structure monocouche ou multicouche, pour le transport, le stockage ou la distribution de gaz comprimé, de préférence sous haute pression, en particulier l'hydrogène, comprenant :

au moins une couche de renfort composite constituant l'enveloppe de ladite structure constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique ductile, de préférence semi-cristallin, présentant une température de transition vitreuse (T_g) mesurée selon la norme ISO 11357 -3 : 2013, la dite T_g étant inférieure ou égale à la température d'utilisation T_u , ou $T_g - T_u \geq +100^\circ\text{C}$,

le matériaux fibreux imprégné composant ladite couche de renfort composite présentant, après consolidation, une déformation à la rupture transverse supérieure à la déformation à la rupture desdites fibres, en particulier supérieure à 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2%, à la température d'utilisation et à la vitesse de déformation représentative de l'utilisation,

ladite structure étant dépourvue d'une couche d'étanchéité interne.

[Revendication 2]

Structure monocouche ou multicouche selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polymère thermoplastique de la couche de renfort composite est un polyamide, en particulier semi-cristallin présentant un rapport C/N supérieur ou égal à 5, de préférence supérieur ou égal à 8, en particulier supérieur ou égale à 9, et plus particulièrement supérieure ou égale à 10.

[Revendication 3]

Structure monocouche ou multicouche selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polyamide, en particulier semi-cristallin, imprégnant les fibres continues de la couche de renfort composite est un polyamide aliphatique, en particulier choisi parmi PA410, PA 56, PA59, PA510, PA512, PA513, PA 514, PA6, PA 66, PA 69, PA610, PA612, PA614, PA618, PA1010, PA1012, PApip10, PApip12, PA1014, PA1018, PA1210, PA1212, PA1214, PA1218, PA11, PA12, de préférence PA 6, PA66, PA410, PA510, PA 69, PA610, PA 512, PA612, PA 514, PA614, PA618, PA PA1010, PA1012, PA1014, PA1018, PA1214, PA1218, PA11 et PA12, de manière encore préférée PA 11 ou PA12, et leur mélange.

[Revendication 4]

Structure monocouche ou multicouche selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polyamide, en particulier semi-cristallin, im-

prégnant les fibres continues de la couche de renfort composite est un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi PA MPMDT/6T, PA 11/10T, PA 11/BACT, PA 5T/10T, PA 11/6T/10T, PA MXDT/4T, PA MXDT/6T, PA MXDT/10T, PA MPMDT/4T, PA MPMDT/6T, PA MPMDT/10T, PA BACT/10T, PA BACT/6T, PA BACT/4T, PA BACT/10T/6T, PA 11/BACT/4T, PA 11/BACT/6T, PA 11/BACT/10T, PA 11/MXDT/4T, PA 11/MXDT/6T, PA 11/MXDT/10T, PA 11/MPMDT/4T, PA 11/MPMDT/6T, PA 11/MPMDT/10T, PA 11/MXDT/10T, PA11/5T/10T, et leur mélange.

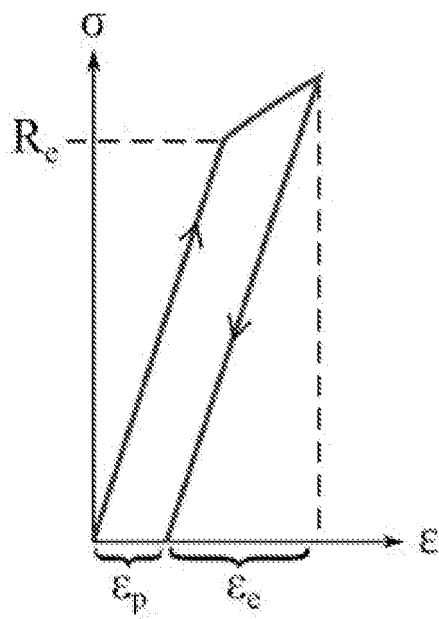
- [Revendication 5] Structure monocouche ou multicouche selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle est monocouche et comprend au moins une couche de renfort composite telle que définie dans la revendication 1.
- [Revendication 6] Structure monocouche selon la revendication 5, caractérisée en ce que le taux de fibre en volume de ladite au moins une couche de renfort composite est compris de 30 à 50% en volume, en particulier de 30 à 40% en volume.
- [Revendication 7] Structure monocouche ou multicouche selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle est multicouche et comprend au moins les deux couches successives suivantes, de l'intérieur vers l'extérieur:
- au moins une couche de renfort composite telle que définie dans la revendication 1, ladite couche de renfort composite étant en contact avec le gaz comprimé,
 - au moins une couche externe de renfort composite constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégnées par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique, de préférence semi-cristallin,
- ladite couche de renfort composite et ladite couche externe de renfort composite étant différentes,
- ladite couche de renfort composite la plus externe étant soudée à la couche externe de renfort composite la plus interne.
- [Revendication 8] Structure multicouche selon la revendication 7, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique imprégnant les fibres continues de la couche de renfort composite est tel que défini dans la revendication 3.
- [Revendication 9] Structure multicouche selon la revendication 8, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique imprégnant les fibres continues de la couche externe de renfort composite est tel que défini dans la revendication 3 et différent du polymère thermoplastique imprégnant les fibres continues

- de la couche de renfort composite.
- [Revendication 10] Structure multicouche selon la revendication 8, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique imprégnant les fibres continues de la couche externe de renfort composite est tel que défini dans la revendication 4.
- [Revendication 11] Structure multicouche selon la revendication 7, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique imprégnant les fibres continues de la couche de renfort composite est tel que défini dans la revendication 4.
- [Revendication 12] Structure multicouche selon la revendication 11, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique imprégnant les fibres continues de la couche externe de renfort composite est tel que défini dans la revendication 3.
- [Revendication 13] Structure multicouche selon la revendication 11, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique imprégnant les fibres continues de la couche externe de renfort composite est tel que défini dans la revendication 4.
- [Revendication 14] Structure multicouche selon l'une des revendications 7 à 13, caractérisé en ce que la couche de renfort composite a une épaisseur comprise entre 1 et 30%, plus particulièrement une épaisseur comprise entre 1 et 10%, encore plus de préférence comprise entre 1 et 5% par rapport à la totalité de l'épaisseur des couches de la structure.
- [Revendication 15] Structure monocouche ou multicouche selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comporte un ou plusieurs inserts moulés par injection, en polymère thermoplastique semi-cristallin, de préférence aliphatique.
- [Revendication 16] Procédé de fabrication de la structure monocouche ou multicouche telle que définie à l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de sélection d'une couche de renfort composite constituant l'enveloppe de ladite structure, ladite couche de renfort composite étant constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique ductile, de préférence semi-cristallin, le matériau fibreux imprégné présentant, après consolidation, une déformation à la rupture transverse supérieure à la déformation à la rupture desdites fibres, en particulier supérieure à 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2%, à la température d'utilisation et à la vitesse de déformation représentative de l'utilisation.
- [Revendication 17] Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il comprend,

après ladite étape de sélection, une étape d'enroulement filamentaire dudit matériaux fibreux.

- [Revendication 18] Utilisation d'au moins une couche de renfort composite constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermostable, de préférence semi-cristallin, présentant une température de transition vitreuse (T_g) mesurée selon la norme ISO 11357-3 : 2013, ladite T_g étant inférieure ou égale à la température d'utilisation T_u , ou $T_g - T_u \geq 100^\circ\text{C}$, ,
- ladite couche de renfort composite présentant, après consolidation, une déformation à la rupture transverse supérieure à la déformation à la rupture desdites fibres, en particulier supérieure à 1,6%, notamment à 1,8%, en particulier à 2%, plus particulièrement à 2,2% à la température d'utilisation et à la vitesse de déformation représentative de l'utilisation, telle que définie ci-dessus,
- pour constituer l'enveloppe d'une structure monocouche ou multicouche pour le transport, le stockage ou la distribution de gaz comprimé, de préférence sous haute pression, en particulier l'hydrogène.
- [Revendication 19] Utilisation de la structure monocouche ou multicouche, telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15, pour le transport, le stockage ou la distribution de gaz comprimé, de préférence sous haute pression, en particulier l'hydrogène.

[Fig. 1]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 922164
FR 2304637

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	US 2022/258446 A1 (HOCHSTETTER GILLES [FR] ET AL) 18 août 2022 (2022-08-18)	1-4, 7-19	B29C 70/16
A	* alinéas [0034], [0066], [0079], [0139], [0159] *	5, 6	B29C 70/88
	* revendications 1, 2 *		B32B 27/34
	* tableau 1 *		B32B 5/02
	* exemples 3-8 *		F17C 1/16
	-----		B29K 77/00
X	WO 2022/214753 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 13 octobre 2022 (2022-10-13)	1-4, 15-17, 19	
A	* exemple 1 *	5-14, 18	
	* revendications 1, 9 *		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B32B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 mars 2024		Yu, Sze Man	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2304637 FA 922164

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 **06-03-2024**
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
US 2022258446 A1		18-08-2022	CN	114174066 A		11-03-2022
			EP	4003721 A1		01-06-2022
			FR	3099409 A1		05-02-2021
			JP	2022542263 A		30-09-2022
			KR	20220040485 A		30-03-2022
			US	2022258446 A1		18-08-2022
			WO	2021019181 A1		04-02-2021

WO 2022214753 A1		13-10-2022	CN	117396332 A		12-01-2024
			EP	4319974 A1		14-02-2024
			FR	3121627 A1		14-10-2022
			WO	2022214753 A1		13-10-2022
