



(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2021/01/26
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2021/08/05
(45) **Date de délivrance/Issue Date:** 2024/06/11
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2022/07/04
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2021/050140
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2021/152254
(30) **Priorité/Priority:** 2020/01/28 (FR FR2000817)

(51) **Cl.Int./Int.Cl.** **B32B 27/08** (2006.01),
B29C 63/00 (2006.01), **B32B 27/34** (2006.01),
B29C 53/60 (2006.01), **B29C 53/58** (2006.01),
B29C 63/10 (2006.01)
(72) **Inventeurs/Inventors:**
DUGAURE, NICOLAS, FR;
DANG, PATRICK, FR;
GOUPI, ANTOINE, KR
(73) **Propriétaire/Owner:**
ARKEMA FRANCE, FR
(74) **Agent:** ROBIC AGENCE PI S.E.C./ROBIC IP AGENCY
LP

(54) **Titre : STRUCTURE MULTICOUCHE POUR LE TRANSPORT OU LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE**
(54) **Title: MULTILAYER STRUCTURE FOR TRANSPORTING OR STORING HYDROGEN**

(57) **Abstrégé/Abstract:**

Structure multicouche, destinée au transport, à la distribution et au stockage de l'hydrogène, en particulier au stockage, comprenant, de l'intérieur vers l'extérieur, au moins une couche d'étanchéité (1) et au moins une couche de renfort composite (2), ladite couche de renfort composite (2) la plus interne étant soudée à ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe, lesdites couches d'étanchéité (1) étant constituées d'une composition comprenant majoritairement : au moins un polymère thermoplastique polyamide semi-cristallin P1i, i=1 à n, n étant le nombre de couches d'étanchéité, à l'exclusion d'un polyéther block amide (PEBA), jusqu'à 50% en poids de modifiant choc, notamment jusqu'à moins de 15% en poids de modifiant choc, en particulier jusqu'à 12% en poids de modifiant choc par rapport au poids total de la composition, jusqu'à 1,5% en poids de plastifiant par rapport au poids total de la composition, ledit au moins un polymère thermoplastique polyamide de chaque couche d'étanchéité pouvant être identique ou différent, et au moins l'une des dites couches de renfort composite étant constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère polyamide semi-cristallin P2j, j=1 à m, m étant le nombre de couches de renfort, le nombre d'atome de carbone par fonction amide du polyamide de ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe différant de celui du polyamide de ladite couche de renfort (2) la plus interne d'au plus 20%.



Date de soumission : 2022/07/04

No de la demande can. : 3163649

Abrégé:

Structure multicouche, destinée au transport, à la distribution et au stockage de l'hydrogène, en particulier au stockage, comprenant, de l'intérieur vers l'extérieur, au moins une couche d'étanchéité (1) et au moins une couche de renfort composite (2), ladite couche de renfort composite (2) la plus interne étant soudée à ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe, lesdites couches d'étanchéité (1) étant constituées d'une composition comprenant majoritairement : au moins un polymère thermoplastique polyamide semi-cristallin P1i, $i=1$ à n , n étant le nombre de couches d'étanchéité, à l'exclusion d'un polyéther block amide (PEBA), jusqu'à 50% en poids de modifiant choc, notamment jusqu'à moins de 15% en poids de modifiant choc, en particulier jusqu'à 12% en poids de modifiant choc par rapport au poids total de la composition, jusqu'à 1,5% en poids de plastifiant par rapport au poids total de la composition, ledit au moins un polymère thermoplastique polyamide de chaque couche d'étanchéité pouvant être identique ou différent, et au moins l'une des dites couches de renfort composite étant constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère polyamide semi-cristallin P2j, $j=1$ à m , m étant le nombre de couches de renfort, le nombre d'atome de carbone par fonction amide du polyamide de ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe différant de celui du polyamide de ladite couche de renfort (2) la plus interne d'au plus 20%.

DESCRIPTION

TITRE : STRUCTURE MULTICOUCHE POUR LE TRANSPORT OU LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE

[Domaine technique]

5 La présente demande de brevet concerne des structures multicouches composites pour le transport, la distribution ou le stockage de l'hydrogène, en particulier pour la distribution ou le stockage de l'hydrogène, et leur procédé de fabrication.

[Technique antérieure]

Les réservoirs d'hydrogène représentent un sujet qui attire actuellement beaucoup
10 d'intérêt de la part de nombreux industriels, notamment dans le domaine automobile. L'un des buts recherché 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.
15 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. 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
20 exemple en hiver, il peut être nécessaire d'élever la température de la batterie de manière à optimiser son fonctionnement.

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 terre rares dont les ressources ne sont pas inépuisables, des temps de recharge beaucoup plus long que les
25 durées de remplissage de réservoir, ainsi qu'un problème de production d'électricité dans les différents pays pour pouvoir recharger les batteries.

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.

30 Les réservoirs à hydrogène sont généralement constitués d'une enveloppe (liner ou couche d'étanchéité) métallique qui doit empêcher la perméation de l'hydrogène. L'un des types de réservoirs envisagés, appelé Type IV, est basé sur un liner thermoplastique autour duquel est enroulé un composite.

Leur principe de base est de séparer les deux fonctions essentielles que sont l'étanchéité
35 et la tenue mécanique pour les gérer l'une indépendamment de l'autre. Dans ce type de réservoir on associe liner (ou gaine d'étanchéité) en résine thermoplastique à une structure de renforcement constituée de fibres (verre, aramide, carbone) enrobées dans

une matrice thermoplastique ou thermodurcissable encore dénommée gaine ou couche de renfort qui permettent de travailler à des pressions beaucoup plus élevées tout en réduisant la masse et en évitant les risques de rupture explosive en cas d'agressions externes sévères.

- 5 Les liners doivent présenter certaines caractéristiques de base :

La possibilité d'être transformé par extrusion soufflage, rotomoulage, injection, ou extrusion

Une faible perméabilité à l'hydrogène, la perméabilité du liner est en effet un facteur clé pour limiter les pertes d'hydrogène du réservoir ;

- 10 De bonnes propriétés mécaniques (fatigue) à basses températures (-40 à -70°C) ;
Une tenue thermique à 120°C.

En effet, il est nécessaire d'augmenter la vitesse de remplissage du réservoir d'hydrogène qui doit être environ équivalente à celle d'un réservoir à essence pour moteur thermique (environ 3 à 5 minutes) mais cette augmentation de vitesse provoque un échauffement du réservoir plus importante qui atteint alors une température d'environ 100°C.

- 15 La première génération de réservoirs de type IV utilisait un liner sur base polyéthylène haute densité (HDPE).

Cependant, HDPE présente le défaut d'avoir une température de fusion trop basse et une perméabilité à l'hydrogène élevée, ce qui représente un problème avec les nouvelles
20 exigences en matière de tenue thermique et ne permet pas d'augmenter la vitesse de remplissage du réservoir.

Depuis plusieurs années, des liners sur base polyamide PA6 se sont développés.
Néanmoins, le PA6 présente le désavantage d'avoir une faible tenue à froid.

- WO18155491 décrit un composant de transport d'hydrogène présentant une structure
25 tricouche dont la couche interne est une composition constituée de PA11, de 15 à 50% d'un modifiant choc et de 1 à 3% de plastifiant ou dépourvue de plastifiant qui présente des propriétés barrière à l'hydrogène, une bonne flexibilité et durabilité à faible température. Cependant, cette structure est adaptée à des tuyaux pour le transport de l'hydrogène mais pas pour le stockage de l'hydrogène.

- 30 Ainsi, il reste à optimiser d'une part, la matrice du composite de façon à optimiser sa résistance mécanique à haute température et d'autre part le matériau composant la gaine d'étanchéité, de façon à optimiser sa température de mise en œuvre. Ainsi, la modification éventuelle de la composition du matériau composant la gaine d'étanchéité, qui sera faite ne doit pas se traduire par une augmentation significative de la température
35 de fabrication (extrusion-soufflage, injection, rotomoulage...) de ce liner, par rapport à ce qui se pratique aujourd'hui.

Ces problèmes sont résolus par la fourniture d'une structure multicouche de la présente invention destinée au transport, à la distribution ou au stockage de l'hydrogène

Dans toute cette description, les termes « liner » et « gaine d'étanchéité » ont la même signification.

- 5 La présente invention concerne donc une structure multicouche destinée au transport, à la distribution et au stockage de l'hydrogène, en particulier au stockage, comprenant, de l'intérieur vers l'extérieur, au moins une couche d'étanchéité (1) et au moins une couche de renfort composite (2),

ladite couche de renfort composite (2) la plus interne étant soudée à ladite couche

- 10 d'étanchéité (1) adjacente la plus externe,

lesdites couches d'étanchéité (1) étant constituées d'une composition comprenant majoritairement :

au moins un polymère thermoplastique polyamide semi-cristallin P1i, i=1 à n, n étant le nombre de couches d'étanchéité, à l'exclusion d'un polyéther block amide (PEBA),

- 15 jusqu'à 50% en poids de modifiant choc, notamment jusqu'à moins de 15% en poids de modifiant choc, en particulier jusqu'à 12% en poids de modifiant choc par rapport au poids total de la composition,

jusqu'à 1,5% en poids de plastifiant par rapport au poids total de la composition,

ledit au moins un polymère thermoplastique polyamide de chaque couche d'étanchéité

- 20 pouvant être identique ou différent,

et au moins l'une des dites couches de renfort composite étant constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère polyamide semi-cristallin P2j, j=1 à m, m étant le nombre de couches de renfort,

- 25 le nombre d'atome de carbone par fonction amide du polyamide de ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe différant de celui du polyamide de ladite couche de renfort (2) la plus interne d'au plus 20%.

Les Inventeurs ont donc trouvé de manière inattendue que l'utilisation d'un polymère thermoplastique polyamide semi-cristallin P1i, notamment à courte chaîne ou à longue

- 30 chaîne, comprenant une proportion de modifiant choc et de plastifiant limitée, pour la couche d'étanchéité, avec un polymère thermoplastique semi-cristallin P2j pour la matrice du composite, ledit composite étant soudé sur la couche d'étanchéité, et les deux polymères P1i et P2j de la couche d'étanchéité adjacente à la couche de renfort composite différant par leur nombre d'atome de carbone par fonction amide d'au plus
35 20%, permettait l'obtention d'une structure adaptée au transport, à la distribution ou au stockage de l'hydrogène, et en particulier au stockage de l'hydrogène ainsi qu'une

augmentation de la température maximale d'utilisation pouvant aller jusqu'à 120°C, permettant ainsi d'augmenter la vitesse de remplissage des réservoirs.

Par « structure multicouche » il faut entendre un réservoir comprenant ou constitué de plusieurs couches, à savoir plusieurs couches d'étanchéité et plusieurs couches de

5 renfort, ou une couche d'étanchéité et plusieurs couches de renfort, ou plusieurs couches d'étanchéité et une couche de renfort ou une couche d'étanchéité et une couche de renfort.

La structure multicouche s'entend donc à l'exclusion d'un tuyau ou d'un tube.

Les poly ether block amide (PEBA) sont des copolymères à motifs amides (Ba1) et motifs
10 polyéthers (Ba2) ledit motif amide (Ba1) correspondant à un motif répétitif aliphatique choisi parmi un motif obtenu à partir d'au moins un aminoacide ou un motif obtenu à partir d'au moins un lactame, ou un motif X.Y obtenu à partir de la polycondensation :

- d'au moins une diamine, ladite diamine étant choisie préférentiellement parmi une diamine aliphatique linéaire ou ramifiée ou un mélange de celles-ci, et

15 - d'au moins un diacide carboxylique, ledit diacide étant choisi préférentiellement parmi : un diacide aliphatique linéaire ou ramifié, ou un mélange de ceux-ci, ladite diamine et ledit diacide comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone ;

lesdits motifs polyéthers (Ba2) étant notamment issus d'au moins un polyalkylène éther
20 polyol, notamment un polyalkylène éther diol. Dans un mode de réalisation, ladite composition constitutive de ladite couche d'étanchéité est dépourvue d'agent nucléant.

Les agents nucléants sont connus de l'homme du métier et se réfère à une substance qui, lorsqu'elle est incorporée dans un polymère, forme des noyaux pour la croissance de cristaux dans le polymère fondu.

25 Ils peuvent être choisis par exemple parmi le micro talc, le noir de carbone, la silice, le dioxyde de titane et les nano-argiles.

Dans un autre mode de réalisation, ladite composition constitutive de ladite couche d'étanchéité est dépourvue d'agent nucléant et de plastifiant.

Dans un mode de réalisation, ladite structure est également dépourvue d'une couche la
30 plus extérieure et adjacente à la couche la plus extérieure de renfort composite en polymère polyamide.

Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche est constituée uniquement de deux couches, une couche d'étanchéité et une couche de renfort.

La couche ou les couches d'étanchéité sont les couches les plus internes par rapport aux
35 couches de renfort composites qui sont les couches les plus externes.

Le réservoir peut être un réservoir 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 il peut être également un réservoir de stockage stationnaire de l'hydrogène en station pour la distribution d'hydrogène à des véhicules.

- 5 Avantageusement, la couche d'étanchéité (1) est étanche à l'hydrogène à 23°C, c'est-à-dire que la perméabilité à l'hydrogène à 23°C est inférieure à 500 cc.mm/m2.24h.atm à 23°C sous 0% d'humidité relative (RH).

Dans un mode de réalisation, la ou lesdites couches d'étanchéité sont constituées d'une composition comprenant majoritairement :

- 10 au moins un polymère thermoplastique polyamide P1i, i=1 à n, n étant le nombre de couches d'étanchéité, semi-cristallin, à l'exclusion d'un polyéther block amide (PEBA), et à l'exclusion de PA11.

- La ou les couches de renfort composite est (sont) enroulée(s) autour de la couche d'étanchéité au moyen de rubans (ou tapes ou rovings) de fibres imprégnés de polymère
15 qui sont déposés par exemple, par enroulement filamentaire.

Lorsque plusieurs couches sont présentes, les polymères peuvent être différents.

Lorsque les polymères des couches de renfort sont identiques, il peut y avoir présence de plusieurs couches mais avantageusement, une seule couche de renfort est présente et qui présente alors au moins un enroulement complet autour de la couche d'étanchéité.

- 20 Même si une seule couche est présente, plusieurs enroulements complets successifs autour de la couche d'étanchéité peuvent être effectués et constituant ladite seule couche.

- Ce procédé totalement automatisé, bien connu de l'homme du métier permet, couche par couche, de choisir les angles d'enroulement qui vont donner à la structure finale son
25 aptitude à résister au chargement de pression interne.

Lorsque plusieurs couches d'étanchéité sont présentes, seule la couche la plus interne des couches d'étanchéité est en contact direct avec l'hydrogène.

- Lorsque seules une couche d'étanchéité et une couche de renfort composite sont présentes, conduisant donc à une structure multicouche à deux couches, alors ces deux
30 couches sont soudées l'une à l'autre, c'est-à-dire qu'elles adhèrent l'une à l'autre, en contact direct l'une avec l'autre.

- Lorsque plusieurs couches d'étanchéité sont présentes et/ou plusieurs couches de renfort composite, alors la couche la plus externe desdites couches d'étanchéité, et donc à l'opposé de la couche en contact avec l'hydrogène, est soudée à la couche la plus interne
35 desdites de renfort composite, et donc adhèrent l'une à l'autre, en contact direct l'une avec l'autre.

Les autres couches de renfort composite adhèrent également entre elles.

Les autres couches d'étanchéité adhèrent également entre elles.

Avantageusement, seules une couche d'étanchéité et une couche de renfort sont présentes et sont soudées l'une à l'autre.

S'agissant de la ou des couches d'étanchéité et du polymère thermoplastique P1i

- 5 Une ou plusieurs couches d'étanchéité peut ou peuvent être présente(s).

Chacune desdites couches est constituée d'une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique P1i, i correspondant au nombre de couches présentes. i est compris de 1 à 10, en particulier de 1 à 5, notamment de 1 à 3, préférentiellement i = 1.

- 10 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.

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

15 composition.

Ladite composition peut également comprendre jusqu'à 50% en poids par rapport au poids total de la composition de modifiants choc et/ou un plastifiant et/ou des additifs.

Les additifs peuvent être choisis parmi un autre polymère, un antioxydant, un stabilisant à la chaleur, un absorbeur d'UV, un stabilisant à la lumière, un lubrifiant, une charge

20 inorganique, un agent ignifugeant, un colorant, du noir de carbone et des nanocharges carbonées, en particulier les additifs sont 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 colorant, du noir de carbone et des nanocharges carbonées.

- 25 Dans un mode de réalisation les agents nucléants sont exclus des additifs.

Dans un autre mode de réalisation les agents nucléants sont exclus des additifs et dans ce cas, la composition est également dépourvue de plastifiant.

Ledit autre polymère peut être un autre polymère thermoplastique semi-cristallin ou un polymère différent et notamment un EVOH (Ethylène vinyle alcool).

- 30 Avantageusement, ladite composition comprend ledit polymère thermoplastique P1i majoritairement, de 0 à 50% en poids de modifiant choc, notamment de 0 à moins de 15% de modifiant choc, en particulier de 0 à 12% de modifiant choc, de 0 à 1,5% de plastifiant et de 0 à 5% en poids d'additifs, la somme des constituants de la composition étant égale à 100%.

- 35 Avantageusement, ladite composition est constituée dudit polymère thermoplastique P1i majoritairement, de 0 à 50% en poids de modifiant choc, notamment de 0 à moins de 15% de modifiant choc, en particulier de 0 à 12% de modifiant choc, de 0 à 1,5% de plastifiant

et de 0 à 5% en poids d'additifs, la somme des constituants de la composition étant égale à 100%.

Avantageusement, ladite composition comprend ledit polymère thermoplastique P1i majoritairement, de 0 à 50% en poids de modifiant choc, notamment de 0 à moins de 15% de modifiant choc, en particulier de 0 à 12% de modifiant choc, de 0 à 1,5% de plastifiant et de 0 à 5% en poids d'additifs, à l'exclusion d'un agent nucléant, la somme des constituants de la composition étant égale à 100%.

Avantageusement, ladite composition est constituée dudit polymère thermoplastique P1i majoritairement, de 0 à 50% en poids de modifiant choc, notamment de 0 à moins de 15% de modifiant choc, en particulier de 0 à 12% de modifiant choc, de 0 à 1,5% de plastifiant et de 0 à 5% en poids d'additifs, à l'exclusion d'un agent nucléant, la somme des constituants de la composition étant égale à 100%.

Avantageusement, ladite composition comprend ledit polymère thermoplastique P1i majoritairement, de 0 à 50% en poids de modifiant choc, notamment de 0 à moins de 15% de modifiant choc, en particulier de 0 à 12% de modifiant choc et de 0 à 5% en poids d'additifs, à l'exclusion d'un agent nucléant et à l'exclusion de plastifiant, la somme des constituants de la composition étant égale à 100%.

Avantageusement, ladite composition est constituée dudit polymère thermoplastique P1i majoritairement, de 0 à 50% en poids de modifiant choc, notamment de 0 à moins de 15% de modifiant choc, en particulier de 0 à 12% de modifiant choc et de 0 à 5% en poids d'additifs, à l'exclusion d'un agent nucléant, et à l'exclusion de plastifiant, la somme des constituants de la composition étant égale à 100%.

Ledit au moins un polymère majoritaire de chaque couche peut être identique ou différent. Dans un mode de réalisation, un seul polymère majoritaire est présent au moins dans la couche d'étanchéité qui adhère à la couche de renfort composite.

Dans un mode de réalisation, ladite composition comprend un modifiant choc de 0,1 à 50% en poids, notamment de 0,1 à moins de 15% en poids, en particulier de 0,1 à 12% en poids de modifiant choc par rapport au poids total de la composition.

Dans un mode de réalisation, ladite composition est dépourvue de plastifiant.

Dans un autre mode de réalisation, ladite composition comprend un modifiant choc de 0,1 à 50% en poids, notamment de 0,1 à moins de 15% en poids, en particulier de 0,1 à 12% en poids de modifiant choc et ladite composition est dépourvue de plastifiant par rapport au poids total de la composition.

Dans encore un autre mode de réalisation, ladite composition comprend un modifiant choc de 0,1 à 50% en poids, notamment de 0,1 à moins de 15% en poids, et de 0,1 à 1,5% en poids de plastifiant par rapport au poids total de la composition.

Polymère thermoplastique polyamide semi-cristallin P1i

On entend par thermoplastique, ou polymère thermoplastique polyamide semi-cristallin, un matériau généralement solide à température ambiante, et qui se ramollit lors d'une augmentation de température, en particulier après passage de sa température de transition vitreuse (Tg), et pouvant présenter une fusion franche au passage de sa température dite de fusion (Tf), et qui redevient solide lors d'une diminution de température en dessous de sa température de cristallisation.

La Tg, la Tc et la Tf sont déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) selon la norme 11357-2 :2013 et 11357-3 :2013 respectivement.

La masse moléculaire moyenne en nombre Mn dudit polymère thermoplastique polyamide semi-cristallin est de préférence dans une plage allant de 10000 à 85000, notamment de 10000 à 60000, préférentiellement de 10000 à 50000, encore plus préférentiellement de 12000 à 50000. Ces valeurs Mn peuvent correspondre à des viscosités inhérentes supérieures ou égales à 0,8 telle que déterminées dans le m-crésol selon la norme ISO 307:2007 mais en changeant le solvant (utilisation du m-crésol à la place de l'acide sulfurique et la température étant de 20°C).

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.

Le polyamide peut être un homopolyamide ou un copolyamide ou un mélange de ceux-ci. Dans un mode de réalisation, ledit polymère thermoplastique est un polyamide aliphatique semi-cristallin à courte chaîne, c'est-à-dire un polyamide présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote jusqu'à 9, ou un polyamide aliphatique à longue chaîne, c'est-à-dire un polyamide présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 9, de préférence supérieur à 10.

En particulier, le polyamide aliphatique à courte chaîne est choisi parmi : PA6, un PA610, un PA612 et un mélange PA6/polyoléfine

En particulier, le polyamide aliphatique à longue chaîne est choisi parmi :

le polyamide 11 (PA11), le polyamide 12 (PA12), le polyamide 1010 (PA1010), le polyamide 1012 (PA1012), le polyamide 1212 (PA1012), ou un mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci, en particulier le PA11 et le PA12.

Dans un mode de réalisation, le polyamide aliphatique à longue chaîne est choisi parmi : le polyamide 12 (PA12), le polyamide 1010 (PA1010), le polyamide 1012 (PA1012), le polyamide 1212 (PA1012), ou un mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci, en particulier le PA12.

Dans un autre mode de réalisation, ledit polymère thermoplastique polyamide semi-cristallin est un polyamide semi-aromatique semi-cristallin, en particulier un polyamide

semi-aromatique semi-cristallin présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 8, de préférence supérieur à 9 et une température de fusion comprise entre 240°C à moins de 280°C.

- Avantageusement, les polyamides semi-cristallins sont des polyamide semi-aromatiques, 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;
- 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 5 et 36, avantageusement entre 9 et 18, notamment un polyamide de formule A/5T, A/6T, A/9T, A/10T ou A/11T, A étant tel que défini ci-dessus, en particulier un polyamide choisi parmi un PA MPMDT/6T, un PA11/10T, un PA 5T/10T, un PA 11/BACT, 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/6T, PA 11/MPMDT/6T, PA 11/MPMDT/10T, PA 11/BACT/10T, un PA 11/MXDT/10T, un 11/5T/10T.
- En particulier, le polyamide semi-aromatique semi-cristallin est choisi parmi le polyamide 11/5T ou 11/6T ou le 11/10T, la MXDT/10T, la MPMDT/10T et la BACT/10T.
- 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. Lesdits polyamides semi-aromatiques ci-dessus définis présentent notamment une Tg supérieure ou égal à 80°C.
- Avantageusement, chaque couche d'étanchéité est constituée d'une composition comprenant le même type de polyamide.
- Ladite composition comprenant ledit polymère P1i peut être de couleur noire et susceptible d'absorber un rayonnement adapté à la soudure qui est alors effectuée après l'enroulement de la couche de renfort composite autour de la couche d'étanchéité.
- Dans le cas où une soudure est nécessaire, il existe diverses méthodes permettant de souder des éléments en polymère thermoplastique polyamide. Ainsi, il peut être utilisé des lames chauffantes avec ou sans contact, des ultrasons, des infra-rouges, de

l'induction, une application de vibrations, une rotation d'un élément à souder contre l'autre ou encore la soudure laser.

La soudure d'éléments en polymère thermoplastique polyamide, notamment par soudure laser peut nécessiter que les deux éléments à souder présentent des propriétés
5 différentes vis-à-vis du rayonnement, notamment laser : l'un des éléments doit être transparent au rayonnement, notamment laser, et l'autre doit absorber le rayonnement notamment laser. Le rayonnement notamment laser traverse ainsi l'élément transparent puis atteint l'élément absorbant, où il est converti en chaleur. Cela permet de faire fondre la zone de contact entre les deux éléments et donc de réaliser la soudure.

10 Dans le cas des fibres de carbone, le cas préféré est une fusion de l'interface au moment de la dépose.

Afin de les rendre absorbants, il est connu de leur ajouter divers additifs, dont par exemple le noir de carbone, qui confère au polymère une couleur noire et permet d'absorber un rayonnement adapté à la soudure.

15 Dans un mode de réalisation, la soudure est effectuée par un système choisi parmi le laser, un chauffage infra-rouge (IR), un chauffage par led, un chauffage par induction ou par ondes ou chauffage hautes fréquences (HF).

Dans le cas où la soudure est effectuée par soudage laser, alors la composition P1i comprend des charges carbonées.

20 Dans le cas où la soudure est effectuée par induction, alors la composition P1i comprend des particules métalliques.

Avantageusement, la soudure est effectuée par un système laser.

S'agissant du modifiant choc

Le modifiant choc peut être tout modifiant choc à partir du moment où un polymère de
25 module inférieur à celui de la résine, présentant une bonne adhésion avec la matrice, de manière à dissiper l'énergie de fissuration.

Le modifiant choc est avantageusement constitué par un polymère présentant un module de flexion inférieur à 100 MPa mesuré selon la norme ISO 178 et de Tg inférieure à 0°C (mesurée selon la norme 11357-2 au niveau du point d'inflexion du thermogramme DSC),
30 en particulier une polyoléfine.

Dans un mode de réalisation, les PEBA sont exclus de la définition des modifiants choc.

La polyoléfine du modifiant choc peut être fonctionnalisée ou non fonctionnalisée ou être un mélange d'au moins une fonctionnalisée et/ou d'au moins une non fonctionnalisée.

Pour simplifier on a désigné la polyoléfine par (B) et on a décrit ci-dessous des
35 polyoléfines fonctionnalisées (B1) et des polyoléfines non fonctionnalisées (B2).

Une polyoléfine non fonctionnalisée (B2) est classiquement un homo polymère ou copolymère d'alpha oléfines ou de dioléfines, telles que par exemple, éthylène, propylène, butène-1, octène-1, butadiène. A titre d'exemple, on peut citer :

- les homo polymères et copolymères du polyéthylène, en particulier LDPE, HDPE, LLDPE(linear low density polyéthylène, ou polyéthylène basse densité linéaire), VLDPE(very low density polyéthylène, ou polyéthylène très basse densité) et le polyéthylène métallocène .
 - les homopolymères ou copolymères du propylène.
 - les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR(abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM).
 - les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/ styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS).
 - les copolymères de l'éthylène avec au moins un produit choisi parmi les sels ou les esters d'acides carboxyliques insaturés tel que le (méth)acrylate d'alkyle (par exemple acrylate de méthyle), ou les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tel que l'acétate de vinyle (EVA), la proportion de comonomère pouvant atteindre 40% en poids.
- La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être un polymère d'alpha oléfines ayant des motifs réactifs (les fonctionnalités) ; de tels motifs réactifs sont les fonctions acides, anhydrides, ou époxy. À titre d'exemple, on peut citer les polyoléfines précédentes (B2) greffées ou co- ou ter polymérisées par des époxydes insaturés tels que le (méth)acrylate de glycidyle, ou par des acides carboxyliques ou les sels ou esters correspondants tels que l'acide (méth)acrylique (celui-ci pouvant être neutralisé totalement ou partiellement par des métaux tels que Zn, etc.) ou encore par des anhydrides d'acides carboxyliques tels que l'anhydride maléique. Une polyoléfine fonctionnalisée est par exemple un mélange PE/EPR, dont le ratio en poids peut varier dans de larges mesures, par exemple entre 40/60 et 90/10, ledit mélange étant co-greffé avec un anhydride, notamment anhydride maléique, selon un taux de greffage par exemple de 0,01 à 5% en poids.
- La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être choisie parmi les (co)polymères suivants, greffés avec anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle, dans lesquels le taux de greffage est par exemple de 0,01 à 5% en poids :
- du PE, du PP, des copolymères de l'éthylène avec propylène, butène, hexène, ou octène contenant par exemple de 35 à 80% en poids d'éthylène ;
 - les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR(abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM).

- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/ styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS).

5 - des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA), contenant jusqu'à 40% en poids d'acétate de vinyle ;

- des copolymères éthylène et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle ;

- des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA) et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de comonomères.

10 La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut être aussi choisie parmi les copolymères éthylène/propylène majoritaires en propylène greffés par de l'anhydride maléique puis condensés avec du polyamide (ou un oligomère de polyamide) mono aminé (produits décrits dans EP-A-0342066).

15 La polyoléfine fonctionnalisée (B1) peut aussi être un co- ou ter polymère d'au moins les motifs suivants : (1) éthylène, (2) (méth)acrylate d'alkyle ou ester vinylique d'acide carboxylique saturé et (3) anhydride tel que anhydride maléique ou acide (méth)acrylique ou époxy tel que (méth)acrylate de glycidyle.

A titre d'exemple de polyoléfines fonctionnalisées de ce dernier type, on peut citer les copolymères suivants, où l'éthylène représente de préférence au moins 60% en poids et
20 où le ter monomère (la fonction) représente par exemple de 0,1 à 10% en poids du copolymère :

- les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle ;

25 - les copolymères éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle ;

- les copolymères éthylène/acétate de vinyle ou (méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle.

Dans les copolymères qui précèdent, l'acide (méth)acrylique peut être salifié avec Zn ou Li.

30 Le terme "(méth)acrylate d'alkyle" dans (B1) ou (B2) désigne les méthacrylates et les acrylates d'alkyle en C1 à C8, et peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'iso butyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate d'éthyle.

Par ailleurs, les polyoléfines précitées (B1) peuvent aussi être réticulées par tout procédé
35 ou agent approprié (diépoxy, diacide, peroxyde, etc.) ; le terme polyoléfine fonctionnalisée comprend aussi les mélanges des polyoléfines précitées avec un réactif difonctionnel tel

que diacide, dianhydride, diépoxy, etc. susceptible de réagir avec celles-ci ou les mélanges d'au moins deux polyoléfines fonctionnalisées pouvant réagir entre elles. Les copolymères mentionnés ci-dessus, (B1) et (B2), peuvent être copolymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une structure linéaire ou ramifiée.

- 5 Le poids moléculaire, l'indice MFI, la densité de ces polyoléfines peuvent aussi varier dans une large mesure, ce que l'homme de l'art appréciera. MFI, abréviation de Melt Flow Index, est l'indice de fluidité à l'état fondu. On le mesure selon la norme ASTM 1238. Avantageusement les polyoléfines (B2) non fonctionnalisées sont choisies parmi les homopolymères ou copolymères du polypropylène et tout homo polymère de l'éthylène ou
- 10 copolymère de l'éthylène et d'un comonomère de type alpha oléfinique supérieur tel que le butène, l'hexène, l'octène ou le 4-méthyl 1-Pentène. On peut citer par exemple les PP, les PE de haute densité, PE de moyenne densité, PE basse densité linéaire, PE basse densité, PE de très basse densité. Ces polyéthylènes sont connus par l'Homme de l'Art comme étant produits selon un procédé « radicalaire », selon une catalyse de type «
- 15 Ziegler » ou, plus récemment, selon une catalyse dite « métallocène ».
- Avantageusement les polyoléfines fonctionnalisées (B1) sont choisies parmi tout polymère comprenant des motifs alpha oléfiniques et des motifs porteurs de fonctions réactives polaires comme les fonctions époxy, acide carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique. A titre d'exemples de tels polymères, on peut citer les ter polymères de
- 20 l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'anhydride maléique ou de méthacrylate de glycidyle comme les Lotader® de la Demanderesse ou des polyoléfines greffées par de l'anhydride maléique comme les Orevac® de la Demanderesse ainsi que des ter polymères de l'éthylène, d'acrylate d'alkyle et d'acide (meth) acrylique. On peut citer aussi les homopolymères ou copolymères du polypropylène greffés par un anhydride d'acide
- 25 carboxylique puis condensés avec des polyamides ou des oligomères mono aminés de polyamide.
- Avantageusement, ladite composition constitutive de ladite ou desdites couches d'étanchéité est dépourvue de polyéther block amide (PEBA). Dans ce mode de réalisation, les PEBA sont donc exclus des modifiants choc.
- 30 Avantageusement, ladite composition transparente est dépourvue de particules cœur-écorce ou polymères cœur-écorce « core-shell ».
- Par particule cœur-écorce, il faut comprendre une particule dont la première couche forme le cœur et la deuxième ou toutes les couches suivantes forment les écorces respectives.
- 35 La particule cœur-écorce « core-shell » peut-être obtenu par un procédé à plusieurs étapes comprenant au moins deux étapes. Un tel procédé est décrit par exemple dans les documents US2009/0149600 ou EP0722961.

S'agissant du plastifiant

Le plastifiant peut être un plastifiant couramment utilisé dans les compositions à base de polyamide(s).

Avantageusement, on utilise un plastifiant qui présente une bonne stabilité thermique afin qu'il ne se forme pas de fumées lors des étapes de mélange des différents polymères et de transformation de la composition obtenue.

En particulier, ce plastifiant peut être choisi parmi :

les dérivés du benzène sulfonamide tels que le n-butyl benzène sulfonamide (BBSA), les isomères ortho et para de l'éthyl toluène sulfonamide (ETSA), le N-cyclohexyl toluène sulfonamide et le N-(2-hydroxypropyl) benzène sulfonamide (HP-BSA),
les esters d'acides hydroxybenzoïques tels que le para-hydroxybenzoate d'éthyl-2 hexyle (EHPB) et le para-hydroxybenzoate de décyl-2 hexyle (HDPB),
les esters ou éthers du tétrahydrofurfuryl alcool comme l'oligoéthylèneoxy-tétrahydrofurfurylalcool, et
les esters de l'acide citrique ou de l'acide hydroxymalonique, tels que l'oligoéthylèneoxymalonate.

Un plastifiant préféré est le n-butyl benzène sulfonamide (BBSA).

Un autre plastifiant plus particulièrement préféré est le N-(2-hydroxy-propyl) benzène sulfonamide (HP-BSA). Ce dernier présente en effet l'avantage d'éviter la formation de dépôts au niveau de la vis et/ou de la filière d'extrusion ("larmes de filières"), lors d'une étape de transformation par extrusion.

On peut bien évidemment utiliser un mélange de plastifiants.

S'agissant de la couche de renfort composite et du polymère P2j

Le polymère P2j est un polymère thermoplastique polyamide semi-cristallin, ledit polymère thermoplastique polyamide semi-cristallin présentant la même définition que ci-dessus.

Une ou plusieurs couches de renfort composite peut ou peuvent être présente(s).

Chacune desdites couches est constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique P2j, j correspondant au nombre de couches présentes.

j est compris de 1 à 10, en particulier de 1 à 5, notamment de 1 à 3, préférentiellement j = 1.

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 et de la matrice du composite.

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,

Ladite composition peut également comprendre des modifiants choc et/ou des additifs.

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 plastifiant et un colorant.

Dans un mode de réalisation, les additifs sont à l'exclusion d'un agent nucléant.

Avantageusement, ladite composition comprend ledit polymère thermoplastique polyamide P2j majoritairement, de 0 à 15% en poids de modifiant choc, en particulier de 0 à 12% en poids de modifiant choc, de 0 à 5% en poids d'additifs, la somme des constituants de la composition étant égale à 100% en poids.

Avantageusement, ladite composition comprend ledit polymère thermoplastique polyamide P2j majoritairement, de 0 à 15% en poids de modifiant choc, en particulier de 0 à 12% en poids de modifiant choc, de 0 à 5% en poids d'additifs, à l'exclusion d'un agent nucléant, la somme des constituants de la composition étant égale à 100% en poids.

Avantageusement, ladite composition est constituée dudit polymère thermoplastique polyamide P2j majoritairement, de 0 à 15% en poids de modifiant choc, en particulier de 0 à 12% en poids de modifiant choc, de 0 à 5% en poids d'additifs, la somme des constituants de la composition étant égale à 100% en poids.

Avantageusement, ladite composition est constituée dudit polymère thermoplastique polyamide P2j majoritairement, de 0 à 15% en poids de modifiant choc, en particulier de 0 à 12% en poids de modifiant choc, de 0 à 5% en poids d'additifs, à l'exclusion d'un agent nucléant, la somme des constituants de la composition étant égale à 100% en poids.

Ledit au moins un polymère majoritaire de chaque couche peut être identique ou différent.

Dans un mode de réalisation, chaque couche de renfort comprend le même type de polyamide.

Polymère P2j

Polymère thermoplastique polyamide P2j

On entend par thermoplastique, ou polymère thermoplastique polyamide semi-cristallin, un matériau généralement solide à température ambiante, et qui se ramollit lors d'une augmentation de température, en particulier après passage de sa température de transition vitreuse (Tg), et pouvant présenter une fusion franche au passage de sa température dite de fusion (Tf), et qui redevient solide lors d'une diminution de température en dessous de sa température de cristallisation.

La Tg, Tc et la Tf sont déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) selon la norme 11357-2 :2013 et 11357-3 :2013 respectivement.

La masse moléculaire moyenne en nombre M_n dudit polymère thermoplastique polyamide P2j est de préférence dans une plage allant de 10000 à 40000, de préférence de 10000 à 30000. Ces valeurs M_n peuvent correspondre à des viscosités inhérentes supérieures ou égales à 0,8 telle que déterminées dans le m-crésol selon la norme ISO 307:2007 mais en changeant le solvant (utilisation du m-crésol à la place de l'acide sulfurique et la température étant de 20°C).

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.

Le polyamide peut être un homopolyamide ou un copolyamide ou un mélange de ceux-ci. Dans un mode de réalisation, ledit polymère thermoplastique est un polyamide aliphatique semi-cristallin à courte chaîne, c'est-à-dire un polyamide présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote jusqu'à 9, ou un polyamide aliphatique à longue chaîne, c'est-à-dire un polyamide présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 9, de préférence supérieur à 10.

En particulier, le polyamide aliphatique à courte chaîne est choisi parmi : PA6, un PA610, un PA612 et un mélange PA6/polyoléfine

En particulier, le polyamide aliphatique à longue chaîne est choisi parmi :

le polyamide 11 (PA11), le polyamide 12 (PA12), le polyamide 1010 (PA1010), le polyamide 1012 (PA1012), le polyamide 1212 (PA1012), ou un mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci, en particulier le PA11 et le PA12.

Dans un mode de réalisation, le polyamide aliphatique à longue chaîne est choisi parmi : le polyamide 12 (PA12), le polyamide 1010 (PA1010), le polyamide 1012 (PA1012), le polyamide 1212 (PA1012), ou un mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci, en particulier le PA12.

Dans un autre mode de réalisation, ledit polymère thermoplastique polyamide semi-cristallin est un polyamide semi-aromatique semi-cristallin, en particulier un polyamide semi-aromatique semi-cristallin présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 8 de préférence supérieur à 9 et une température de fusion comprise entre 240°C à moins de 280°C.

Avantageusement, les polyamides semi-cristallins sont des polyamide semi-aromatiques, 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,

5 linéaires ou ramifiés, les diacides cycloaliphatiques et les diacides aromatiques;

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 5 et 36, avantageusement entre 9 et 18, notamment un polyamide de formule A/5T, A/6T, A/9T, A/10T ou A/11T, A étant tel que défini ci-dessus, en particulier un polyamide choisi parmi un PA MPMDT/6T, un PA11/10T, un PA 5T/10T, un PA 11/BACT, 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/6T, PA 11/MPMDT/6T, PA 11/MPMDT/10T, PA 11/BACT/10T, un PA 11/MXDT/10T, un 11/5T/10T.

En particulier, le polyamide semi-aromatique semi-cristallin est choisi parmi le polyamide 15 11/5T ou 11/6T ou le 11/10T, la MXDT/10T, la MPMDT/10T et la BACT/10T.

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. Lesdits polyamides semi-aromatiques ci-dessus définis présentent notamment une Tg supérieure ou égal à 80°C.

20 **S'agissant de la structure**

Ladite structure multicouche comprend donc au moins une couche d'étanchéité et au moins une couche de renfort composite, la couche de renfort la plus interne étant soudée à la couche d'étanchéité la plus externe et qui donc adhèrent entre elles.

Toutes les couches d'étanchéités présentes adhèrent l'une à l'autre et toutes les couches de renfort présentes adhèrent l'une à l'autre.

Dans un mode de réalisation, la Tf, telle que mesurée selon ISO 11357-3 : 2013, du polyamide de ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe diffère de celle du polyamide de ladite couche de renfort (2) la plus interne d'au plus 30°C.

Dans un autre mode de réalisation, la Tg, telle que mesurée selon ISO 11357-2 : 2013, du polyamide de ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe diffère de celle du polyamide de ladite couche de renfort (2) la plus interne d'au plus 30°C.

Avantageusement, la Tf, et la Tg du polyamide de ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe diffèrent de celle du polyamide de ladite couche de renfort (2) la plus interne d'au plus 30°C.

35 Dans un mode de réalisation, chaque couche d'étanchéité comprend le même type de polyamide et chaque couche de renfort comprend le même type de polyamide.

Ladite structure multicouche peut comprendre jusqu'à 10 couches d'étanchéité et jusqu'à 10 couches de renfort composite de natures différentes.

Il est bien évident que ladite structure multicouche n'est pas obligatoirement symétrique et qu'elle peut donc comprendre plus de couches d'étanchéité que de couches composites

5 ou vice et versa mais il ne peut y avoir alternance de couches et de couche de renfort.

Avantageusement, ladite structure multicouche comprend une, deux, trois, quatre, cinq, six, sept, huit, neuf ou dix couches d'étanchéité et une, deux, trois, quatre, cinq, six, sept, huit, neuf ou dix couches de renfort composite.

Avantageusement, ladite structure multicouche comprend une, deux, trois, quatre ou cinq, 10 couches d'étanchéité et une, deux, trois, quatre ou cinq couches de renfort composite.

Avantageusement, ladite structure multicouche comprend une, deux ou trois couches d'étanchéité et une deux ou trois couches de renfort composite.

Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche comprend une seule couche d'étanchéité et plusieurs couches de renfort, ladite couche de renfort adjacente étant 15 soudée à ladite couche d'étanchéité et les autres couches de renfort étant enroulées autour de la couche de renfort directement adjacente.

Dans un autre mode de réalisation, la ladite structure multicouche comprend une seule couche de renfort et plusieurs couches d'étanchéité, ladite couche de renfort étant soudée à ladite couche d'étanchéité adjacente.

20 Dans un mode de réalisation avantageux, ladite structure multicouche comprend une seule couche d'étanchéité et une seule couche de renfort composite, ladite couche de renfort étant soudée à ladite couche d'étanchéité.

Avantageusement, dans ladite structure multicouche, chaque couche d'étanchéité est constituée d'une composition comprenant le même type de polymère polyamide P1i.

25 Avantageusement, le polyamide P1i est identique pour toutes les couches d'étanchéité.

Avantageusement, ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique à courte chaîne, en particulier choisi parmi un PA6, un PA610, un PA612 et un mélange PA6/polyoléfine, ou à longue chaîne, en particulier choisi parmi un PA1010, PA1012, PA1212, PA11 et PA12, notamment PA 11 et PA12, ou un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi 30 parmi le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T et BACT/10T.

Avantageusement, dans ladite structure multicouche, chaque couche de renfort est constituée d'une composition comprenant le même type de polymère polyamide P2j.

Avantageusement, le polyamide P2j est identique pour toutes les couches de renfort.

Avantageusement, ledit polymère P2j est un polyamide aliphatique à courte chaîne, en 35 particulier choisi parmi un PA6, un PA610, un PA612, ou à longue chaîne, en particulier choisi parmi un PA1010, PA1012, PA1212, PA11 et PA12, notamment PA 11 et PA12, ou

un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T et BACT/10T.

Avantageusement, dans ladite structure multicouche, chaque couche d'étanchéité est constituée d'une composition comprenant le même type de polymère polyamide P1i et
5 chaque couche de renfort est constituée d'une composition comprenant le même type de polymère polyamide P2j.

Avantageusement, ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique à courte chaîne, en particulier choisi parmi un PA6, un PA610, un PA612 et un mélange PA6/polyoléfine, ou à longue chaîne, en particulier choisi parmi un PA1010, PA1012, PA1212, PA11 et PA12,
10 notamment PA 11 et PA12, ou un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T et BACT/10T et ledit polymère P2j est un polyamide aliphatique à courte chaîne, en particulier choisi parmi un PA6, un PA610, un PA612, ou à longue chaîne, en particulier choisi parmi un PA1010, PA1012, PA1212, PA11 et PA12, notamment PA 11 et PA12, ou un polyamide semi-
15 aromatique, en particulier choisi parmi le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T et BACT/10T.

Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche est constituée d'une seule couche de renfort et d'une seule couche d'étanchéité dans lesquelles ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique à courte chaîne, en particulier choisi parmi un PA6, un
20 PA610, un PA612 et un mélange PA6/polyoléfine, ou à longue chaîne, en particulier choisi parmi un PA1010, PA1012, PA1212, PA11 et PA12, notamment PA 11 et PA12, ou un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T et BACT/10T et ledit polymère P2j est un polyamide aliphatique à courte chaîne, en particulier choisi parmi un PA6, un PA610, un PA612, ou à
25 longue chaîne, en particulier choisi parmi un PA1010, PA1012, PA1212, PA11 et PA12, notamment PA 11 et PA12, ou un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T et BACT/10T.

Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche est constituée d'une seule couche de renfort et d'une seule couche d'étanchéité dans lesquelles ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique à courte chaîne, en particulier choisi parmi un PA6, un
30 PA610, un PA612 et un mélange PA6/polyoléfine, et ledit polymère P2j est un polyamide aliphatique à courte chaîne, en particulier choisi parmi un PA6, un PA610, un PA612.

Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche est constituée d'une seule couche de renfort et d'une seule couche d'étanchéité dans lesquelles ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique à courte chaîne, en particulier choisi parmi un PA6, un
35 PA610, un PA612 et un mélange PA6/polyoléfine, et ledit polymère P2j est un polyamide

aliphatique à longue chaîne, en particulier choisi parmi un PA1010, PA1012, PA1212, PA11 et PA12, notamment PA 11 et PA12.

Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche est constituée d'une seule couche de renfort et d'une seule couche d'étanchéité dans lesquelles ledit polymère P1i
5 est un polyamide aliphatique à courte chaîne, en particulier choisi parmi un PA6, un PA610, un PA612 et un mélange PA6/polyoléfine, et ledit polymère P2j est un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T et BACT/10T.

Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche est constituée d'une seule
10 couche de renfort et d'une seule couche d'étanchéité dans lesquelles ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique à longue chaîne, en particulier choisi parmi un PA1010, PA1012, PA1212, PA11 et PA12, notamment PA 11 et PA12, et ledit polymère P2j est un polyamide aliphatique à courte chaîne, en particulier choisi parmi un PA6, un PA610, un PA612.

Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche est constituée d'une seule
15 couche de renfort et d'une seule couche d'étanchéité dans lesquelles ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique à longue chaîne, en particulier choisi parmi un PA1010, PA1012, PA1212, PA11 et PA12, notamment PA 11 et PA12, et ledit polymère P2j est un polyamide aliphatique à longue chaîne, en particulier choisi parmi un PA1010, PA1012,
20 PA1212, PA11 et PA12, notamment PA 11 et PA12.

Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche est constituée d'une seule
couche de renfort et d'une seule couche d'étanchéité dans lesquelles ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique à longue chaîne, en particulier choisi parmi un PA1010, PA1012, PA1212, PA11 et PA12, notamment PA 11 et PA12, et ledit polymère P2j est un
25 polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T et BACT/10T.

Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche est constituée d'une seule
couche de renfort et d'une seule couche d'étanchéité dans lesquelles ledit polymère P1i est un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi le polyamide 11/5T, 11/6T,
30 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T et BACT/10T et ledit polymère P2j est un polyamide aliphatique à courte chaîne, en particulier choisi parmi un PA6, un PA610, un PA612.

Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche est constituée d'une seule
couche de renfort et d'une seule couche d'étanchéité dans lesquelles ledit polymère P1i est un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi le polyamide 11/5T, 11/6T,
35 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T et BACT/10T et ledit polymère P2j est un polyamide aliphatique à longue chaîne, en particulier choisi parmi un PA1010, PA1012, PA1212, PA11 et PA12, notamment PA 11 et PA12.

Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche est constituée d'une seule couche de renfort et d'une seule couche d'étanchéité dans lesquelles ledit polymère P1i est un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T et BACT/10T et ledit polymère P2j est un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T et BACT/10T.

Avantageusement, ladite structure multicouche comprend de plus au moins une couche externe constituée d'un matériau fibreux en fibre de verre continue imprégné d'un polymère amorphe transparent, ladite couche étant la couche plus externe de ladite structure multicouche.

Ladite couche externe est une seconde couche de renfort mais transparente qui permet de pouvoir mettre une inscription sur la structure.

S'agissant du matériau fibreux

Concernant les fibres de constitution dudit matériau fibreux, ce sont notamment des fibres d'origine minérale, organique ou végétale.

Avantageusement, ledit matériau fibreux peut être ensimé ou non ensimé.

Ledit matériau fibreux peut donc comprendre jusqu'à 3,5% en poids d'un matériau de nature organique (type résine thermodurcissable ou thermoplastique) dénommé ensimage.

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 de pré-imprégnation lorsque ce dernier est amorphe, ou supérieure à la T_f du polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice de pré-imprégnation lorsque ce dernier est semi-cristallin. Avantageusement, 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 de pré-imprégnation lorsque ce dernier est amorphe, ou supérieure à la T_f du polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice de pré-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.

5 Le matériau fibreux peut également être un tissu, tressé ou tissé avec des fibres.

Il peut également correspondre à des fibres avec des fils de maintien.

Ces fibres de constitution peuvent être utilisées seules ou en mélanges. Ainsi, des fibres organiques peuvent être mélangées aux fibres minérales pour être pré-imprégnées de poudre polymère thermoplastique et former le matériau fibreux pré-imprégné.

10 Les mèches de fibres organiques peuvent avoir plusieurs grammages. Elles peuvent en outre présenter plusieurs géométries. 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. Les fibres sont des fibres continues.

De préférence le matériau fibreux est choisi parmi les fibres de verre, les fibres de
15 carbone, les fibres de basalte ou à base de basalte, ou un mélange de celles-ci, en particulier les fibres de carbone.

Il est utilisé sous forme d'une mèche ou de plusieurs mèches.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'une structure multicouche telle que définie ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend une
20 étape d'enroulement filamenteire de la couche de renfort telle que définie ci-dessus autour de la couche de d'étanchéité telle que définie ci-dessus.

Toutes les caractéristiques détaillée ci-dessus s'appliquent également au procédé.

EXEMPLES

Dans tous les exemples, les réservoirs sont obtenus par rotomoulage de la couche
25 d'étanchéité (liner) à une température adaptée à la nature de la résine thermoplastique utilisée.

Dans le cas du renfort composite, on utilise ensuite un matériau fibreux préalablement imprégné par la résine thermoplastique (tape). Cette tape est déposée par enroulement filamenteire au moyen d'un robot comportant un chauffage laser de puissance 1500W à la
30 vitesse de 12m/min et il n'y a pas d'étape de polymérisation.

Exemple 1 (contre exemple) :

Réservoir de stockage d'hydrogène de type IV, composé d'un renfort en composite époxyde (Tg 100°C) fibres de carbone T700SC31E (produite par Toray) et d'une couche d'étanchéité en PA11.

35 Exemple 2 : Réservoir de stockage d'hydrogène de type IV, composé d'un renfort en composite PA11 fibres de carbone T700SC31E (produite par Toray) et d'une couche d'étanchéité en PA11.

Les réservoirs ainsi obtenus sont soumis à des essais de pression cyclée, variant entre 10 et 800 bar. De l'eau est utilisée pour appliquer la pression. L'essai est arrêté après 10 000 cycles.

Suite à cela, des bandes d'environ 1cm de large sont découpés dans le réservoir.

- 5 L'adhérence entre le liner et le composite est alors mesurée, en amorçant un décollement à l'interface, et en effectuant un test de pelage à l'aide d'une machine de traction. La force de pelage est exprimée en N/cm de largeur de bande. Dans le cas de l'exemple 1, le décollement est rencontré pour une valeur de 3 N/cm. Dans le cas de l'exemple 2, une force supérieure à 30 N/cm est atteinte.

10 ***

Selon certains aspects, une ou plusieurs des réalisations suivantes sont décrites :

- Réalisation 1. Structure multicouche destinée au transport, à la distribution et au stockage de l'hydrogène, comprenant, de l'intérieur vers l'extérieur, au moins une couche
- 15 d'étanchéité (1) et au moins une couche de renfort composite (2),
ladite couche de renfort composite (2) la plus interne étant soudée à ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe,
ladite au moins une couche d'étanchéité (1) étant constituée d'une composition comprenant majoritairement :
- 20 au moins un polymère thermoplastique polyamide semi-cristallin $P1_i$, $i=1$ à n , n étant le nombre de couches d'étanchéité, à l'exclusion d'un polyéther block amide (PEBA), jusqu'à 50% en poids de modifiant choc par rapport au poids total de la composition, jusqu'à 1,5% en poids de plastifiant par rapport au poids total de la composition, ledit au moins un polymère thermoplastique polyamide de chaque couche d'étanchéité
- 25 pouvant être identique ou différent,
et au moins l'une des dites couches de renfort composite étant constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère polyamide semi-cristallin $P2_j$, $j=1$ à m , m étant le nombre de couches de renfort,
- 30 le nombre d'atome de carbone par fonction amide du polyamide de ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe différant de celui du polyamide de ladite couche de renfort (2) la plus interne d'au plus 20%.

- Réalisation 2. La structure multicouche selon la réalisation 1, caractérisée en ce que
- 35 ladite composition constituant ladite couche d'étanchéité (1) comprend jusqu'à moins de 15% en poids de modifiant choc par rapport au poids total de la composition.

Réalisation 3. La structure multicouche selon la réalisation 1, caractérisée en ce que ladite composition constituant ladite couche d'étanchéité (1) comprend jusqu'à moins de 12% en poids de modifiant choc par rapport au poids total de la composition.

- 5 Réalisation 4. La structure multicouche selon l'une quelconque des réalisations 1 à 3, caractérisée en ce que la Tf, telle que mesurée selon ISO 11357-3 : 2013, du polyamide de ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe diffère de celle du polyamide de ladite couche de renfort (2) la plus interne d'au plus 30°C.
- 10 Réalisation 5. La structure multicouche selon l'une quelconque des réalisations 1 à 3, caractérisée en ce que la Tg, telle que mesurée selon ISO 11357-2 : 2013, du polyamide de ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe diffère de celle du polyamide de ladite couche de renfort (2) la plus interne d'au plus 30°C.
- 15 Réalisation 6. La structure multicouche selon la réalisation 4 ou 5, caractérisée en ce que la Tf, et la Tg du polyamide de ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe diffèrent de celle du polyamide de ladite couche de renfort (2) la plus interne d'au plus 30°C.
- 20 Réalisation 7. La structure multicouche selon l'une quelconque des réalisation 1 à 6, caractérisée en ce que chaque couche d'étanchéité comprend le même type de polyamide.
- 25 Réalisation 8. La structure multicouche selon l'une quelconque des réalisations 1 à 6, caractérisée en ce que chaque couche de renfort comprend le même type de polyamide
- 30 Réalisation 9. La structure multicouche selon la réalisation 7 ou 8, caractérisée en ce que chaque couche d'étanchéité comprend le même type de polyamide et chaque couche de renfort comprend le même type de polyamide.
- 35 Réalisation 10. La structure multicouche selon l'une quelconque des réalisations 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle présente une seule couche d'étanchéité et une seule couche de renfort.
- 35 Réalisation 11. La structure multicouche selon l'une quelconque des réalisations 1 à 10, caractérisée en ce que ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique à courte chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote jusqu'à 9, ou à

longue chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 9, ou un polyamide semi-aromatique.

Réalisation 12. La structure multicouche selon la réalisation 11, caractérisée en ce que
5 le polyamide aliphatique à courte chaîne est un PA6, un PA610, un PA612 ou un mélange PA6/polyoléfine.

Réalisation 13. La structure multicouche selon la réalisation 11, caractérisée en ce que le
10 polyamide aliphatique à longue chaîne présente un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 10.

Réalisation 14. La structure multicouche selon la réalisation 11, caractérisée en ce que le
15 polyamide aliphatique à longue chaîne est un PA1010, un PA1012, un PA1212, un PA11 ou un PA12.

Réalisation 15. La structure multicouche selon la réalisation 11, caractérisée en ce que le
polyamide aliphatique à longue chaîne est un PA11 ou un PA12.

Réalisation 16. La structure multicouche selon la réalisation 11, caractérisée en ce que le
20 polyamide aliphatique semi-aromatique est le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T ou BACT/10T.

Réalisation 17. La structure multicouche selon l'une quelconque des réalisations 1 à 10,
caractérisée en ce que ledit polymère P2j est un polyamide aliphatique à courte chaîne
25 présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote jusqu'à 9, , ou à longue chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 9, ou un polyamide semi-aromatique.

Réalisation 18. La structure multicouche selon la réalisation 17, caractérisée en ce que
30 ledit polyamide aliphatique à courte chaîne est un PA6, un PA610 ou un PA612.

Réalisation 19. La structure multicouche selon la réalisation 17, caractérisée en ce que
ledit polyamide aliphatique à longue chaîne présente un nombre moyen d'atome de
carbone par atome d'azote supérieur à 10.

35

Réalisation 20. La structure multicouche selon la réalisation 17, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à longue chaîne est un PA1010, un PA1012, un PA1212, un PA11 ou un PA12.

- 5 Réalisation 21. La structure multicouche selon la réalisation 17, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à longue chaîne est un PA 11 ou un PA12.

- Réalisation 22. La structure multicouche selon la réalisation 17, caractérisée en ce que ledit polyamide semi-aromatique est le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T,
10 MPMDT/10T ou BACT/10T.

- Réalisation 23. La structure multicouche selon l'une quelconque des réalisations 1 à 10, caractérisée en ce que ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique à courte chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote jusqu'à 9, ou à
15 longue chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 9, ou un polyamide semi-aromatique, et ledit polymère P2j est un polyamide aliphatique à courte chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote jusqu'à 9, ou à longue chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 9, ou un polyamide semi-aromatique.

20

Réalisation 24. La structure multicouche selon la réalisation 23, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à courte chaîne du polymère P1i est un PA6, un PA610, un PA612 ou un mélange PA6/polyoléfine.

- 25 Réalisation 25. La structure multicouche selon la réalisation 23, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à longue chaîne du polymère P1i présente un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 10.

- Réalisation 26. La structure multicouche selon la réalisation 23, caractérisée en ce que
30 ledit polyamide aliphatique à longue chaîne du polymère P1i est un PA1010, un PA 1012, un PA 1212, un PA11 ou un PA12.

Réalisation 27. La structure multicouche selon la réalisation 23, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à longue chaîne du polymère P1i est un PA 11 ou un PA12.

35

Réalisation 28. La structure multicouche selon la réalisation 23, caractérisée en ce que ledit polyamide semi-aromatique du polymère P1i est le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T ou BACT/10T.

- 5 Réalisation 29. La structure multicouche selon l'une quelconque des réalisations 23 à 28, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à courte chaîne du polymère P2j est un PA6, un PA610 ou un PA612.

- 10 Réalisation 30. La structure multicouche selon l'une quelconque des réalisations 23 à 28, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à longue chaîne du polymère P2j présente un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 10.

- 15 Réalisation 31. La structure multicouche selon l'une quelconque des réalisations 23 à 28, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à longue chaîne du polymère P2j est un PA1010, un PA1012, un PA1212, un PA11 ou un PA12.

- 20 Réalisation 32. La structure multicouche selon l'une quelconque des réalisations 23 à 28, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à longue chaîne du polymère P2j est un PA 11 ou un PA12.

- 25 Réalisation 33. La structure multicouche selon l'une quelconque des réalisations 23 à 28, caractérisée en ce que ledit polyamide semi-aromatique du polymère P2j est le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T ou BACT/10T.

- 30 Réalisation 34. La structure multicouche selon l'une quelconque des réalisations 1 à 33, caractérisée en ce que le matériau fibreux de la couche de renfort composite comprend des fibres de verre, des fibres de carbone, des fibres de basalte ou à base de basalte, ou un mélange de celles-ci.

- 35 Réalisation 35. La structure multicouche selon la réalisation 34, caractérisée en ce que ledit matériau fibreux de la couche de renfort composite comprend des fibres de carbone.

- 35 Réalisation 36. La structure multicouche selon l'une quelconque des réalisations 1 à 35, caractérisée en ce que ladite structure comprend en outre au moins une couche externe constituée d'un matériau fibreux en fibre de verre continue imprégné d'un polymère amorphe transparent, ladite couche étant la couche plus externe de ladite structure multicouche.

Réalisation 37. La structure multicouche selon l'une quelconque des réalisations 1 à 36, caractérisée en ce que ladite structure est destinée au stockage de l'hydrogène.

- 5 Réalisation 38. Procédé de fabrication d'une structure multicouche telle que définie dans l'une quelconque des réalisations 1 à 37, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de soudage de la couche de renfort sur la couche d'étanchéité.

REVENDECATIONS

1. Structure multicouche destinée au transport, à la distribution et au stockage de l'hydrogène, comprenant, de l'intérieur vers l'extérieur, au moins une couche d'étanchéité (1) et au moins une couche de renfort composite (2),
ladite couche de renfort composite (2) la plus interne étant soudée à ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe,
ladite au moins une couche d'étanchéité (1) étant constituée d'une composition comprenant majoritairement :
au moins un polymère thermoplastique polyamide semi-cristallin P1i, i=1 à n, n étant le nombre de couches d'étanchéité, à l'exclusion d'un polyéther block amide (PEBA),
jusqu'à 50% en poids de modifiant choc par rapport au poids total de la composition, jusqu'à 1,5% en poids de plastifiant par rapport au poids total de la composition,
ledit au moins un polymère thermoplastique polyamide de chaque couche d'étanchéité pouvant être identique ou différent,
et au moins l'une des dites couches de renfort composite étant constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère polyamide semi-cristallin P2j, j=1 à m, m étant le nombre de couches de renfort,
le nombre d'atome de carbone par fonction amide du polyamide de ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe différant de celui du polyamide de ladite couche de renfort (2) la plus interne d'au plus 20%.
2. La structure multicouche selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite composition constituant ladite couche d'étanchéité (1) comprend jusqu'à moins de 15% en poids de modifiant choc par rapport au poids total de la composition.
3. La structure multicouche selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite composition constituant ladite couche d'étanchéité (1) comprend jusqu'à moins de 12% en poids de modifiant choc par rapport au poids total de la composition.
4. La structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la Tf, telle que mesurée selon ISO 11357-3 : 2013, du polyamide de ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe diffère de celle du polyamide de ladite couche de renfort (2) la plus interne d'au plus 30°C.

5. La structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la T_g, telle que mesurée selon ISO 11357-2 : 2013, du polyamide de ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe diffère de celle du polyamide de ladite couche de renfort (2) la plus interne d'au plus 30°C.
- 5 6. La structure multicouche selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce que la T_f, et la T_g du polyamide de ladite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe diffèrent de celle du polyamide de ladite couche de renfort (2) la plus interne d'au plus 30°C.
- 10 7. La structure multicouche selon l'une quelconque des revendication 1 à 6, caractérisée en ce que chaque couche d'étanchéité comprend le même type de polyamide.
- 15 8. La structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que chaque couche de renfort comprend le même type de polyamide
- 20 9. La structure multicouche selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que chaque couche d'étanchéité comprend le même type de polyamide et chaque couche de renfort comprend le même type de polyamide.
- 25 10. La structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle présente une seule couche d'étanchéité et une seule couche de renfort.
- 30 11. La structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique à courte chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote jusqu'à 9, ou à longue chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 9, ou un polyamide semi-aromatique.
- 35 12. La structure multicouche selon la revendication 11, caractérisée en ce que le polyamide aliphatique à courte chaîne est un PA6, un PA610, un PA612 ou un mélange PA6/polyoléfine.

13. La structure multicouche selon la revendication 11, caractérisée en ce que le polyamide aliphatique à longue chaîne présente un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 10.
- 5 14. La structure multicouche selon la revendication 11, caractérisée en ce que le polyamide aliphatique à longue chaîne est un PA1010, un PA1012, un PA1212, un PA11 ou un PA12.
- 10 15. La structure multicouche selon la revendication 11, caractérisée en ce que le polyamide aliphatique à longue chaîne est un PA11 ou un PA12.
- 15 16. La structure multicouche selon la revendication 11, caractérisée en ce que le polyamide aliphatique semi-aromatique est le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T ou BACT/10T.
- 20 17. La structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ledit polymère P2j est un polyamide aliphatique à courte chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote jusqu'à 9, , ou à longue chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 9, ou un polyamide semi-aromatique.
- 25 18. La structure multicouche selon la revendication 17, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à courte chaîne est un PA6, un PA610 ou un PA612.
- 30 19. La structure multicouche selon la revendication 17, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à longue chaîne présente un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 10.
- 35 20. La structure multicouche selon la revendication 17, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à longue chaîne est un PA1010, un PA1012, un PA1212, un PA11 ou un PA12.
21. La structure multicouche selon la revendication 17, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à longue chaîne est un PA 11 ou un PA12.

22. La structure multicouche selon la revendication 17, caractérisée en ce que ledit polyamide semi-aromatique est le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T ou BACT/10T.
- 5 23. La structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique à courte chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote jusqu'à 9, ou à longue chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 9, ou un polyamide semi-aromatique, et ledit polymère P2j est
10 un polyamide aliphatique à courte chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote jusqu'à 9, ou à longue chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 9, ou un polyamide semi-aromatique.
- 15 24. La structure multicouche selon la revendication 23, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à courte chaîne du polymère P1i est un PA6, un PA610, un PA612 ou un mélange PA6/polyoléfine.
- 20 25. La structure multicouche selon la revendication 23, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à longue chaîne du polymère P1i présente un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 10.
- 25 26. La structure multicouche selon la revendication 23, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à longue chaîne du polymère P1i est un PA1010, un PA 1012, un PA 1212, un PA11 ou un PA12.
27. La structure multicouche selon la revendication 23, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à longue chaîne du polymère P1i est un PA 11 ou un PA12.
- 30 28. La structure multicouche selon la revendication 23, caractérisée en ce que ledit polyamide semi-aromatique du polymère P1i est le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T ou BACT/10T.
- 35 29. La structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à courte chaîne du polymère P2j est un PA6, un PA610 ou un PA612.

30. La structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à longue chaîne du polymère P2j présente un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 10.
- 5 31. La structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à longue chaîne du polymère P2j est un PA1010, un PA1012, un PA1212, un PA11 ou un PA12.
- 10 32. La structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée en ce que ledit polyamide aliphatique à longue chaîne du polymère P2j est un PA 11 ou un PA12.
- 15 33. La structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée en ce que ledit polyamide semi-aromatique du polymère P2j est le polyamide 11/5T, 11/6T, 11/10T, MXDT/10T, MPMDT/10T ou BACT/10T.
- 20 34. La structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 33, caractérisée en ce que le matériau fibreux de la couche de renfort composite comprend des fibres de verre, des fibres de carbone, des fibres de basalte ou à base de basalte, ou un mélange de celles-ci.
35. La structure multicouche selon la revendication 34, caractérisée en ce que ledit matériau fibreux de la couche de renfort composite comprend des fibres de carbone.
- 25 36. La structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 35, caractérisée en ce que ladite structure comprend en outre au moins une couche externe constituée d'un matériau fibreux en fibre de verre continue imprégné d'un polymère amorphe transparent, ladite couche étant la couche plus externe de ladite structure multicouche.
- 30 37. La structure multicouche selon l'une quelconque des revendications 1 à 36, caractérisée en ce que ladite structure est destinée au stockage de l'hydrogène.
- 35 38. Procédé de fabrication d'une structure multicouche telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 37, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de soudage de la couche de renfort sur la couche d'étanchéité.