



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2022/06/24
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2023/01/05
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2023/12/05
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2022/051248
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2023/275465
(30) **Priorité/Priority:** 2021/06/28 (FR FR2106907)

(51) **Cl.Int./Int.Cl. B32B 27/04** (2006.01),
B32B 27/08 (2006.01), **B32B 27/34** (2006.01),
F17C 1/16 (2006.01)
(71) **Demandeur/Applicant:**
ARKEMA FRANCE, FR
(72) **Inventeurs/Inventors:**
DUFAURE, NICOLAS, FR;
MARCOURT, MARJORIE, FR;
PRENVEILLE, THOMAS, 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) **Abrégé/Abstract:**

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 la plus interne étant enroulée autour de la dite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe, lesdites couches d'étanchéité étant constituées d'une composition comprenant majoritairement : au moins un polymère thermoplastique polyamide aliphatique P1i, i=1 à n, n étant le nombre de couches d'étanchéité, semi-cristallin dont la Tf, telle que mesurée selon ISO 11357-3 : 2013, est supérieure à 200°C, à l'exclusion d'un polyéther block amide (PEBA), ledit polymère thermoplastique polyamide étant un polyamide présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote compris de 7 à 9, jusqu'à 30% 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, ladite composition étant dépourvue d'agent nucléant, 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 P2j, ladite structure étant dépourvue d'une couche en polymère polyamide, ladite couche en polymère polyamide étant la plus extérieure et adjacente à la couche la plus extérieure de renfort composite.

Date de soumission : 2023/12/05

No de la demande can. : 3221459

Abrégé:

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 la plus interne étant enroulée autour de la dite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe, lesdites couches d'étanchéité étant constituées d'une composition comprenant majoritairement : au moins un polymère thermoplastique polyamide aliphatique P1i, $i=1$ à n , n étant le nombre de couches d'étanchéité, semi-cristallin dont la T_f , telle que mesurée selon ISO 11357-3 : 2013, est supérieure à 200°C, à l'exclusion d'un polyéther block amide (PEBA), ledit polymère thermoplastique polyamide étant un polyamide présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote compris de 7 à 9, jusqu'à 30% 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, ladite composition étant dépourvue d'agent nucléant, 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 P2j, ladite structure étant dépourvue d'une couche en polymère polyamide, ladite couche en polymère polyamide étant la plus extérieure et adjacente à la couche la plus extérieure de renfort composite.

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 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.
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) 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.

Les liners doivent présenter certaines caractéristiques de base :

- 5 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 ;

De bonnes propriétés mécaniques (fatigue) à basses températures (-40 à -70°C) ;

- 10 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 L'évaluation des performances et de la sécurité des réservoirs d'hydrogène peut être déterminée dans un laboratoire de référence Européen (GasTeF : installation de test des réservoirs d'hydrogène) tel que décrit dans Galassi et al. (Word hydrogen energy conference 2012, Onboard compressed hydrogen storage : fast filling experiments and simulations, Energy Procedia 29, (2012) 192-200).

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

Cependant, l'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 exigences en matière de tenue thermique et ne permet pas d'augmenter la vitesse de

- 25 remplissage du réservoir.

Depuis plusieurs années, des liners sur base polyamide PA6 ou PA66 se sont développés.

Néanmoins, le PA6 et le PA66 présentent le désavantage d'avoir une faible tenue à froid et une forte reprise en eau.

- 30 Des liners en PA12 ont également été développés présentant une bonne tenue au choc mais le PA12 présente le défaut d'avoir une perméabilité à l'hydrogène trop importante.

La demande EP3112421 décrit une composition de résine polyamide pour un article moulé destiné à de l'hydrogène haute pression, la composition comprenant:

une résine polyamide 6 (A); et une résine polyamide (B) ayant un point de fusion, tel que

- 35 déterminé par DSC, qui n'est pas supérieur au point de fusion de la résine polyamide 6

(A) + 20 ° C et une température de cristallisation de refroidissement, telle que déterminée

par DSC, qui est plus élevée que la température de cristallisation de refroidissement de la résine polyamide 6 (A).

La demande française FR2923575 décrit un réservoir pour le stockage de fluide sous haute pression comportant à chacune de ses extrémités le long de son axe un embout métallique d'extrémité, un liner enveloppant lesdits embouts et une couche structurelle en fibre imprégnée de résine thermodurcissable enveloppant ledit liner.

La demande EP3222668 décrit une composition de résine polyamide pour un article moulé destiné à de l'hydrogène haute pression, la composition comprenant une résine polyamide (A) comprenant un motif dérivé de l'hexaméthylènediamine et un motif dérivé d'un acide dicarboxylique aliphatique de 8 à 12 atomes de carbone et un copolymère éthylène / α -oléfine (B) modifié avec un acide carboxylique insaturé et / ou un de ses dérivés.

La demande US2014/008373 décrit un cylindre de stockage léger pour un gaz comprimé à haute pression, le cylindre ayant un liner enveloppé d'une couche de contrainte, le liner comprenant:

une première couche intérieure de polyamide (PA) modifié choc en contact avec le gaz, une couche thermoplastique externe en contact avec la couche de contrainte; et une couche de liaison adhésive entre la première couche de PA interne modifiée aux chocs et la couche thermoplastique externe.

WO1855491 décrit un composant de transport d'hydrogène présentant une structure 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.

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 de fabrication (extrusion-soufflage, injection, rotomoulage...) de ce liner, par rapport à ce qui se pratique aujourd'hui.

Par ailleurs, la tenue au choc, la reprise en eau et la perméabilité à l'hydrogène du matériau composant la gaine d'étanchéité doit également être optimisée.

Ces différents 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.

- La présente invention concerne donc une 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 la plus interne étant enroulée autour de la dite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe, lesdites couches d'étanchéité étant constituées d'une composition comprenant majoritairement :
- 10 au moins un polymère thermoplastique polyamide aliphatique P1i, $i=1$ à n , n étant le nombre de couches d'étanchéité, semi-cristallin dont la T_f , telle que mesurée selon ISO 11357-3 : 2013, est supérieure à 200 °C, à l'exclusion d'un polyéther block amide (PEBA), ledit polymère thermoplastique polyamide étant un polyamide présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote compris de 7 à 9,
 - 15 jusqu'à 30% en poids de modifiant choc, notamment jusqu'à moins de 15% en poids de modifiant choc, en particulier jusqu'à 9% 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, ladite composition étant dépourvue d'agent nucléant,
 - 20 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 P2j, ($j=1$ à m , m étant le nombre de couches de renfort), en particulier une résine époxyde ou à base d'époxyde, ou une résine à base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates,
 - 25 ladite structure étant dépourvue d'une couche en polymère polyamide, ladite couche en polymère polyamide étant la plus extérieure et adjacente à la couche la plus extérieure de renfort composite.
 - 30 Les Inventeurs ont donc trouvé de manière inattendue que l'utilisation d'un polymère thermoplastique polyamide présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote compris de 7 à 9, comprenant une proportion de modifiant choc et de plastifiant limitée, pour la couche d'étanchéité, avec un polymère différent pour la matrice du composite et notamment une résine époxyde ou à base d'époxyde, ou une résine à base
 - 35 de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates, ledit composite étant enroulé sur la couche d'étanchéité, permettait d'obtenir un compromis notamment sur la tenue choc, la perméabilité à l'hydrogène et la reprise en eau par rapport à des polymères

thermoplastique polyamide présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote inférieur à 7 et supérieur à 9, et permettait ainsi l'obtention d'une structure adaptée au transport, à la distribution ou au stockage de l'hydrogène et notamment 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 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.

Dans un mode de réalisation, le PA6 et le PA66 sont exclus de la composition des dites couches d'étanchéité.

Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche est constituée 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 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.

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 100 cc.mm/m².24h.atm à 23 °C sous 0% d'humidité relative (RH).

La perméabilité peut également être exprimée en (cc.mm/m².24h.Pa).

La perméabilité doit alors être multipliée par 101325.

Dans un mode de réalisation, les copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine sont exclus du modifiant choc de la composition de la ou lesdites couches d'étanchéité.

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

au moins un polymère thermoplastique polyamide aliphatique P1_i, i=1 à n, n étant le nombre de couches d'étanchéité, semi-cristallin dont la T_f, telle que mesurée selon ISO 11357-3 : 2013, est supérieure à 200 °C, à l'exclusion d'un polyéther block amide (PEBA), ledit polymère thermoplastique polyamide étant un polyamide présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote compris de 7 à 9, à l'exclusion de PA610.

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

au moins un polymère thermoplastique polyamide aliphatique P1i, i=1 à n, n étant le nombre de couches d'étanchéité, semi-cristallin dont la Tf, telle que mesurée selon ISO 11357-3 : 2013, est supérieure à 200 °C, à l'exclusion d'un polyéther block amide (PEBA), ledit polymère thermoplastique polyamide étant un polyamide présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote compris de 7 à 9, à l'exclusion de PA610, les copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine étant exclus du modifiant choc.

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 qui sont déposés par exemple, par enroulement filamentaire.

Lorsque plusieurs couches sont présentes, les polymères sont 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.

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 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 couches peuvent adhérer l'une à l'autre, en contact direct l'une avec l'autre, notamment en raison de l'enroulement de la couche de renfort composite sur la couche d'étanchéité.

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, peut adhérer ou non à la couche la plus interne desdites de renfort composite.

Les autres couches de renfort composite peuvent également adhérer ou non entre elles.

Les autres couches d'étanchéité peuvent aussi adhérer ou non entre elles.

Avantageusement, seules une couche d'étanchéité et une couche de renfort sont présentes et n'adhèrent pas entre elles.

Avantageusement, seules une couche d'étanchéité et une couche de renfort sont présentes et n'adhèrent pas entre elles et la couche de renfort est constituée d'un

matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère P2j, en particulier une résine époxyde

ou à base d'époxyde ou une résine à base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates.

Dans un mode de réalisation, seules une couche d'étanchéité et une couche de renfort sont présentes et n'adhèrent pas entre elles et la couche de renfort est constituée d'un

5 matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement un polymère P2j qui est une résine époxyde ou à base d'époxyde ou une résine à base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates. L'expression à base d'époxyde dans toute la description signifie que l'époxyde représente au moins 50% en poids de la matrice.

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

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,

15 préférentiellement $i = 1$.

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.

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
20 particulièrement supérieur ou égal à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Ladite composition peut également comprendre jusqu'à 30% 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
25 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, à l'exception d'un agent nucléant, en particulier les additifs sont choisis parmi un antioxydant, un stabilisant à la chaleur, un absorbeur d'UV, un stabilisant à la lumière,
30 un lubrifiant, une charge inorganique, un agent ignifugeant, un colorant, du noir de carbone et des nanocharges carbonées, à l'exception d'un agent nucléant.

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

Avantageusement, ladite composition comprend ledit polymère thermoplastique P1i majoritairement, de 0 à 30% en poids de modifiant choc, notamment de 0 à moins de 15%
35 de modifiant choc, en particulier de 0 à 9% 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 est constituée dudit polymère thermoplastique P1i majoritairement, de 0 à 30% en poids de modifiant choc, notamment de 0 à moins de 15% de modifiant choc, en particulier de 0 à 9% 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%.

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 n'adhère pas à la couche de renfort composite.

Dans un mode de réalisation, ladite composition comprend un modifiant choc de 0,1 à 30% en poids, notamment de 0,1 à moins de 15% en poids, en particulier de 0,1 à 9% en poids de modifiant choc par rapport au poids total de la composition.

Dans un autre mode de réalisation, ladite composition comprend un modifiant choc de 1 à 30% en poids, notamment de 1 à moins de 15% en poids, en particulier de 1 à 9% en poids de modifiant choc par rapport au poids total de la composition.

En particulier, ladite composition comprend un modifiant choc de 2 à 30% en poids, notamment de 2 à moins de 15% en poids, en particulier de 2 à 9% en poids de modifiant choc par rapport au poids total de la composition.

En particulier, ladite composition comprend un modifiant choc de 3 à 30% en poids, notamment de 3 à moins de 15% en poids, en particulier de 3 à 9% en poids de modifiant choc par rapport au poids total de la composition.

En particulier, ladite composition comprend un modifiant choc de 4 à 30% en poids, notamment de 4 à moins de 15% en poids, en particulier de 4 à 9% en poids de modifiant choc par rapport au poids total de la composition.

En particulier, ladite composition comprend un modifiant choc de 5 à 30% en poids, notamment de 5 à moins de 15% en poids, en particulier de 5 à 9% 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 30% en poids, notamment de 0,1 à moins de 15% en poids, en particulier de 0,1 à 9% 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 30% en poids, notamment de 0,1 à moins de 15% en poids, en particulier de 0,1 à 9% en poids de modifiant choc et de 0,1 à 1,5% en poids de plastifiant par rapport au poids total de la composition.

Polymère thermoplastique P1i

On entend par thermoplastique, ou polymère thermoplastique 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 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. Avantageusement, ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique choisi parmi le PA410, le PA412, le PA510, le PA512, le PA610 et le PA612.

Dans un mode de réalisation, ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique choisi parmi le PA410, le PA412, le PA510, le PA512 et le PA612.

Avantageusement, chaque couche d'étanchéité est constituée d'une composition comprenant le même type de polyamide.

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

S'agissant du modifiant choc

Le modifiant choc peut être tout modifiant choc à partir du moment où un polymère de 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), 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

5 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 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,

10 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 .

15 -les homopolymères ou copolymères du propylène.

- les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR (abréviation d'éthylène-propylène-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).

20 - 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.

25 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

30 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

35 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 :

- 5 - 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-propylène-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM).
- les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS),
10 styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS).
- 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
15 (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.

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
20 décrits dans EP-A-0342066).

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.

25 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 où le ter monomère (la fonction) représente par exemple de 0,1 à 10% en poids du copolymère :

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

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

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.

- 5 Par ailleurs, les polyoléfines précitées (B1) peuvent aussi être réticulées par tout procédé 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.
- 10 Les copolymères mentionnés ci-dessus, (B1) et (B2), peuvent être copolymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une structure linéaire ou ramifiée. 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.
- 15 Avantageusement les polyoléfines (B2) non fonctionnalisées sont choisies parmi les homopolymères ou copolymères du polypropylène et tout homo polymère de l'éthylène ou 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 « Ziegler » ou, plus récemment, selon une catalyse dite « métallocène ».
- 20 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 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
- 30 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 carboxylique puis condensés avec des polyamides ou des oligomères mono aminés de polyamide.
- 35 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.

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
5 respectives.

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.

Dans un mode de réalisation, les copolymères éthylène/alpha-oléfine sont exclus des
10 modifiants choc.

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
15 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
20 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

25 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
30 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 peut être un polymère thermoplastique ou un polymère
35 thermodurcissable.

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 ou thermodurcissable P2j, j correspondant au nombre de couches présentes.

5 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, à l'exception d'un agent nucléant.

Avantageusement, ladite composition est constituée dudit polymère thermoplastique 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.

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 de renfort composite et qui n'adhère pas à la couche d'étanchéité.

Dans un mode de réalisation, chaque couche de renfort comprend le même type de polymère, en particulier une résine époxyde ou à base d'époxyde ou une résine à base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates.

Polymère P2j

Polymère thermoplastique P2j

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 (Tg) 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 (Tf) lorsqu'il est semi-cristallin, et qui redevient solide lors d'une diminution de température en dessous de sa température de cristallisation, Tc, (pour un semi-cristallin) et en dessous de sa température de transition vitreuse (pour un amorphe).

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 Mn dudit polymère thermoplastique est de préférence dans une plage allant de 10000 à 40000, de préférence de 10000 à 30000.

5 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).

10 Comme exemples de polymères thermoplastiques semi-cristallins convenables dans la présente invention, on peut citer :

les polyamides, en particulier comprenant une structure aromatique et/ou cycloaliphatique, y compris les copolymères par exemple les copolymères polyamides-polyéthers, polyesters,

15 les polyaryléthercétones (PAEK),

les polyétheréther cétones (PEEK),

les polyéthercétone cétones (PEKK),

les polyéthercétoneéthercétone cétones (PEKEKK),

les polyimides en particulier les polyétherimides (PEI) ou les polyamide-imides,

20 les polysulfones (PSU) en particulier les polyarylsulfones tels que les polyphényl sulfones (PPSU),

les polyéthersulfones (PES).

les polymères semi-cristallins sont plus particulièrement préférés, et en particulier les polyamides et leurs copolymères semi-cristallins.

25 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. Avantageusement, les polyamides semi-cristallins sont des polyamide semi-aromatiques, 30 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 35 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

5 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, 10 PA 11/MPMDT/10T, PA 11/BACT/10T, un PA 11/MXDT/10T, un 11/5T/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.

15 **Polymère thermodurcissable P2j**

Les polymères thermodurcissables sont choisis parmi les résines époxydes ou à base d'époxyde, les polyesters, les vinylesters, les résines à base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates,

et polyuréthanes, ou un mélange de ceux-ci en particulier les résines époxyde ou à base 20 d'époxyde ou une résine à base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates.

Avantageusement, chaque couche de renfort composite est constituée d'une composition comprenant le même type de polymère, en particulier une résine époxyde ou à base d'époxyde ou une résine à base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates.

Ladite composition comprenant ledit polymère P2j peut être transparente à un 25 rayonnement adapté à la soudure.

Dans un autre mode de réalisation, l'enroulement de la couche de renfort composite autour de la couche d'étanchéité est effectué en l'absence de toute soudure ultérieure.

S'agissant de la structure

Ladite structure multicouche comprend donc au moins une couche d'étanchéité et au 30 moins une couche de renfort composite qui est enroulée autour de la couche d'étanchéité et qui peuvent adhérer ou non entre elles.

Avantageusement, lesdites couches d'étanchéité et de renfort n'adhèrent pas entre elles et sont constituées de compositions qui comprennent respectivement des polymères différents.

35 Néanmoins, lesdits polymères différents peuvent être du même type.

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 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 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.

Avantageusement, elles sont constituées de compositions qui comprennent respectivement des polymères différents.

Avantageusement, elles sont constituées de compositions qui comprennent respectivement des polyamides correspondant aux polyamides P1i et une résine époxyde ou à base d'époxyde ou une résine à base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates P2j

.

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 enroulée autour de 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 enroulée à ladite couche d'étanchéité adjacente.

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 enroulée autour de ladite couche d'étanchéité.

Toutes les combinaisons de ces deux couches sont donc dans la portée de l'invention, à la condition qu'au moins ladite couche de renfort composite la plus interne soit enroulée autour de ladite couche d'étanchéité adjacente la plus externe, les autres couches adhérant ou non entre elles ou non.

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

Par l'expression même type de polymère, il faut entendre par exemple un polyamide qui peut être un polyamide identique ou différent en fonction des couches.

Avantageusement, ledit polymère P1i est un polyamide et ledit polymère P2j est une résine époxyde ou à base d'époxyde ou une résine à base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates.

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

5 Avantageusement, ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique choisi parmi le PA410, le PA412, le PA510, le PA512, le PA610 et le PA612.

Dans un mode de réalisation, ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique choisi parmi le PA410, le PA412, le PA510, le PA512 et le PA612.

10 Avantageusement, dans ladite structure multicouche, chaque couche de renfort est constituée d'une composition comprenant le même type de polymère P2j, en particulier une résine époxyde ou à base d'époxyde ou une résine à base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates.

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

15 Avantageusement, dans ladite structure multicouche, chaque couche d'étanchéité est constituée d'une composition comprenant le même type de polymère P1i, en particulier un polyamide et chaque couche de renfort est constituée d'une composition comprenant le même type de polymère P2j, en particulier une résine époxyde ou à base d'époxyde ou une résine à base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates.

20 Avantageusement, ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique choisi parmi le PA410, le PA412, le PA510, le PA512, le PA610 et le PA612 et ledit polymère P2j est un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi un PA MPMdT/6T, un PA11/10T, un PA 11/BACT, un PA 5T/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/6T, PA 11/MPMDT/6T, PA 11/MPMDT/10T, PA 11/ BACT/10T, un PA et 11/MXDT/10T.

25 Dans un mode de réalisation, ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique choisi parmi le PA410, le PA412, le PA510, le PA512 et le PA612 et ledit polymère P2j est un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi un PA MPMdT/6T, un PA11/10T, un PA 11/BACT, un PA 5T/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/6T, PA 11/MPMDT/6T, PA 11/MPMDT/10T, PA 11/ BACT/10T, un PA et 11/MXDT/10T.

30 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 choisi parmi le PA410, le PA412, le PA510, le PA512, le PA610 et le PA612 et ledit polymère P2j est un polyamide semi-aromatique, en particulier
35 choisi parmi un PA MPMdT/6T, un PA11/10T, un PA 11/BACT, un PA 5T/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/6T, PA 11/MPMDT/6T, PA 11/MPMDT/10T, PA 11/BACT/10T et un PA 11/MXDT/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
5 est un polyamide aliphatique choisi parmi le PA410, le PA412, le PA510, le PA512 et le PA612 et ledit polymère P2j est un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi un PA MPMDT/6T, un PA11/10T, un PA 11/BACT, un PA 5T/10T, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, PA
10 BACT/10T/6T, un PA 11/BACT/6T, PA 11/MPMDT/6T, PA 11/MPMDT/10T, PA 11/BACT/10T et un PA 11/MXDT/10T.

Dans un encore autre mode de réalisation, la 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 choisi parmi le PA410, le PA412, le PA510, le PA512, le PA610 et le PA612 et ledit polymère P2j est une résine époxyde ou à base d'époxyde ou
15 une résine à base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates.

Dans un autre mode de réalisation, la 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 choisi parmi le PA410, le PA412, le PA510, le PA512 et le PA612 et ledit polymère P2j est une résine époxyde ou à base d'époxyde ou une résine à
20 base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates.

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.

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

Dans un mode de réalisation, ladite couche d'étanchéité comprend de l'intérieur vers l'extérieur:

- une couche (a) constituée d'une composition telle que définie ci-dessus,
- 30 optionnellement une couche de liant ;
- une couche barrière à l'hydrogène, en particulier en fluoropolymère, notamment en PVDF, ou en EVOH, de préférence en EVOH ;
- optionnellement une couche de liant ;
- une couche (b) constituée d'une composition telle que définie ci-dessus.

35 **S'agissant de la couche barrière**

L'expression « couche barrière » désigne une couche ayant des caractéristiques de faible perméabilité et de bonne tenue à l'hydrogène, c'est-à-dire que la couche barrière ralentit

le passage de l'hydrogène dans les autres couches de la structure ou même à l'extérieure de la structure. La couche barrière est donc une couche permettant avant tout de ne pas trop perdre d'hydrogène dans l'atmosphère par diffusion, permettant ainsi d'éviter des problèmes d'explosion et d'inflammation.

5 Ces matériaux barrières peuvent être des polyamides faiblement carbonés, c'est-à-dire dont le nombre moyen d'atomes de carbone (C) par rapport à l'atome d'azote (N) est inférieur à 9, de préférence semi-cristallins et de haut point de fusion, des polyphthalamides et/ou aussi des matériaux barrières non polyamides tels que des polymères très cristallins tels que le copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique (noté
10 EVOH ci-après), voire même des matériaux fluorés fonctionnalisés tels que le polyfluorure de vinylidène (PVDF) fonctionnalisé, le copolymère d'éthylène et de tétrafluoroéthylène (ETFE) fonctionnalisé, le copolymère d'éthylène, de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoro-propylène (EFEP) fonctionnalisé, le polysulfure de phénylène (PPS) fonctionnalisé, le polynaphtalate de butylène (PBN) fonctionnalisé. Si
15 ces polymères ne sont pas fonctionnalisés, alors on peut ajouter une couche intermédiaire de liant pour assurer une bonne adhésion au sein de la structure MLT. Parmi ces matériaux barrière, les EVOH sont particulièrement intéressants, notamment les plus riches en comonomère alcool vinylique ainsi que ceux modifiés chocs car ils permettent de réaliser des structures moins fragiles.

20 L'expression « couche barrière » signifie en d'autres termes que ladite couche barrière est très peu perméable à l'hydrogène, en particulier la perméabilité à l'hydrogène à 23°C est inférieure à 100, en particulier inférieure à 75 cc.mm/m².24h.atm à 23°C sous 0% d'humidité relative (RH).

La perméabilité peut également être exprimée en (cc.mm/m².24h.Pa).

25 La perméabilité doit alors être multipliée par 101325.

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.

30 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
35 de polymère thermoplastique ou thermodurcissable, telles que des fibres de polyamides semi-aromatiques, des fibres d'aramide, des fibres de polyester 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

5 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

10 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

15 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.

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

20 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.

Les mèches de fibres organiques peuvent avoir plusieurs grammages. Elles peuvent en

25 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 carbone, les fibres de basalte ou à base de basalte, ou un mélange de celles-ci, en

30 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

35 étape de préparation de la couche d'étanchéité par extrusion soufflage, par rotomoulage, par injection ou par extrusion.

Dans un mode de réalisation, ledit procédé de fabrication d'une structure multicouche comprend une 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.

5 Brève description des figures.

[Fig.1] présente le choc Charpy entaillé à 23 et - 40°C selon ISO 179-1 :2010 de cinq liners en KJ/m² : de gauche à droite PA12, PA612, PA610, PA6 et PA66 (pour chaque liner : histogramme de gauche : 23°C et histogramme de droite : - 40°C)

10 [Fig.2] présente la perméabilité à l'hydrogène à 23°C en cc.mm/m2.j.atm de liners de gauche à droite : PA12, PA6, PA610 et PA612.

[Fig.3] présente la perméabilité à l'hydrogène à 23°C en cc.mm/m2.j.atm de liners de PA610 avec différentes proportions de modifiant choc (mélange Lotader® 4700 (50%) + Lotader® AX8900 (25%) + Lucalène® 3110 (25%)) : de gauche à droite : PA610 sans modifiant choc, PA610 avec 8% de modifiant choc, PA610 avec 12% de modifiant choc, 15 et PA610 avec 15% de modifiant choc.

[Fig.4] présente la reprise en eau en pourcentage à 23°C et 100% d'humidité relative.

EXEMPLES

Dans tous les exemples, les réservoirs sont obtenus par rotomoulage de la couche d'étanchéité (liner) à une température adaptée à la nature de la résine thermoplastique 20 utilisée.

Dans le cas du renfort composite en résine époxyde ou à base d'époxyde ou une résine à base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates, on utilise ensuite un procédé d'enroulement filamenteire voie humide qui consiste à enrouler des fibres autour du liner, lesquelles fibres étant préalablement pré-imprégnée dans un bain d'époxyde 25 liquide ou un bain à base d'époxyde liquide. Le réservoir est ensuite polymérisé en étuve pendant 2h.

Dans tous les autres cas, 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 vitesse de 30 12m/min et il n'y a pas d'étape de polymérisation.

Exemple 1 : Choc Charpy entaillé à -40°C selon ISO 179-1 :2010

Un liner présentant un nombre de carbone par atome d'azote supérieur à 9 (PA12), deux liners présentant un nombre de carbone par atome d'azote inférieur à 7 (PA6 et PA66), et deux présentant un nombre de carbone par atome d'azote compris de 7 à 9 (PA610 et 35 PA612) ont été préparés par rotomoulage comme ci-dessus.

Ces cinq liners ont été testés en choc Charpy entaillé à -40°C et les résultats sont présentés dans la figure 1.

La tenue au choc des liners PA610 et PA612 est meilleure comparée à celle de PA6 et PA66.

Exemple 2:

Perméabilité de liners PA12, PA612, PA610 et PA6 sans modifiant choc.

- 5 Un liner présentant un nombre de carbone par atome d'azote supérieur à 9 (PA12), un liner présentant un nombre de carbone par atome d'azote inférieur à 7 (PA6), et deux présentant un nombre de carbone par atome d'azote compris de 7 à 9 (PA610 et PA612) ont été préparés par rotomoulage et la perméabilité à l'hydrogène à 23°C a été testée. Cela consiste à balayer la face supérieure du film par le gaz d'essai (Hydrogène) et à
- 10 mesurer par chromatographie en phase gazeuse le flux qui diffuse à travers le film dans la partie inférieure, balayée par le gaz vecteur : l'Azote

Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau 1 :

[Tableaux 1]

Appareil	Couplage LYSSY GPM500 / GC
Détection	chromatographique (TCD)
Colonne	Poraplot Q (L=27.5m, Dint=0.530mm, Ep.film=20μ)
Gaz vecteur	AZOTE
Gaz diffusant	HYDROGENE U (H2)
Surface d'essai	50cm ²
Etalonnage	Absolute par injection directe à travers un septum
Pression en tête de colonne	18psi
Température Four	Isotherme 30°C
Température Détecteur	200°C détecteur : TCD [-]
Température Injecteur	Température de la boucle injection du lyssy
Température / Humidité relative	23°C / 0%HR

- 15 Les résultats sont présentés en figure 2 et montrent que le liner en PA610 et PA612 présentent tous deux une perméabilité à l'hydrogène très inférieure à celle d'un liner en PA12.

La figure 3 montre l'influence du modifiant choc sur la perméabilité à l'hydrogène d'un liner PA610.

- 20 Exemple 3 : reprise en eau

Des éprouvettes de PA6, PA66, PA610, PA612 et PA12 sont immergées dans de l'eau déminéralisée à 23°C. Quotidiennement (hors week-end), les échantillons sont sortis de

l'eau, essuyés, pesés, et réintroduits dans l'eau. Une fois que la masse se stabilisé (atteinte d'un plateau) la valeur est reportée sur le graphique. Cette valeur correspond à la masse maximale d'eau que ces produits peuvent reprendre à 23°C.

La figure 4 montre que la reprise en eau de PA612 et PA610 est bien inférieure à celle de
5 PA6 et PA66.

Des liners en PA6, PA6.10, PA6.12 et PA12 ont été recouvert d'une coque composite cette dernière est réalisée par enroulement de fibres de carbone T700SC31E (produite par Toray) imprégnées d'une résine époxy. L'ensemble est chauffé pendant 5h à 110°C pour assurer la cuisson de la résine époxy. Les réservoirs sont ensuite découpés et
10 analysés. Le liner PA6 présente des bulles sur la face externe (face en contact avec la structure composite). Les liners en PA6.10, PA6.12 et PA12 ne présentent aucun défaut.

Exemple 4

Réservoir de stockage d'hydrogène de type IV, composé d'un renfort en composite époxyde (Tg 120°C) fibres de carbone T700SC31E (produite par Toray) et d'une couche
15 d'étanchéité en PA612.

Des essais de pression cyclée à -40°C sont effectués sur les réservoirs. La pression est appliquée via du glycol ou une huile siliconée, des cycles entre 20 et 875 bar sont appliqués selon la Regulation (EC) No 79/2009, jusqu'à atteindre 100 cycles ou la casse du réservoir (déviation par rapport à la régulation EC79 qui exige 45000 cycles).

20 Suite à ces cycles, le réservoir est vidé, un essai de mise de pression d'hydrogène est effectué sur le réservoir immergé. Aucune fuite n'est observée. Une observation de l'intérieur du réservoir ne permet d'identifier de fissure

Exemple 5 (contre exemple) :

Réservoir de stockage d'hydrogène de type IV, composé d'un renfort en composite
25 époxyde (Tg 120°C) fibres de carbone T700SC31E (produite par Toray) et d'une couche d'étanchéité en PA12.

Le même essai est réalisé avec le même résultat : absence de fissure

Exemple 6 : Réservoir de stockage d'hydrogène de type IV, composé d'un renfort en composite époxyde (Tg 120°C) fibres de carbone T700SC31E (produite par Toray) et
30 d'une couche d'étanchéité en PA6.

Le même essai de pression cyclée est effectué, mais sur uniquement 2 cycles. Après 2 cycles, le réservoir est vidé, un essai de mise de pression d'hydrogène est effectué sur le réservoir immergé. Un filet de bulles est observé, signe de la casse du réservoir. Une observation de l'intérieur du réservoir confirme cette casse.

35 Ces essais nous montrent qu'un liner en PA6 est beaucoup moins résistant qu'un liner en PA612 ou PA12.

Les quatre figures 1 à 4 montrent que PA610 et PA612 présentent le meilleur compromis pour la tenue choc, la perméabilité et la reprise en eau vis-à-vis de PA12, PA6 et PA66. Un liner en PA610 ou PA612 permet donc d'offrir un bon compromis entre résistance mécanique et propriété barrière à l'hydrogène tout en assurant une moindre reprise en

5 humidité.

REVENDEICATIONS

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 la plus interne étant enroulée autour de la dite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe, lesdites couches d'étanchéité étant constituées d'une composition comprenant majoritairement :
 - au moins un polymère thermoplastique polyamide aliphatique P1i, i=1 à n, n étant le nombre de couches d'étanchéité, semi-cristallin dont la Tf, telle que mesurée selon ISO 11357-3 : 2013, est supérieure à 200 °C, à l'exclusion d'un polyéther block amide (PEBA), ledit polymère thermoplastique polyamide étant un polyamide présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote compris de 7 à 9, jusqu'à 30% en poids de modifiant choc, notamment jusqu'à moins de 15% en poids de modifiant choc, en particulier jusqu'à 9% 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, ladite composition étant dépourvue d'agent nucléant, 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 P2j, (j=1 à m, m étant le nombre de couches de renfort), en particulier une résine époxyde ou à base d'époxyde ou une résine à base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates, ladite structure étant dépourvue d'une couche en polymère polyamide, ladite couche en polymère polyamide étant la plus extérieure et adjacente à la couche la plus extérieure de renfort composite.
2. Structure multicouche selon la revendication 1, caractérisée en ce que les copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine sont exclus du modifiant choc.
3. Structure multicouche selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que chaque couche de renfort comprend le même type de polymère, en particulier une

résine époxyde ou à base d'époxyde ou une résine à base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates.

4. Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle présente une seule couche d'étanchéité et une seule couche de renfort.
5. Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique choisi parmi le PA410, le PA412, le PA510, le PA512, le PA610 et le PA612, en particulier parmi le PA410, le PA412, le PA510, le PA512 et le PA612.
6. Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit polymère P2j est une résine époxyde ou à base d'époxyde ou une résine à base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates.
7. Structure multicouche selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisée en ce que 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 choisi parmi le PA410, le PA412, le PA510, le PA512, le PA610 et le PA612, en particulier parmi le PA410, le PA412, le PA510, le PA512 et le PA612. et ledit polymère P2j est une résine époxyde ou à base d'époxyde ou une résine à base de polyisocyanates, en particulier les polyisocyanurates.
8. Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le matériau fibreux de la couche de renfort composite est choisi parmi les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres de basalte ou à base de basalte, ou un mélange de celles-ci, en particulier les fibres de carbone.
9. Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ladite structure 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.
10. Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que ladite couche d'étanchéité comprend de l'intérieur vers l'extérieur:
une couche (a) constituée d'une composition telle que définie dans la revendication 1, optionnellement une couche de liant ;

une couche barrière à l'hydrogène, en particulier en fluoropolymère, notamment en PVDF, ou en EVOH, de préférence en EVOH ;
optionnellement une couche de liant ;
une couche (b) constituée d'une composition telle que définie dans la revendication 1.

5

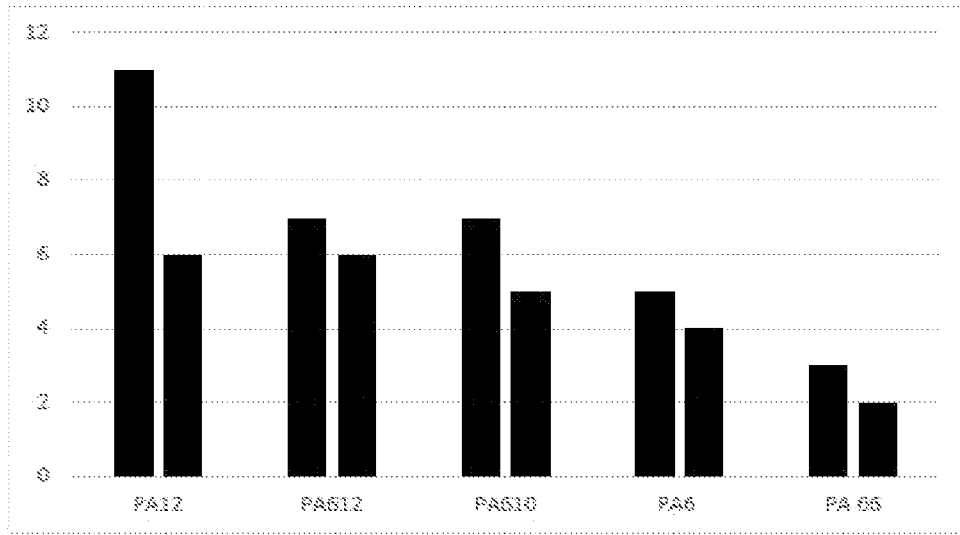
11. Procédé de fabrication d'une structure multicouche telle que définie dans l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de préparation de la couche d'étanchéité par extrusion soufflage, par rotomoulage, par injection ou par extrusion.

10

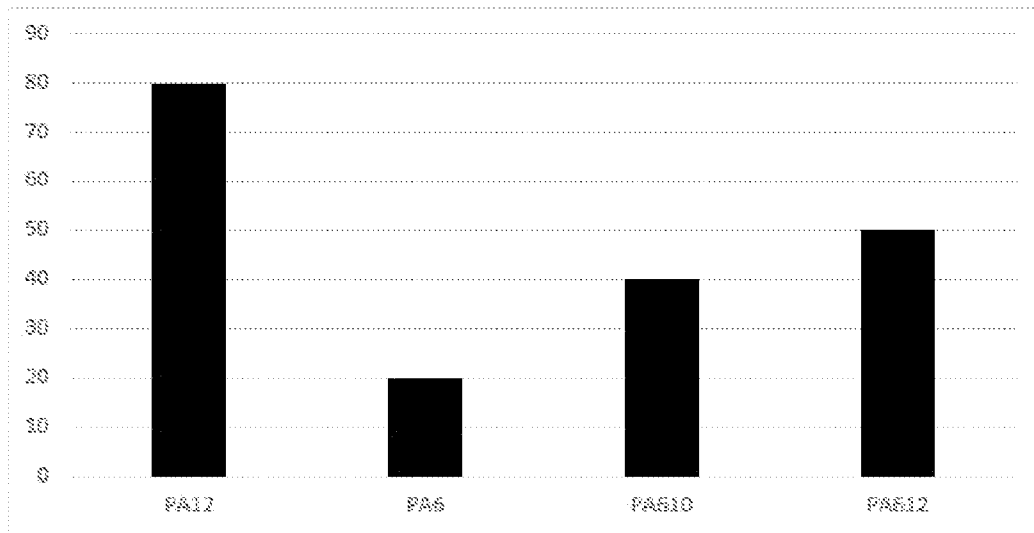
12. Procédé de fabrication d'une structure multicouche selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'enroulement filamentaire de la couche de renfort telle que définie dans la revendication 1 autour de la couche d'étanchéité telle que définie dans la revendication 1.

15

[Fig.1]



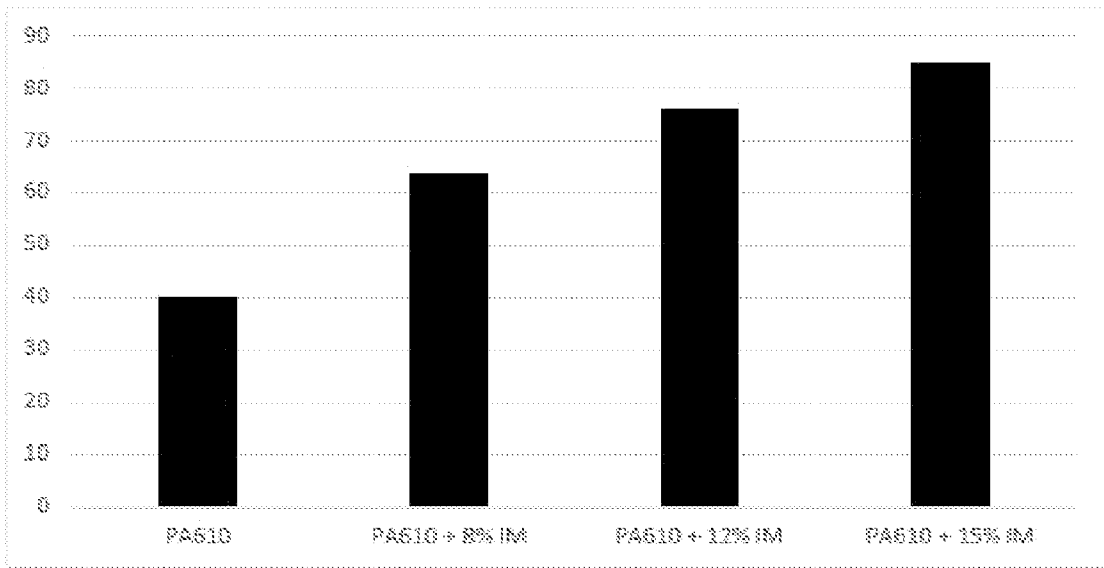
[Fig.2]



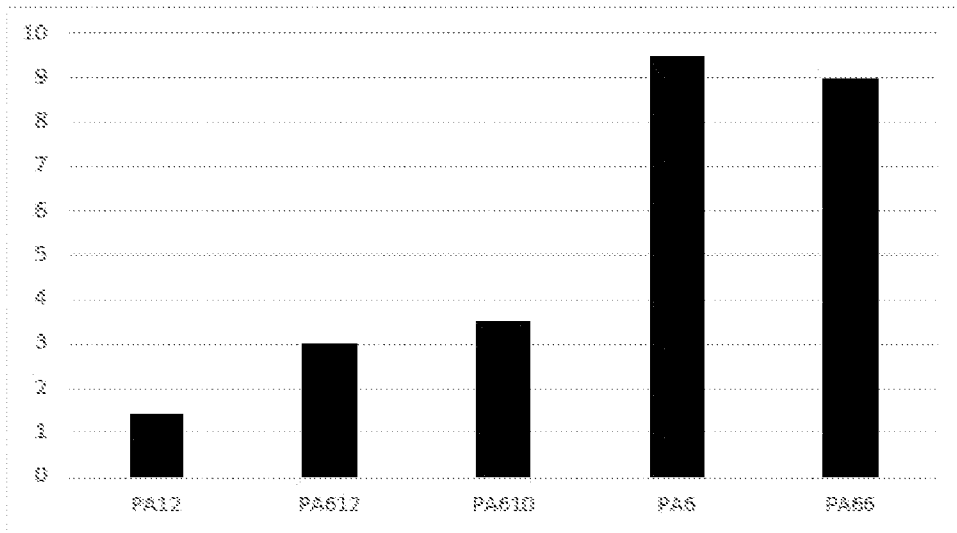
5

10

[Fig.3]



[Fig.4]



5