

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

⑫ Date de dépôt : 13.01.93.

⑬ Priorité :

⑭ Date de la mise à disposition du public de la demande : 13.07.94 Bulletin 94/28.

⑮ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑯ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑰ Demandeur(s) : *AUTOMOBILES PEUGEOT (Société Anonyme) — FR et AUTOMOBILES CITROËN (Société Anonyme) — FR.*

⑱ Inventeur(s) : Le Rossignol Benoît.

⑲ Titulaire(s) :

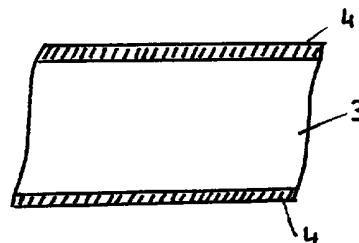
⑳ Mandataire : Fabien Henri.

① Membrane élastique imperméable.

② L'invention concerne une membrane élastique imperméable pour accumulateur hydropneumatique.

Cette membrane se caractérise par le fait qu'elle est réalisée soit à partir d'un film imperméable obtenu par extrusion, soit directement par injection ou moulage sous pression, d'alcool polyvinylique totalement hydrolysé, à haute masse moléculaire et plastifié.

Application aux accumulateurs hydropneumatiques.



L'invention concerne une membrane élastique imperméable du genre de celles qui équipent les accumulateurs hydropneumatiques, pour séparer un compartiment gaz et un compartiment liquide.

5

Le brevet EP0360648 décrit une telle membrane et en particulier une membrane sandwich, composée d'un film en matériau étanche aux gaz préférentiellement en alcool polyvinylique, compris entre deux couches d'un matériau élastique tel qu'un polyuréthane.

10

Les films d'alcool polyvinylique utilisés notamment dans le domaine de l'emballage sont obtenus par laminage sous une épaisseur allant de 25 à 100 microns. Ces films ne sont pas suffisamment résistants pour servir à confectionner une membrane d'accumulateur hydropneumatique fonctionnant à des pressions de l'ordre de 200 bars.

15

Pour réaliser des films d'épaisseur satisfaisante, de l'ordre de 450 à 1400 microns, on procède par doublages successifs en laminant une pluralité de films fins comme cela est mentionné dans le brevet EP0482916.

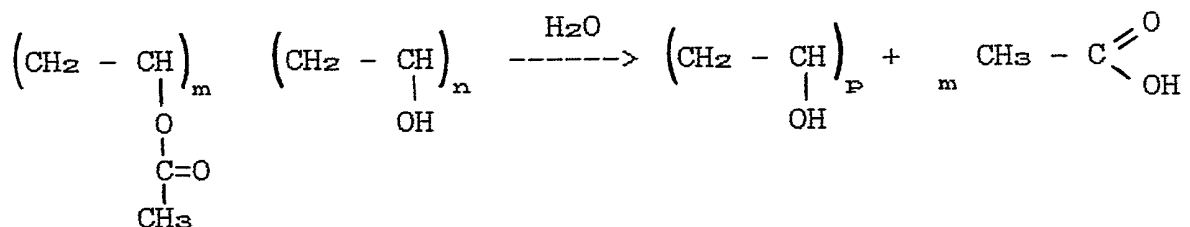
20

D'autre part, on sait que les films de forte épaisseur d'alcool polyvinylique partiellement hydrolysé généralement utilisés, obtenus par laminage ou par extrusion, sont poreux en raison des dégagements de matières volatiles provoqués par l'échauffement en milieu non anhydre.

25

Les dégagement gazeux se produisent selon le mécanisme ci-dessous:

30

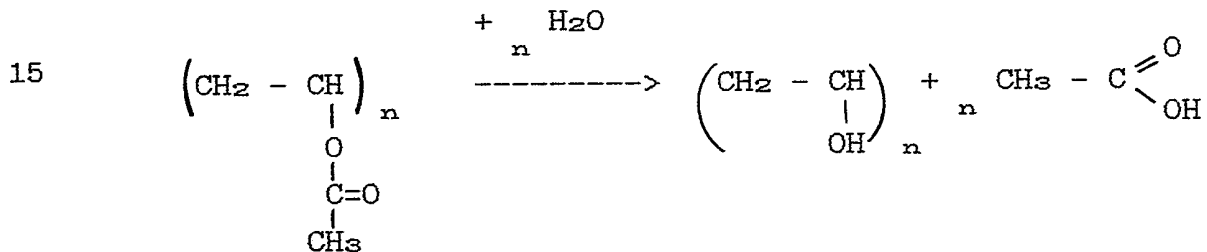


35

L'invention a pour objet une membrane élastique imperméable destinée à équiper un accumulateur hydropneumatique pour séparer un compartiment gaz et un compartiment liquide qui ne présente pas les inconvénients ci-dessus. Cette membrane se caractérise par le fait qu'elle est réalisée soit à partir d'un film imperméable obtenu par extrusion soit directement par injection ou moulage sous pression d'alcool polyvinylique totalement hydrolysé et de haute masse moléculaire et plastifié.

10

Suivant une autre caractéristique, l'hydrolyse totale de l'alcool polyvinylique est obtenue à partir du polyacétate de vinyl par la réaction:



20

polyacétate de vinyl

alcool polyvinylique

25

suivant encore une autre caractéristique l'alcool polyvinylique totalement hydrolysé est plastifié préférentiellement à la glycérine à un taux allant jusqu'à 35%.

30

Le film en alcool polyvinylique totalement hydrolysé et plastifié est extrudé en une seule opération avec une épaisseur de 450 à 1400 microns.

35

Selon un mode de réalisation, le film en alcool polyvinylique extrudé qui sert à confectionner la membrane est protégé sur ses deux faces par un revêtement en polyamide, en éthylène vinylalcool ou en éthylène vinylacétate obtenu par coextrusion en même temps que le film en alcool polyvinylique.

Selon un autre mode de réalisation, la membrane est obtenue par injection ou moulage sous pression, d'alcool polyvinylique totalement hydrolysé et plastifié, directement moulé à la forme et placé entre deux couches protectrices en caoutchouc. Le moulage par injection se fait préférentiellement à une pression d'environ 150 bars et une température d'environ 220°C. Il présente l'avantage de fournir une membrane d'épaisseur constante et contrôlée, ce qui a pour effet d'améliorer les qualités d'imperméabilité et d'élasticité. De plus, la membrane est obtenue directement à la forme au lieu d'être confectionnée à partir d'un film. A la sortie du moule, il ne reste plus qu'à l'enduire sur les deux faces d'un adhésif approprié, de façon à assurer une adhésion avec les deux couches de caoutchouc, elles-mêmes à la forme et entre lesquelles elle sera placée, avant vulcanisation de l'ensemble sous presse. La vulcanisation pourrait se faire par exemple à une température voisine de 155°C pendant une durée d'environ 12 minutes.

Un contrôle de la décomposition de l'alcool polyvinylique effectué par DSC (Differential Scanning Calorimetry) met en évidence les températures de décomposition suivantes:

Alcool polyvinylique partiellement hydrolysé : 180 - 190°C

Alcool polyvinylique totalement hydrolysé : 230 - 240°C

On constate que l'alcool polyvinylique totalement hydrolysé a une température de décomposition supérieure à la température utilisée pour la mise en oeuvre.

La figure 1 représente en coupe une membrane selon le procédé connu.

La figure 2 représente en coupe une membrane selon l'invention.

On voit sur la figure 1 une membrane obtenue par doublages successifs en laminant une pluralité de films 1 dont les épaisseurs sont voisines de 90 microns. Dans l'exemple

représenté, on a superposé quatorze couches pour obtenir l'épaisseur souhaitée. L'ensemble est ensuite recouvert par laminage de deux couches protectrices 2.

5 On voit sur la figure 2 en coupe la membrane selon l'invention, obtenue par coextrusion d'un film 3 d'alcool polyvinylique dont l'épaisseur est de 1200 microns et de ses deux couches protec-
trices 4 en polyamide ou en éthylène vinylalcool ou en éthylène
vinylacétate.

10

Un test de perméabilité a été effectué sur diverses membranes dans des conditions identiques en appliquant une pression de 50 bars sans contre-pression sur une face de la membrane; la membrane étant en appui sur une paroi composée de billes
15 poreuses. On mesure la chute de pression en millibars par seconde.

Ce test a donné les résultats suivants:

20

membrane en polyuréthane (solution connue):

225.10^{-4} mbar/s

membrane avec film extrudée (selon l'invention):

35.10^{-4} mbar/s

25

membrane avec film laminée (en plusieurs couches):

35.10^{-4} mbar/s

30

membrane avec film moulée sous pression (selon l'invention) :

12.10^{-4} mbar/s

On constate que la meilleure imperméabilité correspond aux membranes moulées sous pression par injection.

35

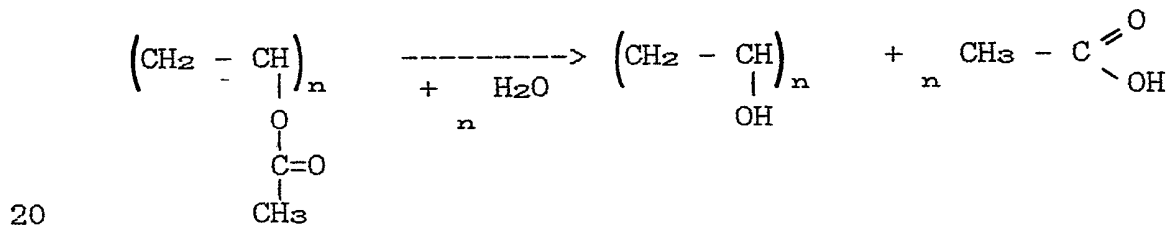
Par rapport à la membrane laminée en plusieurs couches, la membrane extrudée ou coextrudée avec son revêtement protecteur

présente une imperméabilité équivalente. Cependant, l'avantage réside dans le coût réduit de fabrication puisque le film d'épaisseur souhaitée et son revêtement protecteur sont obtenus en une seule opération par coextrusion.

REVENDEICATIONS

5 1. Membrane élastique imperméable destinée à équiper un accu-
 10 mulateur hydropneumatique pour séparer un compartiment gaz et
 un compartiment liquide, caractérisée par le fait qu'elle est
 réalisée soit à partir d'un film imperméable obtenu par
 15 extrusion, soit directement par injection ou moulage sous
 pression, d'alcool polyvinylique totalement hydrolysé, à haute
 masse moléculaire et plastifié.

2. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que
 15 l'hydrolyse totale de l'alcool polyvinylique est obtenue selon
 la réaction



3. Membrane selon la revendication 2, caractérisée en ce que
 25 l'alcool polyvinylique totalement hydrolysé est plastifié à la
 glycérine à un taux allant jusqu'à 35%.

4. Membrane selon la revendication 3, caractérisée en ce que le
 film qui sert à la confectionner est extrudé en une seule
 opération en épaisseur de 450 à 1400 microns.

5. Membrane selon la revendication 4, caractérisée en ce que le
 30 film qui sert à la confectionner est protégé sur ses deux faces
 par un revêtement en polyamide, en éthylène vinylalcool ou en
 éthylène vinylacétate obtenu par coextrusion en même temps que
 le film en alcool polyvinylique.

6. Membrane selon la revendication 3, caractérisée en ce
 35 qu'elle est obtenue par injection ou moulage sous pression

d'alcool polyvinylique totalement hydrolysé et plastifié directement moulé à la forme.

5 7. Membrane selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle est moulée sous une pression d'environ 150 bars et à une température d'environ 220°C.

10 8. Membrane selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle est enduite d'un adhésif approprié destiné à l'adhérer sur du caoutchouc.

15 9. Membrane selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle est placée entre deux couches de caoutchouc protectrices elles-mêmes à la forme puis vulcanisé sous presse environ 12 minutes à 155°C.

1/1

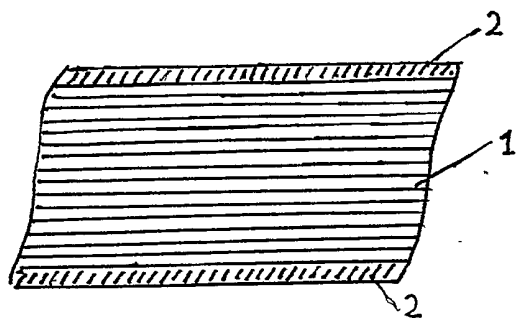


FIG 1

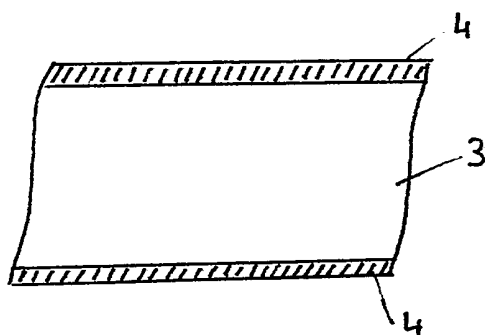


FIG 2

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national
FR 9300252
FA 481024

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	FR-A-2 662 638 (NOK) * revendications 1-3 * ---	1
D,A	EP-A-0 360 648 (AUTOMOBILES PEUGEOT) * le document en entier * ---	1
D,A	EP-A-0 482 916 (HONDA) * revendication 2 * ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 287 (M-844)30 Juin 1989 & JP-A-10 79 438 (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 24 Mars 1989 * abrégé * -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		F15B F16J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
21 SEPTEMBRE 1993		THOMAS C.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)