

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ STRUCTURE MULTICOUCHE POUR LE TRANSPORT OU LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE.

⑫② Date de dépôt : 28.01.20.

⑫③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 30.07.21 Bulletin 21/30.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 24.06.22 Bulletin 22/25.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : DUFAURE Nicolas, DANG Patrick et GOUPIL Antoine.

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société Anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

FR 3 106 646 - B1



Description

Titre de l'invention : STRUCTURE MULTICOUCHE POUR LE TRANSPORT OU LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE

Domaine technique

[0001] 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

[0002] Les réservoirs d'hydrogène représentent un sujet qui attire actuellement beaucoup 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. 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.

[0003] De plus, il est important que sa température de fonctionnement n'excède pas 55°C pour ne pas détériorer les cellules de la batterie et préserver sa durée de vie. A l'inverse, par exemple en hiver, il peut être nécessaire d'élever la température de la batterie de manière à optimiser son fonctionnement.

[0004] 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 durées de remplissage de réservoir, ainsi qu'un problème de production d'électricité dans les différents pays pour pouvoir recharger les batteries.

[0005] 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.

[0006] 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 thermo-plastique autour duquel est enroulé un composite.

[0007] Leur principe de base est de séparer les deux fonctions essentielles que sont l'étanchéité 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.

- [0008] Les liners doivent présenter certaines caractéristiques de base :
- [0009] La possibilité d'être transformé par extrusion soufflage, rotomoulage, injection, ou extrusion
- [0010] Une faible perméabilité à l'hydrogène, la perméabilité du liner est en effet un facteur clé pour limiter les pertes d'hydrogène du réservoir ;
- [0011] De bonnes propriétés mécaniques (fatigue) à basses températures (-40 à -70°C) ;
- [0012] Une tenue thermique à 120°C.
- [0013] 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.
- [0014] 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).
- [0015] La première génération de réservoirs de type IV utilisait un liner sur base polyéthylène haute densité (HDPE).
- [0016] 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 exigences en matière de tenue thermique et ne permet pas d'augmenter la vitesse de remplissage du réservoir.
- [0017] Depuis plusieurs années, des liners sur base polyamide PA6 se sont développés.
- [0018] Néanmoins, le PA6 présente le désavantage d'avoir une faible tenue à froid.
- [0019] WO18155491 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.
- [0020] 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.

- [0021] 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
- [0022] Dans toute cette description, les termes « liner » et « gaine d'étanchéité » ont la même signification.
- [0023] La présente invention concerne donc une structure multicouche, destinée au transport, à la distribution ou au stockage de l'hydrogène, comprenant, de l'intérieur vers l'extérieur, au moins une couche d'étanchéité (1) et au moins une couche de renfort composite (2),
- [0024] ladite couche de renfort composite la plus interne étant enroulée autour de la dite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe,
- [0025] la ou lesdites couches d'étanchéité étant constituées d'une composition comprenant majoritairement :
- [0026] au moins un polymère thermoplastique polyamide 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 160°C, en particulier supérieure à 170°C, à l'exclusion d'un polyéther block amide (PEBA),
- [0027] 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,
- [0028] jusqu'à 1,5% en poids de plastifiant par rapport au poids total de la composition,
- [0029] ladite composition étant dépourvue d'agent nucléant,
- [0030] ledit au moins un polymère thermoplastique polyamide de chaque couche d'étanchéité pouvant être identique ou différent,
- [0031] 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,
- [0032] ladite structure étant dépourvue d'une couche la plus extérieure et adjacente à la couche la plus extérieure de renfort composite en polymère polyamide.
- [0033] Les Inventeurs ont donc trouvé de manière inattendue que l'utilisation d'un polymère thermoplastique polyamide à longue chaîne semi-cristallin, 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, ledit composite étant enroulé sur la couche d'étanchéité, permettait 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.

- [0034] 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.
- [0035] La structure multicouche s'entend donc à l'exclusion d'un tuyau ou d'un tube.
- [0036] Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche est constituée de deux couches, une couche d'étanchéité et une couche de renfort.
- [0037] 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.
- [0038] 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.
- [0039] 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).
- [0040] Dans un mode de réalisation, la ou lesdites couches d'étanchéité sont constituées d'une composition comprenant majoritairement :
- [0041] au moins un polymère thermoplastique polyamide 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 160°C, en particulier supérieure à 170°C, à l'exclusion d'un polyéther block amide (PEBA), et à l'exclusion de PA11.
- [0042] 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.
- [0043] Lorsque plusieurs couches sont présentes, les polymères sont différents.
- [0044] 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.

- [0045] 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.
- [0046] Lorsque plusieurs couches d'étanchéité sont présentes, seule la couche la plus interne des couches d'étanchéité est en contact direct avec l'hydrogène.
- [0047] 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.
- [0048] 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.
- [0049] Les autres couches de renfort composite peuvent également adhérer ou non entre elles.
- [0050] Les autres couches d'étanchéité peuvent aussi adhérer ou non entre elles.
- [0051] Avantageusement, seules une couche d'étanchéité et une couche de renfort sont présentes et n'adhèrent pas entre elles.
- [0052] 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.
- [0053] 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 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.
- [0054] L'expression à base d'époxyde dans toute la description signifie que l'époxyde représente au moins 50% en poids de la matrice.
- [0055] **S'agissant de la ou des couches d'étanchéité et du polymère thermoplastique P1i**
- [0056] Une ou plusieurs couches d'étanchéité peut ou peuvent être présente(s).
- [0057] 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.

- [0058] 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.
- [0059] 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 90% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0060] 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.
- [0061] 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 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, 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.
- [0062] Ledit autre polymère peut être un autre polymère thermoplastique semi-cristallin ou un polymère différent et notamment un EVOH (Ethylène vinyle alcool).
- [0063] 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%.
- [0064] 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%.
- [0065] Ledit au moins un polymère majoritaire de chaque couche peut être identique ou différent.
- [0066] 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.
- [0067] 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.
- [0068] Dans un mode de réalisation, ladite composition est dépourvue de plastifiant.
- [0069] 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.

- [0070] 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 P1i

- [0071] 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 (T_g), et pouvant présenter une fusion franche au passage de sa température dite de fusion (T_f), et qui redevient solide lors d'une diminution de température en dessous de sa température de cristallisation.
- [0072] La T_g , la T_c et la T_f sont déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) selon la norme 11357-2 :2013 et 11357-3 :2013 respectivement.
- [0073] La masse moléculaire moyenne en nombre M_n 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 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).
- [0074] 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.
- [0075] Le polyamide peut être un homopolyamide ou un copolyamide ou un mélange de ceux-ci.
- [0076] Dans un mode de réalisation, ledit polymère thermoplastique est 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 8,5, de préférence supérieur à 9, en particulier supérieur à 10.
- [0077] En particulier, le polyamide aliphatique à longue chaîne est choisi parmi :
- [0078] 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.
- [0079] Plus particulièrement, le polyamide 11 (PA11), le polyamide 12 (PA12), 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.

- [0080] Dans un mode de réalisation, le polyamide aliphatique à longue chaîne est choisi parmi :
- [0081] 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.
- [0082] Dans un autre mode de réalisation, le polyamide aliphatique à longue chaîne est choisi parmi :
- [0083] le polyamide 12 (PA12), le polyamide 1012 (PA1012), le polyamide 1212 (PA1012), ou un mélange de ceux-ci ou un copolyamide de ceux-ci, en particulier le PA12.
- [0084] Dans un autre mode de réalisation, ledit polymère thermoplastique polyamide semi-cristallin est un polyamide semi-aromatique semi-cristallin à longue chaîne, c'est-à-dire un polyamide présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 8,5, de préférence supérieur à 9, en particulier supérieur à 10, et une température de fusion comprise entre 240°C à moins de 280°C.
- [0085] En particulier, le polyamide semi-aromatique semi-cristallin à longue chaîne est choisi parmi le polyamide 11/5T ou 11/6T ou le 11/10T, la MXDT/10T, la MPMDT/10T et la BACT/10T.
- [0086] Avantageusement, chaque couche d'étanchéité est constituée d'une composition comprenant le même type de polyamide.
- [0087] 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

- [0088] 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.
- [0089] 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.
- [0090] Dans un mode de réalisation, les PEBA sont exclus de la définition des modifiants choc.
- [0091] 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 polyoléfines fonctionnalisées (B1) et des polyoléfines non fonctionnalisées

(B2).

- [0092] 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 :
- [0093] - 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 .
- [0094] -les homopolymères ou copolymères du propylène.
- [0095] - les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR(abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM).
- [0096] - les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/ styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS).
- [0097] - 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.
- [0098] 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.
- [0099] 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 :
- [0100] - 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 ;
- [0101] - les copolymères éthylène/alpha-oléfine tels qu'éthylène/propylène, les EPR(abréviation d'éthylène-propylene-rubber) et éthylène/propylène/diène (EPDM).

- [0102] - les copolymères blocs styrène/éthylène-butène/styrène (SEBS), styrène/butadiène/styrène (SBS), styrène/isoprène/styrène (SIS), styrène/éthylène-propylène/styrène (SEPS).
- [0103] - des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA), contenant jusqu'à 40% en poids d'acétate de vinyle ;
- [0104] - des copolymères éthylène et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle ;
- [0105] - des copolymères éthylène et acétate de vinyle (EVA) et (méth)acrylate d'alkyle, contenant jusqu'à 40% en poids de comonomères.
- [0106] 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).
- [0107] 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.
- [0108] 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 :
- [0109] - les copolymères éthylène/(méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle ;
- [0110] - les copolymères éthylène/acétate de vinyle/anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle ;
- [0111] - les copolymères éthylène/acétate de vinyle ou (méth)acrylate d'alkyle / acide (méth)acrylique ou anhydride maléique ou méthacrylate de glycidyle.
- [0112] Dans les copolymères qui précèdent, l'acide (méth)acrylique peut être salifié avec Zn ou Li.
- [0113] 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.
- [0114] 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.

- [0115] Les copolymères mentionnés ci-dessus, (B1) et (B2), peuvent être copolymérisés de façon statistique ou séquencée et présenter une structure linéaire ou ramifiée.
- [0116] Le poids moléculaire, l'indice MFI, la densité de ces polyoléfinnes 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.
- [0117] Avantageusement les polyoléfinnes (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 ».
- [0118] Avantageusement les polyoléfinnes 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 polyoléfinnes 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 carboxylique puis condensés avec des polyamides ou des oligomères mono aminés de polyamide.
- [0119] 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.
- [0120] Avantageusement, ladite composition transparente est dépourvue de particules cœur-écorce ou polymères cœur-écorce « core-shell ».
- [0121] 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.
- [0122] 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

- [0123] Le plastifiant peut être un plastifiant couramment utilisé dans les compositions à base de polyamide(s).
- [0124] 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.
- [0125] En particulier, ce plastifiant peut être choisi parmi :
- [0126] 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),
- [0127] les esters d'acides hydroxybenzoïques tels que le para-hydroxybenzoate d'éthyl-2 hexyle (EHPB) et le para-hydroxybenzoate de décyl-2 hexyle (HDPB),
- [0128] les esters ou éthers du tétrahydrofurfuryl alcool comme l'oligoéthylèneoxy-tétrahydrofurfurylalcool, et
- [0129] les esters de l'acide citrique ou de l'acide hydroxymalonique, tels que l'oligoéthylèneoxymalonate.
- [0130] Un plastifiant préféré est le n-butyl benzène sulfonamide (BBSA).
- [0131] 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.
- [0132] On peut bien évidemment utiliser un mélange de plastifiants.
- [0133] **S'agissant de la couche de renfort composite et du polymère P2j**
- [0134] Le polymère P2j peut être un polymère thermoplastique ou un polymère thermodurcissable.
- [0135] Une ou plusieurs couches de renfort composite peut ou peuvent être présente(s).
- [0136] 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.
- [0137] j est compris de 1 à 10, en particulier de 1 à 5, notamment de 1 à 3, préférentiellement j = 1.
- [0138] 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.
- [0139] 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,

- [0140] Ladite composition peut également comprendre des modifiants choc et/ou des additifs.
- [0141] 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.
- [0142] 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.
- [0143] Ledit au moins un polymère majoritaire de chaque couche peut être identique ou différent.
- [0144] 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.
- [0145] 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.

Polymère P2j

Polymère thermoplastique P2j

- [0146] On entend par thermoplastique, ou polymère thermoplastique, un matériau généralement solide à température ambiante, pouvant être semi-cristallin ou amorphe, en particulier semi-cristallin et qui se ramollit lors d'une augmentation de température, en particulier après passage de sa température de transition vitreuse (T_g) et s'écoule à plus haute température lorsqu'il est amorphe, ou pouvant présenter une fusion franche au passage de sa température dite de fusion (T_f) lorsqu'il est semi-cristallin, et qui redevient solide lors d'une diminution de température en dessous de sa température de cristallisation, T_c , (pour un semi-cristallin) et en dessous de sa température de transition vitreuse (pour un amorphe).
- [0147] La T_g , T_c et la T_f sont déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) selon la norme 11357-2 :2013 et 11357-3 :2013 respectivement.
- [0148] La masse moléculaire moyenne en nombre M_n dudit polymère thermoplastique 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).
- [0149] Comme exemples de polymères thermoplastiques semi-cristallins convenables dans la présente invention, on peut citer :
- [0150] les polyamides, en particulier comprenant une structure aromatique et/ou cycloali-

phatique, y compris les copolymères par exemple les copolymères polyamides-polyéthers, polyesters,

- [0151] les polyaryléthercétones (PAEK),
- [0152] les polyétheréther cétones (PEEK),
- [0153] les polyéthercétones cétones (PEKK),
- [0154] les polyéthercétonéthercétones cétones (PEKEKK),
- [0155] les polyimides en particulier les polyétherimides (PEI) ou les polyamide-imides,
- [0156] les polysulfones (PSU) en particulier les polyarylsulfones tels que les polyphényl sulfones (PPSU),
- [0157] les polyéthersulfones (PES).
- [0158] les polymères semi-cristallins sont plus particulièrement préférés, et en particulier les polyamides et leurs copolymères semi-cristallins.
- [0159] 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.
- [0160] Le polyamide peut être un homopolyamide ou un copolyamide ou un mélange de ceux-ci.
- [0161] 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;
- [0162] 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.

- [0163] 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.

Polymère thermodurcissable P2j

- [0164] Les polymères thermodurcissables sont choisis parmi les résines époxydes ou à base d'époxyde, les polyesters, les vinylesters et polyuréthannes, ou un mélange de ceux-ci en particulier les résines époxyde ou à base d'époxyde.
- [0165] 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.
- [0166] Ladite composition comprenant ledit polymère P2j peut être transparente à un rayonnement adapté à la soudure.
- [0167] 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

- [0168] Ladite structure multicouche comprend donc au moins une couche d'étanchéité et au moins une couche de renfort composite qui est enroulée autour de la couche d'étanchéité et qui peuvent adhérer ou non entre elles.
- [0169] Avantageusement, lesdites couches d'étanchéité et de renfort n'adhèrent pas entre elles et sont constituées de compositions qui comprennent respectivement des polymères différents.
- [0170] Néanmoins, lesdits polymères différents peuvent être du même type.
- [0171] Ainsi, si l'une des deux couches d'étanchéité et de renfort composite est constituée d'une composition comprenant un polyamide aliphatique, alors l'autre couche est constituée d'une composition comprenant un polyamide qui n'est pas aliphatique et qui est par exemple un polyamide semi-aromatique de façon à disposer d'un polymère de haute tg comme matrice du renfort composite.
- [0172] Ladite structure multicouche peut comprendre jusqu'à 10 couches d'étanchéité et jusqu'à 10 couches de renfort composite de natures différentes.
- [0173] 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.
- [0174] 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.

- [0175] 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.
- [0176] Avantageusement, ladite structure multicouche comprend une, deux ou trois couches d'étanchéité et une deux ou trois couches de renfort composite.
- [0177] Avantageusement, elles sont constituées de compositions qui comprennent respectivement des polymères différents.
- [0178] Avantageusement, elles sont constituées de compositions qui comprennent respectivement des polyamides correspondant aux polyamides P1i et une résine époxyde ou à base d'époxyde P2j.
- [0179] 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.
- [0180] 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.
- [0181] 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.
- [0182] 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.
- [0183] 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.
- [0184] 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.
- [0185] Avantageusement, ledit polymère P1i est un polyamide et ledit polymère P2j est une résine époxyde ou à base d'époxyde.
- [0186] Avantageusement, le polyamide P1i est identique pour toutes les couches d'étanchéité.
- [0187] Avantageusement, ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique à longue chaîne, en particulier PA1010, PA 1012, PA 1212, PA11, PA12, notamment PA 11 ou PA12.
- [0188] Avantageusement le polyamide P1i est un polyamide semi-aromatique à longue chaîne, en particulier PA 11/5T, PA 11/6T ou PA 11/10T. Bien évidemment dans ce

cas, le taux de 11 doit être choisit judicieusement de façon à ce que la T_f desdits polymères soit inférieure à 280°C, de préférence 265°C.

- [0189] 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.
- [0190] Avantageusement, le polyamide P2j est identique pour toutes les couches de renfort.
- [0191] 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.
- [0192] Avantageusement, ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique à longue chaîne, en particulier PA1010, PA 1012, PA 1212, PA11, PA12, notamment PA 11 ou PA12 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.
- [0193] 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 PA1010, PA 1012, PA 1212, PA11, PA12, notamment PA 11 ou PA12 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 et un PA 11/MXDT/10T.
- [0194] Dans un autre 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 PA1010, PA 1012, PA 1212, PA12, notamment PA12 et ledit polymère P2j est un polyamide semi-aromatique, en particulier choisi parmi un PA MPMDT/6T, un PA 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.
- [0195] 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 à longue chaîne, en particulier PA1010, PA 1012, PA 1212, PA11, PA12, ou semi-aromatique, en particulier choisi parmi le

polyamide 11/5T ou 11/6T ou le 11/10T, la MXDT/10T, la MPMDT/10T et la BACT/10T, notamment PA 11 ou PA12 et ledit polymère P2j est une résine époxyde ou à base d'époxyde.

[0196] 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 à longue chaîne, en particulier PA1010, PA 1012, PA 1212, PA12, ou semi-aromatique, en particulier choisi parmi le polyamide 11/5T ou 11/6T ou le 11/10T, la MXDT/10T, la MPMDT/10T et la BACT/10T, notamment PA12 et ledit polymère P2j est une résine époxyde ou à base d'époxyde.

[0197] 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.

[0198] 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

[0199] Concernant les fibres de constitution dudit matériau fibreux, ce sont notamment des fibres d'origine minérale, organique ou végétale.

[0200] Avantageusement, ledit matériau fibreux peut être ensimé ou non ensimé.

[0201] 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.

[0202] 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 celluliques, 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.

- [0203] Le matériau fibreux peut également être un tissu, tressé ou tissé avec des fibres.
- [0204] Il peut également correspondre à des fibres avec des fils de maintien.
- [0205] Ces fibres de constitution peuvent être utilisées seules ou en mélanges. Ainsi, des fibres organiques peuvent être mélangées aux fibres minérales pour être pré-imprégnées de poudre polymère thermoplastique et former le matériau fibreux pré-imprégné.
- [0206] 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.
- [0207] 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 particulier les fibres de carbone.
- [0208] Il est utilisé sous forme d'une mèche ou de plusieurs mèches.
- [0209] 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 étape de préparation de la couche d'étanchéité par extrusion soufflage, par rotomoulage, par injection ou par extrusion.
- [0210] Dans un mode de réalisation, ledit procédé de fabrication d'une structure multicouche comprend une étape d'enroulement filamentaire de la couche de renfort telle que définie ci-dessus autour de la couche de d'étanchéité telle que définie ci-dessus.
- [0211] Toutes les caractéristiques détaillée ci-dessus s'appliquent également au procédé.
- [0212] Brève description des figures.
- [0213] [fig.1] présente le choc Charpy entaillé à -40°C selon ISO 179-1 :2010 de quatre liners :de gauche à droite PA11, PA12, PA6 et PA66.
- [0214] [fig.2] présente la perméabilité à l'hydrogène à 23°C de liners PA12 et HDPE.
- [0215] [fig.3] présente le choc Charpy entaillé à -40°C selon ISO 179-1 :2010 de liners PA11 et PA12 : pour chaque groupe d'histogrammes, PA11 est à gauche et PA12 est à droite. Le premier groupe correspond à 0% de plastifiant, le second groupe à 7% de plastifiant et le dernier groupe à 12% de plastifiant.
- [0216] EXEMPLES

- [0217] 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 utilisée.
- [0218] Dans le cas du renfort composite en résine époxyde ou à base d'époxyde, on utilise ensuite un procédé d'enroulement filamentaire voie humide qui consiste à enrouler des fibres autour du liner, lesquelles fibres étant préalablement pré-imprégnée dans un bain d'époxyde liquide ou un bain à base d'époxyde liquide. Le réservoir est ensuite polymérisé en étuve pendant 2h.
- [0219] Dans tous les autres cas, on utilise ensuite un matériau fibreux préalablement imprégné par la résine thermoplastique (tape). Cette tape est déposée par enroulement filamentaire au moyen d'un robot comportant un chauffage laser de puissance 1500W à la vitesse de 12m/min et il n'y a pas d'étape de polymérisation.
- [0220] Exemple 1 : Choc Charpy entaillé à -40°C selon ISO 179-1 :2010
- [0221] Deux liners à longue chaîne en PA11 et PA12 et deux liners à chaîne courte ont été préparés par rotomoulage comme ci-dessus.
- [0222] Ces quatre liners ont été testés en choc Charpy entaillé à -40°C et les résultats sont présentés dans la [fig.1].
- [0223] La tenue à froid des liners à longue chaîne est très nettement supérieure à celles des liners à courte chaîne PA6 et PA66.
- [0224] Exemple 2:
- [0225] Perméabilité de liners PA 11 et PA12 (Arkema) et HDPE (Marlex® HMN TR-942 (Chevron Phillips))
- [0226] Deux liners à longue chaîne : un en PA11 (Arkema) et le deuxième en PA12 (Arkema) et un liner en HDPE ont été préparés par rotomoulage et la perméabilité à l'hydrogène à 23°C a été testée.
- [0227] Cela consiste à balayer la face supérieure du film par le gaz d'essai (Hydrogène) et à 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
- [0228] Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau 1 :
- [0229]

[Tableaux1]

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	Absolue 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

[0230] Les résultats sont présentés en [fig.2] et montrent que le liner en PA11 et le liner en PA12 présentent tous deux une perméabilité très inférieure à celle d'un liner HDPE.

[0231] Exemple 3 : influence de la proportion de plastifiant (N-butyl benzène sulfonamide : BBSA) sur le choc Charpy entaillé à -40°C selon ISO 179-1 :2010

[0232] Deux liners PA11 et PA12 sans plastifiant ou comprenant 7 ou 12% de plastifiant (BBSA) par rapport au poids total de la composition ont été préparés par rotomoulage.

[0233] Ces liners ont été testés en choc Charpy entaillé à -40°C selon ISO 179-1 :2010 et les résultats sont présentés dans la [fig.3].

[0234] Le plastifiant a un effet délétère à froid, il fragilise la structure et augmente la perméabilité, notamment de 50% avec 7% de BBSA.

[0235] Exemple 4

[0236] Influence de la proportion de modifiant choc (« cocktail LT » présentant la composition suivante : lotader® 4700 (50%) + lotader® AX8900 (25%) + lucalène® 3110 (25%)) sur la perméabilité à l'hydrogène de liner PA12.

[0237] La perméabilité à l'hydrogène de liner en PA12, sans plastifiant et en présence ou non de modifiant choc a été testée et est reporté sur le tableau 2.

[0238]

[Tableaux2]

Liner	Perméabilité (cc.25μ/m ² .24h.atm)
PA12 seul	7300
PA12 + 18% de modifiant choc	15000
PA12 + 30% de modifiant choc	22000

- [0239] Les résultats montrent que la proportion de modifiant choc influe sur la perméabilité à l'hydrogène.
- [0240] Plus la proportion de modifiant choc est importante, plus la perméabilité augmente.
- [0241] Exemple 5
- [0242] 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 d'étanchéité en PA11.
- [0243] La température d'utilisation est suffisante pour un remplissage rapide du réservoir, notamment en 3 à 5 minutes.
- [0244] Exemple 6 (contre exemple) :
- [0245] 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 d'étanchéité en HDPE.
- [0246] La température d'utilisation est trop faible pour un remplissage rapide du réservoir notamment en 3 à 5 minutes.
- [0247] Exemple 7 : Réservoir de stockage d'hydrogène de type IV, composé d'un renfort en composite BACT/10T fibres de carbone T700SC31E (produite par Toray) et d'une couche d'étanchéité en PA12.
- [0248] La composition de type BACT/10T choisie présente une température de fusion, Tf, de 283°C, une température de cristallisation, Tc, de 250°C et une température de transition vitreuse de 164°C.
- [0249] 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.
- [0250] Un composite à base PA BACT/10T présente une matrice à haute Tg, mais sans avoir de réticulation longue, du type 8h à 140°C.
- [0251] Par conséquent, après la dépose de fibre, le réservoir est fini, ce qui permet de gagner 8h de temps de process.

Revendications

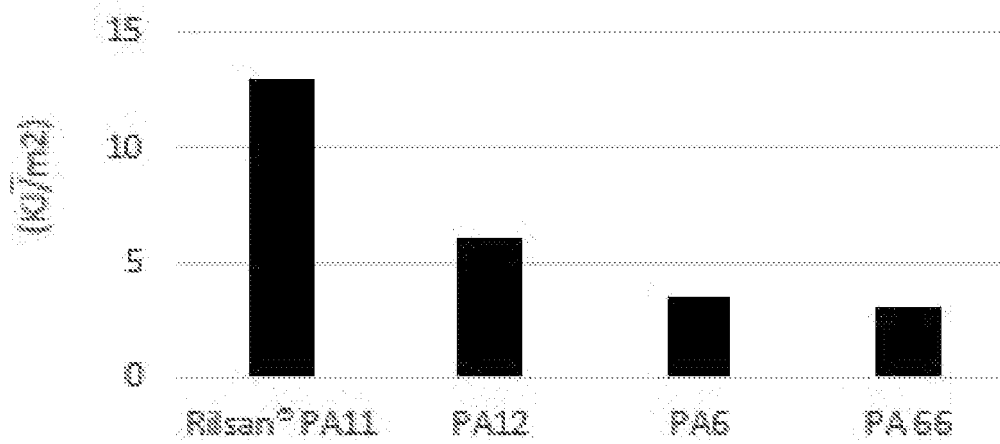
- [Revendication 1] Structure multicouche destinée au transport, à la distribution et au stockage de l'hydrogène, comprenant, de l'intérieur vers l'extérieur, au moins une couche d'étanchéité (1) et au moins une couche de renfort composite (2),
ladite couche de renfort composite la plus interne étant enroulée autour de la dite couche d'étanchéité (1) adjacente la plus externe,
lesdites couches d'étanchéité étant constituées d'une composition comprenant:
plus de 50% en poids par rapport au poids total de la composition d'au moins un polymère thermoplastique polyamide à longue chaîne 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 160°C, en particulier supérieure à 170°C,
ledit polymère thermoplastique polyamide à longue chaîne présentant un nombre moyen d'atome de carbone par atome d'azote supérieur à 9, 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,
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 plus de 50% en poids par rapport au poids total de la composition d'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,
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.
- [Revendication 2] Structure multicouche selon la revendication 1, caractérisée en ce que chaque couche d'étanchéité comprend le même type de polyamide.
- [Revendication 3] Structure multicouche selon l'une des revendications 1 ou 2, ca-

- ractérisée en ce que chaque couche de renfort comprend le même type de polymère, en particulier une résine époxyde ou à base d'époxyde.
- [Revendication 4] Structure multicouche selon la revendication 3, caractérisée en ce que chaque couche d'étanchéité comprend le même type de polyamide et chaque couche de renfort comprend le même type de polymère, en particulier une résine époxyde ou à base d'époxyde.
- [Revendication 5] Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle présente une seule couche d'étanchéité et une seule couche de renfort.
- [Revendication 6] Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit polymère P1i est un polyamide aliphatique à longue chaîne, en particulier PA1010, PA 1012, PA 1212, PA11, PA12, notamment PA 11 ou PA12 ou semi-aromatique, en particulier choisi parmi le polyamide 11/5T ou 11/6T ou le 11/10T, la MXDT/10T, la MPMDT/10T et la BACT/10T.
- [Revendication 7] Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que ledit polymère P2j est une résine époxyde ou à base d'époxyde.
- [Revendication 8] Structure multicouche selon l'une des revendications 6 ou 7, 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 à longue chaîne, en particulier PA1010, PA 1012, PA 1212, PA11, PA12, ou semi-aromatique, en particulier choisi parmi le polyamide 11/5T ou 11/6T ou le 11/10T, la MXDT/10T, la MPMDT/10T et la BACT/10T, notamment PA 11 ou PA12 et ledit polymère P2j est une résine époxyde ou à base d'époxyde.
- [Revendication 9] Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 8, 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.
- [Revendication 10] Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 9, 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.
- [Revendication 11] Procédé de fabrication d'une structure multicouche telle que définie

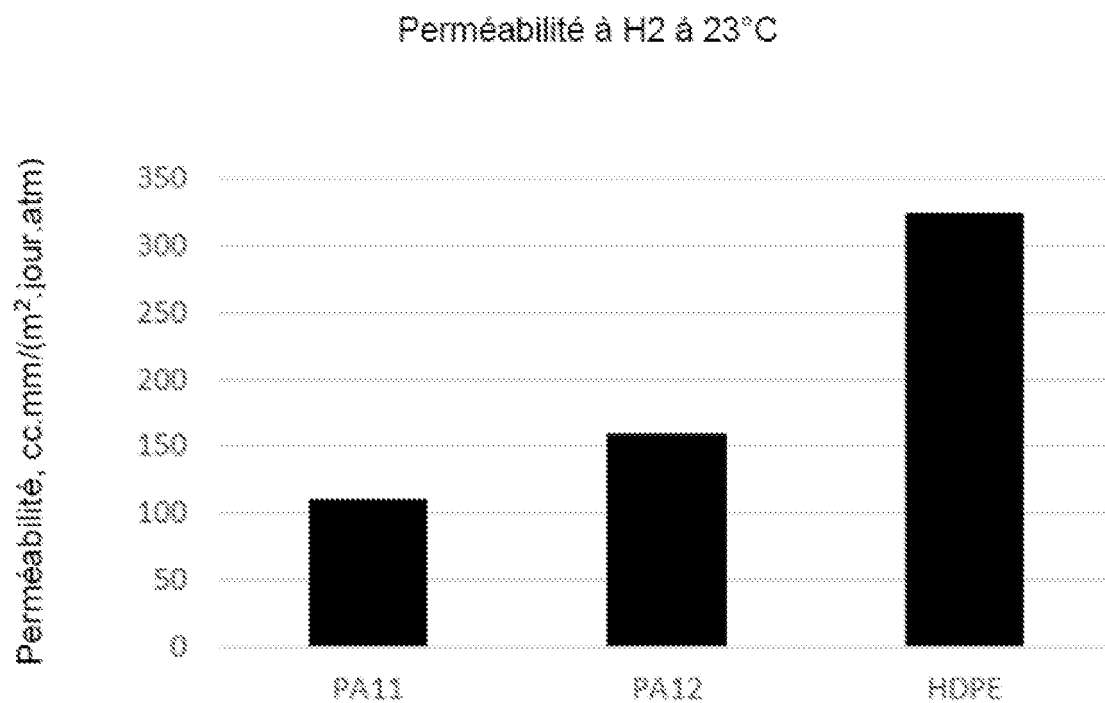
dans l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de préparation de la couche d'étanchéité par extrusion soufflage, par rotomoulage, par injection ou par extrusion.

[Revendication 12] Procédé de fabrication d'une structure multicouche selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'enroulement filamenteux 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.

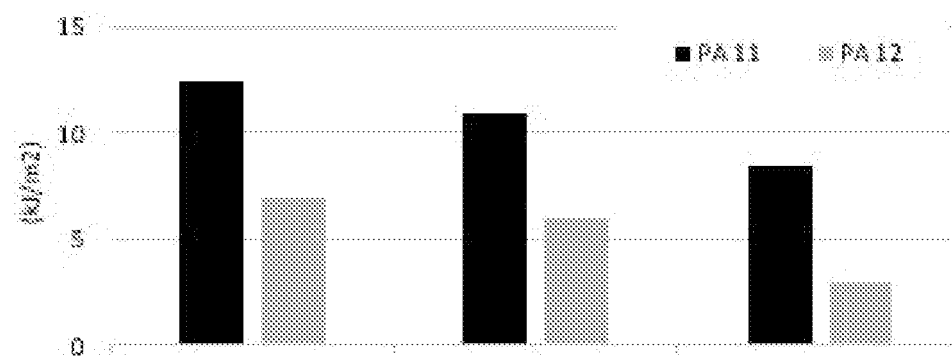
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

EP 3 112 421 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP])
4 janvier 2017 (2017-01-04)

FR 2 923 575 A1 (MICHELIN SOC TECH [FR];
MICHELIN RECH TECH [CH])
15 mai 2009 (2009-05-15)

EP 3 222 668 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP])
27 septembre 2017 (2017-09-27)

US 2014/008373 A1 (SHARP JEFFREY [CA] ET
AL) 9 janvier 2014 (2014-01-09)

US 2008/241562 A1 (BUSHELMAN CORINNE [US]
ET AL) 2 octobre 2008 (2008-10-02)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT