

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international**



**(43) Date de la publication internationale  
25 mai 2001 (25.05.2001)**

**PCT**

**(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/36187 A1**

**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: B32B 1/08,  
27/32, 27/34, C08L 77/06, F16L 11/08**

**(74) Mandataires: ROBERT, Jean-Pierre etc.; Cabinet  
Boettcher, 22 rue du Général Foy, F-75008 PARIS (FR).**

**(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/03123**

**(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.**

**(22) Date de dépôt international:  
9 novembre 2000 (09.11.2000)**

**(25) Langue de dépôt:  
français**

**(26) Langue de publication:  
français**

**(30) Données relatives à la priorité:  
99/14592 19 novembre 1999 (19.11.1999) FR**

**(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**



**(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): NO-  
BEL PLASTIQUES [FR/FR]; 31 boulevard des Bouvets,  
F-92000 Nanterre (FR).**

**Publiée:**

— *Avec rapport de recherche internationale.*

**(72) Inventeur; et**

**(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): MILHAS,  
Pierre [FR/FR]; 1 rue des Tanneurs, F-51300 Vitry Le  
François (FR).**

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**(54) Title: MULTILAYER PIPE MADE OF PLASTIC MATERIAL FOR TRANSFERRING FLUID SUCH AS FUEL**

**(54) Titre: TUYAU MULTICOUCHE EN MATIERE PLASTIQUE POUR TRANSFERT DE FLUIDE DU GENRE CARBURANT**

**WO 01/36187 A1**

**(57) Abstract:** The invention concerns a multilayer pipe made of plastic material for transferring alcoholized fluid or fuel, in an internal combustion engine environment, comprising from inside outwards: an inner layer of a polyamide and polyethylene or polypropylene mixture; a polyvinyl alcohol layer; a polyamide layer including an impact modifier; an outer layer based on polyamide modified to be zinc-chloride resistant.

**(57) Abrégé:** Tube en matière plastique multicouche destiné au transfert de fluide alcoolisé ou de carburant, dans l'environnement d'un moteur à combustion interne, comportant de l'intérieur vers l'extérieur : une couche interne d'un mélange de polyamide et polyéthylène ou de polypropylène; une couche de polyvinylalcool; une couche de polyamide comprenant un agent modificateur de la résistance aux chocs; une couche externe à base de polyamide modifié pour résister au chlorure de zinc.

Tuyau multicouche en matière plastique pour  
transfert de fluide du genre carburant

Dans le domaine de la construction automobile, les conduites de transfert de fluide se classent dans deux catégories : les conduites pour les fluides haute pression et les conduites pour les fluides basse pression. Les 5 fluides haute pression (liquide de freinage, carburant au niveau des injecteurs,...) sont encore aujourd'hui véhiculés par des conduites métalliques alors que les conduites de fluide basse pression (carburant, liquide de refroidissement, liquide de climatisation, liquide de lave-glace,...) sont de plus en plus souvent réalisées en 10 matière synthétique pour obtenir un gain de poids.

Les conduites en matière plastique doivent satisfaire à de nombreuses exigences tant en ce qui concerne leurs propriétés mécaniques que leurs propriétés 15 chimiques à l'égard de leur environnement interne et externe (imperméabilité au liquide véhiculé, résistance chimique à l'égard de ces liquides et de l'atmosphère extérieure, résistance mécanique à l'usure et à l'abrasion, résistance au feu,...). Elles doivent en outre être 20 aisément conformables et recevoir de manière étanche des dispositifs de connexion. Elles ont enfin à être produites au moindre coût.

Il existe de nombreuses conduites répondant plus ou moins bien à l'ensemble de ces exigences. En général le degré de qualité obtenu est d'autant plus élevé que l'on 25 emploie des matériaux nobles donc de prix élevé.

Pour trouver un compromis acceptable entre les performances et le coût du produit, l'homme de métier doit tenter de nombreuses expériences portant sur de nombreuses 30 combinaisons de matière, d'autant que les exigences des constructeurs automobiles sont de plus en plus sévères.

Pour répondre à ces exigences tant techniques qu'économiques, l'invention a pour objet un tube en matière plastique multicouche destiné au transfert de fluide alcoolisé ou de carburant, dans l'environnement d'un moteur 35

à combustion interne, comportant de l'intérieur vers l'extérieur :

- une couche interne d'un mélange de polyamide et polyéthylène ou polypropylène,

5 - une couche de polyvinylalcool,

- une couche de polyamide comprenant un agent modificateur de la résistance aux chocs,

- une couche externe à base de polyamide modifié pour résister au chlorure de zinc.

10 Dans les tubes de l'art antérieur, la couche interne est généralement réalisée par un polyamide par exemple PA6. Cette matière possède en effet d'excellentes qualités à l'égard du fluide véhiculé lorsque c'est un carburant ou un fluide alcoolisé, en ce qui concerne 15 notamment l'extractibilité de la matière. Mais un polyamide constitue une barrière d'efficacité moyenne au composant alcoolisé. En revanche, le polyéthylène est une barrière efficace à ce type de composant. En outre, son prix est de plusieurs fois inférieur à celui du polyamide.

20 Dans l'invention, un mélange polyamide polyéthylène constitue un compromis avantageux pour constituer la couche interne d'une telle tubulure. Ce mélange est disponible sur le marché sous le nom d'ORGALLOY en provenance de la société ELF ATOCHEM. Outre le cumul des propriétés de 25 chacun de ses composants, une telle couche, compte tenu de la différence de coût entre ceux-ci, est plus économique qu'une couche de polyamide.

30 De manière préférée, la proportion en poids polyamide polyoléfine (polyéthylène ou polypropylène) sera de 70/30 pour les raisons expliquées ci-après. Son épaisseur sera de l'ordre de 0,4 - 0,5 mm.

35 La seconde couche du tube multicouche selon l'invention est formée par un polyvinylalcool et de préférence par un éthylène-vinylalcool (EVOH). Ce produit est présent sur le marché sous l'appellation commerciale

EVAL en provenance de la société KURARAY. La principale qualité de ce produit est de constituer un renforcement de l'effet barrière de la première couche à l'égard des composants alcoolisés du fluide véhiculé. En outre, son adhésion avec la couche interne est réalisée naturellement par coextrusion, adhésion d'autant plus aisée que la proportion de polyamide dans l'ORGALLOY est importante. Une épaisseur au plus égale à 0,15 mm suffit.

La troisième couche selon l'invention est une couche structurelle formant pour ainsi dire l'armature mécanique du tube selon l'invention. Elle est formée par un polyamide, par exemple un PA6 comportant un agent modificateur de la résistance aux chocs dans une concentration pondérale de l'ordre de 10 à 50 % de la composition. Cette couche adhère naturellement à la couche qui lui est adjacente, c'est-à-dire la couche d'EVOH du fait même qu'elle comporte un polyamide. On choisira son épaisseur au moins égale à 0,3 mm et de préférence comprise entre 0,3 à 0,6 mm.

Pour parfaire le tube, et notamment pour augmenter sa résistance à l'égard de l'atmosphère externe, une dernière couche est appliquée sur cette couche d'armature : cette dernière couche est formée d'un polyamide modifié pour résister au chlorure de zinc. En effet, le chlorure de zinc est un composé abondant dans les sels de déneigement des voies de circulation. Il a pour effet de fragiliser le polyamide simple en le durcissant et le rendant cassant. La modification consiste en substance à réaliser un mélange d'un copolymère polyamide tel que le PA6 et d'un second polyamide ou copolyamide thermoplastique comprenant au moins neuf atomes de carbone. Ce produit est disponible sur le marché sous l'appellation commerciale SNIAMID PSB 162 D en provenance de la société RHODIA (ex société NYLTECH ITALIA). On l'applique sous une épaisseur de l'ordre de 0,1 mm.

5 On indiquera pour être complet, que la couche précédente formant l'armature mécanique du tube est également un produit disponible sur le marché fabriqué par la même société et commercialisé sous l'appellation commerciale SNIAMID PSB 162 E. Son identification générique est PA6/6-36.

10 A des fins de tests menés pour vérifier la réponse d'une telle structure aux exigences de tenue et de perméabilité en vigueur ou qui seront bientôt en vigueur dans le domaine de la construction automobile (tests mis au point par des constructeurs ou procédure CARB 95 niveau 2), on a réalisé un échantillon de tubulure ayant les caractéristiques suivantes :

15 - couche interne en ORGALLOY LE 6000 d'une épaisseur égale à 0,45 mm,

- première couche médiane en EVAL sous une épaisseur maximale de 0,15 mm,

20 - deuxième couche médiane ou couche d'armature en SNIAMID PSB 162 E dans une épaisseur au moins égale à 0,3 mm,

- et couche extérieure en SNIAMID PSB 162 D sous une épaisseur de 0,1 mm.

25 Cet échantillon a répondu de manière satisfaisante à toutes les exigences des tests ci-dessus mentionnés tant en ce qui concerne donc la perméabilité, la résistance et la tenue thermique dans une ambiance de compartiment moteur d'un véhicule automobile, la faible extractibilité du matériau de la conduite par le fluide transféré, et enfin la bonne résistance aux agents chimiques extérieurs tels que le chlorure de zinc.

30 En outre, la structure d'un tube selon l'invention présente l'avantage d'être de fabrication économique puisque chacune des couches est compatible avec les couches qui lui sont adjacentes sans avoir à recourir à des adhésifs intermédiaires.

REVENDICATIONS

1. Tube en matière plastique multicouche destiné au transfert de fluide alcoolisé ou de carburant, dans 5 l'environnement d'un moteur à combustion interne, caractérisé en ce qu'il comporte de l'intérieur vers l'extérieur :

- une couche interne d'un mélange de polyamide et polyéthylène ou de polypropylène,

10 - une couche de polyvinylalcool,

- une couche de polyamide comprenant un agent modificateur de la résistance aux chocs,

- une couche externe à base de polyamide modifié pour résister au chlorure de zinc.

15 2. Tube selon la revendication 1, caractérisé en ce que les épaisseurs des différentes couches sont, depuis l'intérieur vers l'extérieur, respectivement d'environ 0,5mm ; 0,1 à 0,15mm ; 0,3 à 0,6mm ; 0,1mm.

20 3. Tube selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que la proportion pondérale entre polyamide et polyoléfine de la couche interne est d'environ 70/30.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In .ational Application No

PCT/FR 00/03123

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B1/08 B32B27/32 B32B27/34 C08L77/06 F16L11/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B F16L C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 731 308 A (ATOCHIM ELF SA) 11 September 1996 (1996-09-11) column 2, line 27 -column 3, line 15-34; claims 1,2,4,6,7 ---	1-3
Y	US 5 469 892 A (NOONE DAVID L ET AL) 28 November 1995 (1995-11-28) column 7, line 20-32; claims 1,3,16,21-26; figures 1,2 column 5, line 40-47 -column 6, line 6 ---	1-3
Y	US 5 588 468 A (PFLEGER WOLFGANG) 31 December 1996 (1996-12-31) column 3, paragraph 2 -column 4, line 28-48; claims 1,6-9,13; figure 2 -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- E\* earlier document but published on or after the international filing date
- L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- &\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 February 2001

Date of mailing of the international search report

28/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Derz, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Application No

PCT/FR 00/03123

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0731308	A 11-09-1996	CA 2171414 A CN 1137974 A, B DE 69602048 D DE 69602048 T ES 2130759 T JP 8247345 A KR 185010 B		10-09-1996 18-12-1996 20-05-1999 11-11-1999 01-07-1999 27-09-1996 01-04-1999
US 5469892	A 28-11-1995	US 5865218 A BR 9507378 A EP 0755493 A JP 2968045 B JP 10501474 T WO 9527866 A DE 9321566 U EP 1002977 A EP 0636225 A WO 9321466 A US 5524673 A US 5743304 A US 5996642 A US 5884671 A US 5884672 A US 5383087 A US 5678611 A US 5284184 A BR 9307258 A EP 0664863 A WO 9409302 A US 5460771 A		02-02-1999 23-09-1997 29-01-1997 25-10-1999 10-02-1998 19-10-1995 28-10-1999 24-05-2000 01-02-1995 28-10-1993 11-06-1996 28-04-1998 07-12-1999 23-03-1999 23-03-1999 17-01-1995 21-10-1997 08-02-1994 25-05-1999 02-08-1995 28-04-1994 24-10-1995
US 5588468	A 31-12-1996	DE 9319880 U CA 2138906 A, C DE 59408767 D EP 0659535 A ES 2136155 T JP 7214647 A		17-03-1994 24-06-1995 28-10-1999 28-06-1995 16-11-1999 15-08-1995

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Land Internationale No
PCT/FR 00/03123

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
 CIB 7 B32B1/08 B32B27/32 B32B27/34 C08L77/06 F16L11/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B32B F16L C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 731 308 A (ATOCHIM ELF SA) 11 septembre 1996 (1996-09-11) colonne 2, ligne 27 -colonne 3, ligne 15-34; revendications 1,2,4,6,7 ---	1-3
Y	US 5 469 892 A (NOONE DAVID L ET AL) 28 novembre 1995 (1995-11-28) colonne 7, ligne 20-32; revendications 1,3,16,21-26; figures 1,2 colonne 5, ligne 40-47 -colonne 6, ligne 6 ---	1-3
Y	US 5 588 468 A (PFLEGER WOLFGANG) 31 décembre 1996 (1996-12-31) colonne 3, alinéa 2 -colonne 4, ligne 28-48; revendications 1,6-9,13; figure 2 -----	1



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 février 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/02/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Derz, T

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 00/03123

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
EP 0731308	A 11-09-1996	CA CN DE DE ES JP KR	2171414 A 1137974 A, B 69602048 D 69602048 T 2130759 T 8247345 A 185010 B		10-09-1996 18-12-1996 20-05-1999 11-11-1999 01-07-1999 27-09-1996 01-04-1999
US 5469892	A 28-11-1995	US BR EP JP JP WO DE EP EP WO US US US US US US US US US US US US US EP WO US	5865218 A 9507378 A 0755493 A 2968045 B 10501474 T 9527866 A 9321566 U 1002977 A 0636225 A 9321466 A 5524673 A 5743304 A 5996642 A 5884671 A 5884672 A 5383087 A 5678611 A 5284184 A 9307258 A 0664863 A 9409302 A 5460771 A		02-02-1999 23-09-1997 29-01-1997 25-10-1999 10-02-1998 19-10-1995 28-10-1999 24-05-2000 01-02-1995 28-10-1993 11-06-1996 28-04-1998 07-12-1999 23-03-1999 23-03-1999 17-01-1995 21-10-1997 08-02-1994 25-05-1999 02-08-1995 28-04-1994 24-10-1995
US 5588468	A 31-12-1996	DE CA DE EP ES JP	9319880 U 2138906 A, C 59408767 D 0659535 A 2136155 T 7214647 A		17-03-1994 24-06-1995 28-10-1999 28-06-1995 16-11-1999 15-08-1995