

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt: **89402381.1**

⑤① Int. Cl.⁵: **F 15 B 1/047**

⑳ Date de dépôt: **31.08.89**

③① Priorité: **20.09.88 FR 8812274**

④③ Date de publication de la demande:
28.03.90 Bulletin 90/13

⑥④ Etats contractants désignés: **DE ES GB IT SE**

⑦① Demandeur: **AUTOMOBILES PEUGEOT**
75, avenue de la Grande Armée
F-75116 Paris (FR)

AUTOMOBILES CITROEN
62 Boulevard Victor-Hugo
F-92200 Neuilly-sur-Seine (FR)

⑦② Inventeur: **Moureaux, Philippe**
11 Rue Paul Claudel
F-35131 Chartre de Bretagne (FR)

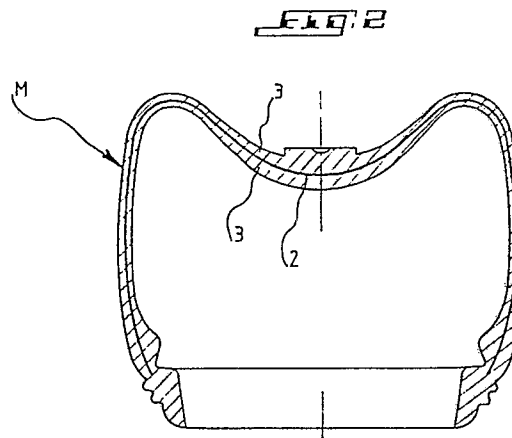
⑦④ Mandataire: **Durand, Yves Armand Louis et al**
CABINET WEINSTEIN 20, Avenue de Friedland
F-75008 Paris (FR)

⑤④ **Membrane élastique imperméable et accumulateur hydropneumatique équipé de cette membrane.**

⑤⑦ La présente invention concerne une membrane élastique imperméable ainsi qu'un accumulateur hydropneumatique équipé de cette membrane.

Cette membrane (M) se compose par exemple d'un film (2), d'épaisseur 10-200 microns constitué par un polymère greffé formé par la réaction de polyuréthane thermoplastique avec du copolymère d'éthylène-alcool vinylique, ce film (2) étant pris en sandwich entre deux couches (3) de polyuréthane thermoplastique.

Cette membrane peut être montée dans une sphère de suspension de véhicule automobile pour y définir deux chambres contenant respectivement un gaz et un liquide.



Description

Membrane élastique imperméable et accumulateur hydropneumatique équipé de cette membrane.

La présente invention a essentiellement pour objet une membrane élastique imperméable.

Elle vise également un accumulateur hydropneumatique équipé de cette membrane et utilisé par exemple dans les suspensions de véhicule automobile, lequel accumulateur se présente généralement sous la forme d'une sphère séparée par la membrane en deux chambres ou compartiments dont l'un contient un gaz tel que l'azote, et dont l'autre contient un liquide.

On sait que les membranes pour accumulateur de pression doivent comporter des propriétés à la fois de souplesse et d'imperméabilité de façon à permettre une bonne transmission des pressions entre les deux compartiments contenant respectivement le liquide et le gaz.

Il a déjà été proposé des membranes élastiques fabriquées à l'aide de matériaux différents, et à cet égard, on pourra se reporter par exemple aux documents FR-A-2 443 622 et FR-A-1 494 473.

Toutefois, les membranes connues et réalisées par exemple en un matériau thermoplastique du genre polyuréthane présentent une imperméabilité au gaz qui est imparfaite, ce qui se traduit, après quelques années d'utilisation sur un véhicule, par une chute de la pression du gaz régnant à l'intérieur de la sphère équipée de la membrane, de sorte que la sphère doit être remplacée pour conserver les caractéristiques recherchées.

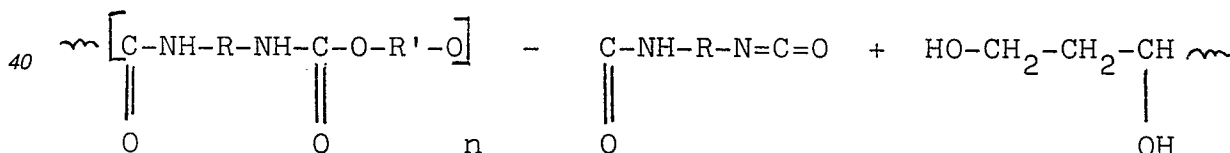
D'un autre côté, on connaît des matériaux présentant une imperméabilité satisfaisante aux gaz, tels que l'azote, mais la souplesse de la membrane devient alors non satisfaisante.

Aussi, la présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients en proposant une membrane pour sphères de suspension ou systèmes de freinage des véhicules, qui, du fait de sa constitution particulière, présente un excellent compromis des propriétés de souplesse, d'étanchéité au liquide, et d'imperméabilité aux gaz.

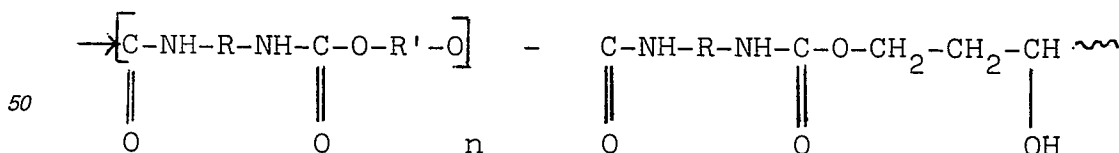
A cet effet, l'invention a pour objet une membrane élastique imperméable destinée en particulier à équiper un accumulateur hydropneumatique et à être soumise d'un côté à la pression d'un gaz et de l'autre côté à la pression d'un liquide, cette membrane comportant en association au moins deux matériaux, et étant caractérisée par un premier matériau conférant à la membrane l'élasticité requise et choisi parmi les polyuréthanes thermoplastiques, les polyéthers blocs amides, les polyesters souples ou un mélange quelconque de ceux-ci, et par un deuxième matériau noyé dans la masse du premier matériau pour réaliser l'imperméabilité au gaz et choisi parmi un copolymère d'éthylène-alcool vinylique, les polyamides, le polychlorure de vinylidène ou un mélange quelconque de ceux-ci.

Ainsi, la membrane selon cette invention sera souple et flexible dans un intervalle de températures pouvant aller de -35°C à $+120^{\circ}\text{C}$, résistera au liquide hydraulique minéral ou au liquide de frein utilisé sur le véhicule, et présentera avantageusement une perméabilité quasiment nulle aux gaz, tels que notamment l'azote.

Suivant une autre caractéristique, la membrane selon cette invention résulte d'un malaxage du polyuréthane thermoplastique précité et du copolymère d'éthylène-alcool vinylique alcool précité, pour produire un polymère greffé selon la réaction



45



50

On précisera ici que dans cette membrane, la proportion du deuxième matériau tel que l'éthylène-alcool vinylique par exemple par rapport au premier matériau tel que le polyuréthane thermoplastique est comprise environ entre 5 et 20%.

Suivant un mode de réalisation de cette invention, la membrane se compose d'au moins un film à base de polymère greffé précité ayant une épaisseur comprise entre environ 10 et 200 microns et pris en sandwich entre au moins deux couches du premier matériau précité.

Le polymère greffé précité formant film résulte d'un malaxage du premier et du deuxième matériaux précités suivant une proportion de 50 à 95% du deuxième matériau par rapport au premier matériau.

Suivant un autre mode de réalisation, la membrane se compose d'au moins un film du deuxième matériau précité pris en sandwich entre deux couches du premier matériau précité.

Selon encore un autre mode de réalisation, le deuxième matériau précité, de préférence constitué par un copolymère d'éthylène-alcool vinylique, est mélangé avec un troisième matériau choisi parmi le polyamide 6, les polyéthers blocs amides, les terpolymères d'éthylène, d'ester acrylique et d'anhydride maléique ou d'autres polymères du même type jouant le rôle d'adhésif, dans une proportion de 5 à 20% par rapport au deuxième matériau.

Selon encore un autre mode de réalisation, la membrane se compose d'au moins un film constitué par le deuxième matériau précité ou par un mélange des deuxième et troisième matériaux précités, ledit film étant pris en sandwich entre au moins deux couches d'un matériau choisi parmi un polyéther bloc amide modifié avec un caoutchouc de butadiène-styrène-acrylonitrile, ou un mélange de polyuréthane et de polyéther blocs amides modifié avec un caoutchouc de butadiène-styrène-acrylonitrile.

Suivant un mode de réalisation préféré, le copolymère d'éthylène-alcool vinylique alcool est incorporé au polyuréthane lors de la polymérisation de celui-ci pour produire le polymère greffé précité.

La membrane selon cette invention peut être obtenue par moulage de ce polymère greffé.

L'invention vise également un accumulateur hydropneumatique équipé d'une membrane répondant à l'une quelconque des caractéristiques ci-dessus et présentant un gain d'imperméabilité aux gaz considérable par rapport aux membranes connues, et cela sans altérer les qualités indispensables de souplesse et de flexibilité de ladite membrane.

Mais d'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux dans la description détaillée qui suit et se réfère aux dessins annexés dans lesquels :

La figure 1 est une vue schématique et en coupe de la couche de polymère greffé faisant partie intégrante de la membrane selon cette invention ; et

La figure 2 est une vue en coupe d'un mode de réalisation de membrane conforme à l'invention.

Suivant un exemple de réalisation, une membrane élastique et imperméable selon cette invention se compose de deux matériaux différents et à savoir :

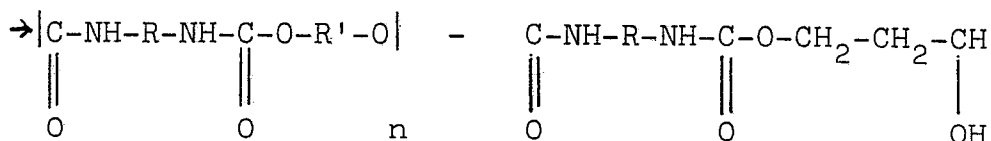
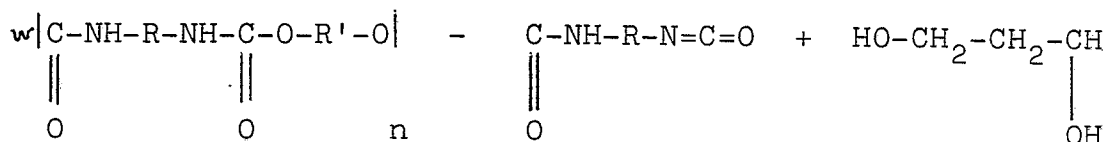
- un premier matériau servant de matrice et conférant à la membrane l'élasticité et la souplesse recherchées, des possibilités aisées de montage et de gonflage dans la sphère, ainsi qu'une bonne résistance chimique au liquide dans la sphère, lequel premier matériau est choisi parmi les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), les polyéthers blocs amides (PEBA), les polyester souples, ou un mélange ou coupage suivant diverses proportions de deux ou plus des matériaux ci-dessus ; et

- un deuxième matériau noyé dans la masse ou matrice formée par le premier matériau et conférant à la membrane une excellente imperméabilité aux gaz, notamment à l'azote, lequel deuxième matériau est choisi parmi un copolymère d'éthylène-alcool vinylique (EVOH), les polyamides tels que ceux connus sous la dénomination PA6, PA6-6, PA11 ou PA12, le polychlorure de vinylidène (PVDC) ou un mélange quelconque de ceux-ci.

Suivant une réalisation préférée, la proportion du deuxième matériau par rapport au premier matériau servant de matrice est comprise entre environ 5 et 20%. L'alliage des premier et deuxième matériaux ci-dessus est réalisé par malaxage à une température élevée et comprise par exemple entre 150 et 250°C. Ce malaxage peut être effectué dans un mélangeur classique connu sous la dénomination BUSS couramment utilisé dans l'industrie des matières thermoplastiques. Le malaxage peut être également effectué directement dans la vis d'une presse classique à injecter les matières plastiques, cette presse étant utilisée pour la fabrication de la membrane. Une trémie doseuse, comme cela est connu, peut être associée à la presse pour assurer une proportion constante du deuxième matériau par rapport au premier matériau constituant la matrice.

Pour réaliser une membrane destinée à équiper une sphère de suspension pour véhicule, il est préférable d'utiliser comme premier matériau les polyuréthanes thermoplastiques (TPU) et également des mélanges de polyuréthanes thermoplastiques et de polyéthers blocs amides (TPU/PEBA), et comme deuxième matériau, le copolymère d'éthylène-alcool vinylique (EVOH).

Lors du malaxage de ces deux matériaux pendant quelques minutes à 200°C par exemple, il se produit une réaction chimique entre le polyuréthane thermoplastique et le copolymère éthylène-alcool vinylique conduisant à la formation d'un polymère greffé, selon la réaction suivante :



Plus précisément, le greffage est obtenu par réaction chimique des groupements hydroxyles du copolymère d'éthylène-alcool vinylique sur les groupements isocyanates du polyuréthane thermoplastique.

Ainsi, il se produit un greffage de la chaîne macromoléculaire du copolymère d'éthylène-alcool vinylique sur la chaîne macromoléculaire du polyuréthane thermoplastique.

Cette réaction de greffage conduisant au polymère greffé a été mise en évidence par les essais suivants.

1. Analyses thermogravimétriques (ATD/ATG)

Des analyses thermogravimétriques ont été effectuées respectivement sur :

- du polyuréthane thermoplastique (TPU) connu sous la dénomination commerciale DESMOPAN 385-BAYER, constituant le premier matériau ;

- du copolymère d'éthylène-alcool vinylique (EVOH), constituant le deuxième matériau ; et

- du polymère greffé résultant de la réaction du polyuréthane thermoplastique et du copolymère d'éthylène-alcool vinylique ci-dessus dans les proportions respectives de 90% et 10%.

Ces analyses mettent clairement en évidence que les pics caractéristiques du copolymère d'éthylène-alcool vinylique, en particulier le pic correspondant au point de fusion à 172° C, ont disparu à l'analyse du polymère greffé obtenu, ce qui prouve qu'il y a bien eu réaction chimique entre le polyuréthane thermoplastique et le copolymère d'éthylène-alcool vinylique.

2. Analyses par chromatographie en phase gazeuse

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse, effectuées sur les mêmes matériaux que précédemment, à savoir polyuréthane thermoplastique, copolymère d'éthylène-alcool vinylique et polymère greffé, confirment les résultats de l'analyse thermogravimétrique, à savoir que les pics caractéristiques du copolymère d'éthylène-alcool vinylique ne se retrouvent pas dans le polymère greffé, ce qui confirme, une fois de plus, la réaction de greffage.

3. Mesures de viscosité au rhéomètre capillaire

Des mesures de viscosité au rhéomètre capillaire ont été effectuées à deux températures différentes, 200 et 220° C, et à quatre vitesses différentes de cisaillement, 200, 500, 1000 et 3000 s⁻¹, sur les mêmes matériaux que précédemment, à savoir polyuréthane thermoplastique, copolymère d'éthylène-alcool vinylique et polymère greffé.

Les mesures de viscosité exprimées en kilo.Pascal.secondes (k.Pa.s), sont indiquées dans le tableau suivant.

TABLEAU 1

Température °C	200° C				220° C			
Vitesse de cisaillement (S ⁻¹)	200	500	1000	3000	200	500	1000	3000
Polyuréthane thermoplastique (TPU)	2,98	1,05	0,54	0,19	1,17	0,52	0,16	0,06
Copolymère éthylène-alcool vinylique (EVOH)	1,01	0,50	0,31	0,15	0,43	0,30	0,21	0,12
Polymère greffé (90% TPU + 10% EVOH)	2,48	1,09	0,58	0,25	1,32	0,58	0,28	0,11

La viscosité de TPU et EVOH a été mesurée sur des granulés avant transformation, tandis que celle du polymère greffé a été mesurée sur pièces, c'est-à-dire après transformation.

Il est bien connu que la transformation des matériaux thermoplastiques ne peut que faire chuter la viscosité

par suite de la rupture des chaînes macromoléculaires, cette chute de viscosité étant en général de 5 à 15%.

Or on constate sur le tableau que le polymère greffé possède une viscosité plus élevée surtout à 220°C, que celles de TPU et EVOH.

Ceci ne peut s'expliquer que par le greffage des chaînes macromoléculaires du copolymère d'éthylène-alcool vinylique (EVOH) sur les chaînes macromoléculaires du polyuréthane thermoplastique (TPU).

Ce greffage conduit à la création de nouvelles chaînes macromoléculaires plus longues et constituant le polymère greffé d'où une viscosité plus élevée pour ce polymère greffé, car il est bien connu que la viscosité des polymères est liée à la longueur de leurs chaînes macromoléculaires.

Les demanderesses ont également effectué des mesures d'imperméabilité à l'azote (à 100°C) sur le polyuréthane thermoplastique et sur le polymère greffé résultant de la réaction de 90% de polyuréthane thermoplastique et de 10% de copolymère d'éthylène-alcool vinylique.

Les résultats des mesures données dans le tableau 2 suivant montrent un gain de l'imperméabilité à l'azote de l'ordre de 50%, ce qui permet de doubler la durée de vie des membranes selon cette invention.

TABLEAU 2

Matériau	Perméabilité à l'azote à 100°C m ² .Pa ⁻¹ .s ⁻¹
Polyuréthane thermoplastique (DESMOPAN 385 de BAYER)	145
Polymère greffé	76

Ce gain d'imperméabilité résulte de l'effet "labyrinthe" provoqué par le polymère greffé formant des îlots dans la matrice de polyuréthane thermoplastique, comme on le voit bien sur la figure 1.

Sur cette figure, on voit une membrane M constituée d'îlots 1 "imperméables" de copolymère d'éthylène-alcool vinylique greffé sur la matrice constituée de polyuréthane thermoplastique. Les îlots 1, comme on le voit bien sur la figure, sont allongés dans le sens de l'extrusion de la membrane et la diffusion du gaz à travers celle-ci ne peut se faire qu'en contournant ces îlots comme matérialisés par la flèche F. Autrement dit la longueur du trajet à parcourir par les molécules de gaz est fortement augmentée, ce qui revient à augmenter fictivement l'épaisseur de la membrane et donc à diminuer très fortement la perméabilité de la membrane au gaz.

Suivant un autre mode de réalisation, illustré sur la figure 2, la membrane M se compose d'au moins un film 2 en polymère greffé, comme expliqué précédemment, ce film possédant une épaisseur comprise entre environ 10 et 200 microns et étant pris en sandwich entre deux couches 3 du premier matériau précité, tel qu'un polyuréthane thermoplastique.

La fabrication de la membrane visible sur la figure 2 peut s'effectuer en utilisant une presse à injecter bi-matière, utilisée couramment dans l'industrie de transformation des thermoplastiques.

Le polymère greffé constituant le film 2 peut être obtenu par malaxage de polyuréthane thermoplastique par exemple et de copolymère d'éthylène-alcool vinylique (EVOH) suivant une proportion de 50 à 95% de EVOH par rapport au polyuréthane thermoplastique.

Ce malaxage peut être effectué en quelques minutes à une température comprise entre 150 et 250°C, comme expliqué précédemment. Et le film 2, comme on le voit sur la figure 1, contient un grand nombre d'îlots imperméables formant une barrière aux gaz quasi-infranchissable. La très faible épaisseur du film 2 incorporé entre les deux couches 3 est telle que la membrane M, qui peut présenter une épaisseur totale de 2 à 4 mm n'est pas d'une rigidité excessive et conserve toute sa souplesse.

Le gain d'imperméabilité de la membrane illustrée sur la figure 2 par rapport à une membrane classique réalisée en polyuréthane est de l'ordre de 90%, ce qui revient à multiplier par dix la durée de vie d'une telle membrane équipant par exemple des sphères de suspension pour véhicule automobile.

Selon un autre mode de réalisation, le film imperméable 2 peut être tout simplement constitué par le deuxième matériau mentionné au début de cette description, à savoir un copolymère d'éthylène-alcool vinylique, un polyamide, le polychlorure de vinylidène ou un mélange de deux ou plus de ces matériaux, tandis que les deux couches 3 entre lesquelles est incorporé le film 2 sont constituées par le premier matériau mentionné au début de cette description, à savoir polyuréthane thermoplastique, polyéthers blocs amides, polyesters souples ou un mélange quelconque de ceux-ci.

Comme dans le mode de réalisation précédent, le film imperméable 2 est obtenu avec une presse à injecter bi-matière utilisée couramment dans l'industrie de transformation des thermoplastiques.

L'épaisseur de ce film peut, comme c'était le cas dans le mode de réalisation précédent, avoir une épaisseur comprise entre 10 et 200 microns.

Avec une telle structure de membrane, le gain d'imperméabilité est très important, c'est-à-dire de l'ordre de 90%, par rapport à une membrane classique réalisée en polyuréthane seul.

Selon encore une autre variante, le film 2 est constitué par un copolymère d'éthylène-alcool vinylique mélangé avec un autre matériau qui peut être le polyamide 6, des polyéthers blocs amides, des terpolymères d'éthylène, d'ester acrylique et d'anhydride maléique, ou d'autres polymères du même type jouant le rôle d'adhésif, et cela dans une proportion de 5 à 20% par rapport au copolymère d'éthylène vinyl alcool.

Quant aux couches 3 entre lesquelles est incorporé le film 2, elles sont constituées de polyuréthane thermoplastique.

L'adjonction d'un autre matériau tel que défini ci-dessus au copolymère d'éthylène-alcool vinylique permet d'obtenir une excellente adhérisation du film 2 aux couches 3.

Pour fabriquer le film 2, on procède, comme indiqué dans les modes de réalisation précédents, c'est-à-dire qu'on effectue un malaxage des matériaux pendant quelques minutes entre 150 et 250° C. Puis, l'incorporation du film imperméable 2 entre les couches 3 s'effectue avec une presse à injecter bi-matière d'un type connu en soi.

L'épaisseur du film 2 doit être relativement faible et telle que définie dans les modes de réalisation précédents.

Là encore le gain d'imperméabilité de la membrane ainsi fabriquée est très important par rapport aux membranes classiques réalisées à l'aide de polyuréthane thermoplastique seul.

On décrira encore un autre mode de réalisation d'une membrane selon cette invention.

Ici, le film imperméable 2 peut être réalisé soit en le deuxième matériau cité au début de cette description, c'est-à-dire copolymère d'éthylène-alcool vinylique, polyamide, polychlorure de vinylidène ou mélange quelconque de ceux-ci, soit en un mélange de ce matériau avec l'autre matériau cité précédemment, à savoir polyamide 6, polyéthers blocs amides, terpolymère d'éthylène, d'ester acrylique et d'anhydride maléique, ou autre polymère du même type jouant le rôle d'adhésif.

Le film 2 est incorporé ici entre deux couches d'un matériau qui peut être soit un polyéther blocs amides (PEBA) modifié avec un caoutchouc de butadiène-styrène-acrylonitrile (NBR), soit un mélange de polyuréthane et d'un polyéther blocs amides modifié avec un caoutchouc de butadiène-styrène-acrylonitrile, ce mélange pouvant se faire par malaxage des deux matériaux pendant quelques minutes entre 150 et 250° C.

Comme c'était le cas dans les modes de réalisation précédents, l'incorporation du film imperméable 2 se fait avec une presse à injecter bi-matière, l'épaisseur de ce film étant telle que définie précédemment.

On obtient encore ici un gain d'imperméabilité très important par rapport aux membranes classiques réalisées en polyuréthane thermoplastique seul.

On observera ici que les matériaux utilisés pour les couches 3 de la membrane M confèrent à celle-ci des avantages supplémentaires qui sont une meilleure tenue à la température élevée due à l'incorporation de caoutchouc de butadiène-styrène-acrylonitrile (NBR) et une meilleure adhésion du film 2 aux couches 3 étant donné la présence de la phase polyamide dans ces couches constituées en partie de polyéthers blocs amides.

Une telle membrane peut équiper des sphères de suspension devant résister à des températures pouvant atteindre, en pointe, 130 ou 140° C.

Revenant au polymère greffé mentionné précédemment et constituant la membrane où un film tel que 2, incorporé dans cette membrane, on observera ici que ce polymère greffé peut être obtenu par incorporation du copolymère d'éthylène-alcool vinylique au polyuréthane lors de, ou à la fin de l'opération de polymérisation du polyuréthane.

Ceci permet en quelque sorte d'obtenir ou de synthétiser le polymère greffé plus directement que par seulement une opération de malaxage.

De cette façon, on peut obtenir, lors de la polymérisation, un polymère greffé qui est lui-même un caoutchouc de polyuréthane malaxable sur lequel ont été greffées des chaînes macromoléculaires de copolymère d'éthylène-alcool vinylique.

Ce matériau présente un gain d'imperméabilité aux gaz de 50% par rapport à un caoutchouc de polyuréthane malaxable non greffé.

Comme expliqué précédemment à propos de la figure 1, ce gain d'imperméabilité est obtenu par effet labyrinthe dû aux îlots imperméables de copolymère d'éthylène-alcool vinylique greffés.

Le matériau précité qui, encore une fois, est un caoutchouc de polyuréthane malaxable greffé de chaînes moléculaires de copolymère d'éthylène-alcool vinylique peut être moulé pour réaliser une membrane de sphère à l'aide de techniques classiques.

L'avantage de cette membrane est sa tenue à la température élevée, par exemple de l'ordre de 140° C.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et illustrés qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple.

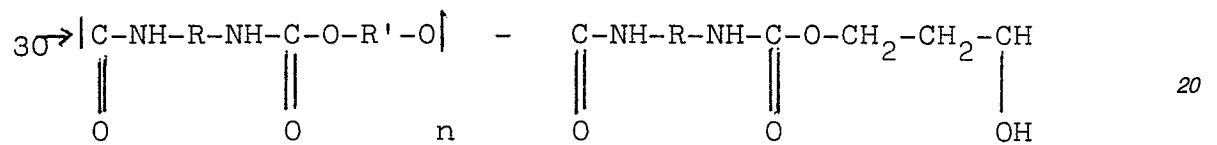
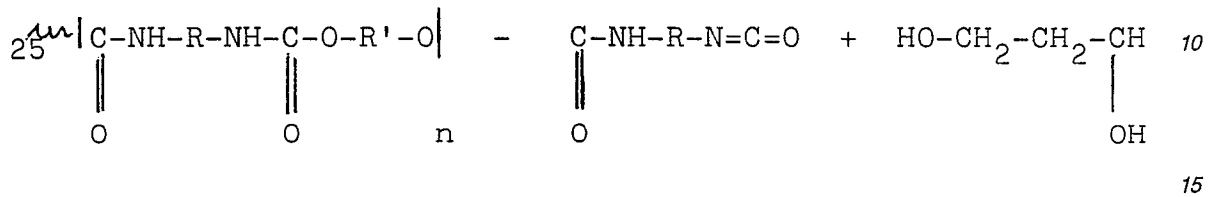
Au contraire, l'invention comprend tous les équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont effectuées suivant son esprit.

60 Revendications

1. Membrane élastique imperméable destinée en particulier à équiper un accumulateur hydropneumatique et à être soumise d'un côté à la pression d'un gaz et de l'autre côté à la pression d'un liquide, cette membrane comportant en association au moins deux matériaux et étant caractérisée par un premier matériau conférant à la membrane l'élasticité requise et choisi parmi les polyuréthanes thermoplastiques,

les polyéthers blocs amides, les polyesters souples ou un mélange quelconque de ceux-ci, et par un deuxième matériau noyé dans la masse du premier matériau pour réaliser l'imperméabilité au gaz et choisi parmi un copolymère d'éthylène-alcool vinylique, les polyamides, le polychlorure de vinylidène ou un mélange quelconque de ceux-ci.

2. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle résulte d'un malaxage de polyuréthane thermoplastique précité et du copolymère d'éthylène-alcool vinylique précité pour produire un polymère greffé, selon la réaction :



3. Membrane selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la proportion du deuxième matériau tel que l'éthylène-alcool vinylique par exemple par rapport au premier matériau tel que le polyuréthane thermoplastique par exemple est comprise entre environ 5 et 200%.

4. Membrane selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle se compose d'au moins un film (2) à base de polymère greffé précité ayant une épaisseur comprise entre environ 10 et 200 microns et pris en sandwich entre au moins deux couches (3) du premier matériau précité.

5. Membrane selon la revendication 4, caractérisée en ce que le polymère greffé précité formant film résulte d'un malaxage du premier et deuxième matériaux précités suivant une proportion de 50 à 95% du deuxième matériau, par rapport au premier matériau.

6. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle se compose d'au moins un film (2) du deuxième matériau précité pris en sandwich entre deux couches (3) du premier matériau précité.

7. Membrane selon la revendication 6, caractérisée en ce que le deuxième matériau précité, de préférence constitué par un copolymère d'éthylène-alcool vinylique, est mélangé avec un troisième matériau choisi parmi le polyamide 6, les polyéthers blocs amides, les terpolymères d'éthylène ou autres polymères du même type jouant le rôle d'adhésif, d'ester acrylique et d'anhydride maléïque, dans une proportion de 5 à 20% par rapport au deuxième matériau.

8. Membrane selon la revendication 1 ou 6, caractérisée en ce qu'elle se compose d'au moins un film (2) constitué par le deuxième matériau précité ou par un mélange des deuxième et troisième matériaux, ledit film étant pris en sandwich entre au moins deux couches (3) d'un matériau choisi parmi un polyéther blocs amides modifié avec un caoutchouc de butadiène-styrène-acrylonitrile, ou un mélange de polyuréthane et de polyéther blocs amides modifié avec un caoutchouc de butadiène-styrène-acrylonitrile.

9. Membrane selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le copolymère d'éthylène-alcool vinylique est incorporé au polyuréthane lors de la polymérisation de celui-ci pour produire le polymère greffé précité.

10. Membrane selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par moulage du polymère greffé précité.

11. Accumulateur hydropneumatique, par exemple du type sphère dont la cavité interne est subdivisée en deux chambres dont l'une contient un gaz et l'autre un liquide, caractérisé en ce que les deux chambres sont séparées par une membrane (M) selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

FIG. 1

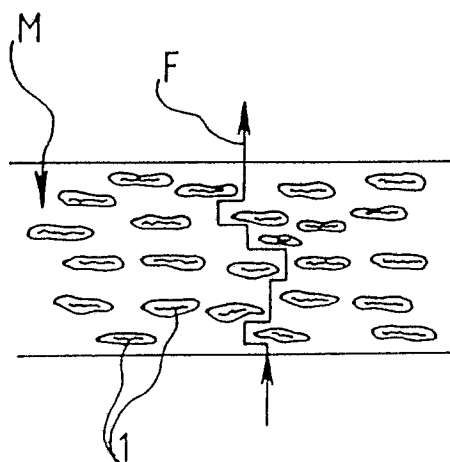
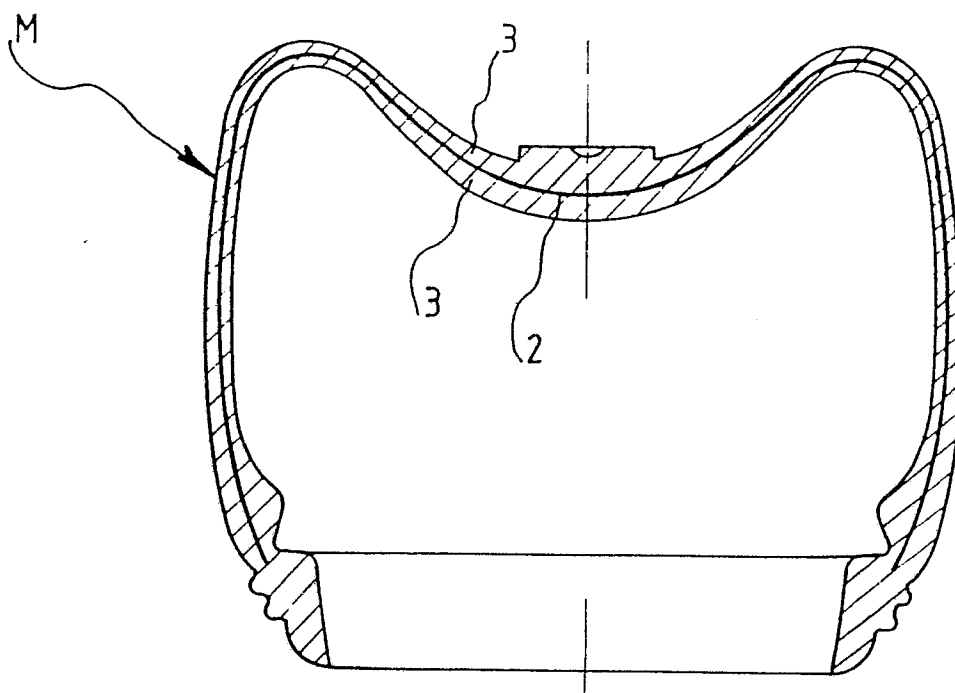


FIG. 2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 89 40 2381

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
D,A	FR-A-2 443 622 (ROBERT BOSCH) ---		F 15 B 1/047
D,A	FR-A-1 494 473 (DAIMLER-BENZ) ---		
A	FR-A-1 479 485 (GENOUD & CIE.) ---		
A	DE-A-3 219 530 (P. VOLZ) ---		
A	FR-A-2 151 371 (FELDMÜHLE) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			F 15 B C 08 J C 08 G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11-12-1989	Examineur VAN GOETHEM G.A.J.M.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	