

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/088977 A1

(43) Date de la publication internationale
25 mai 2023 (25.05.2023)

(51) Classification internationale des brevets :

C08G 59/40 (2006.01) F17C 1/16 (2006.01)

C08K 5/50 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2022/082161

(22) Date de dépôt international :

16 novembre 2022 (16.11.2022)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2112167

17 novembre 2021 (17.11.2021) FR

(71) Déposants : COMMISSARIAT A L'ENERGIE

ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES

[FR/FR] ; Bat le Ponant, 25 rue Leblanc, 75015 PARIS

(FR). INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLI-

QUÉES DE LYON [FR/FR] ; 20 avenue Albert Ein-

stein, 69621 Villeurbanne Cedex (FR). VITECH COM-

POSITES [FR/FR] ; 70 route de Sepmes, 37800 Sainte-

Maure-de-Touraine (FR). CENTRE NATIONAL DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR] ; 3 rue Mi-

chel-Ange, 75016 PARIS (FR). UNIVERSITE CLAUDE

BERNARD – LYON1 [FR/FR] ; 43 boulevard du onze

novembre 1918, 69100 Villeurbanne (FR). UNIVERSITE

JEAN MONNET SAINT ETIENNE [FR/FR] ; Maison de

l'université, 10 rue Tréfilerie, 42100 Saint-Etienne (FR).

(72) Inventeurs : MAGNIER, Christophe ; CEA Le Ripault,

BP 16, 37260 MONTS (FR). VILLALONGA, Stéphane

; CEA Le Ripault, BP 16, 37260 MONTS (FR). JEGOU,

Martin ; 3 rue de Nesles, Chez Mr. et Mme. LECSEI, 95810

ARRONVILLE (FR). LIVI, Sébastien ; 5 rue Georges

Courteline, 69100 VILLEURBANNE (FR). GERARD,

Jean-François ; 8bis avenue des Colombes, 69500 BRON

(FR). DUCHET-RUMEAU, Jannick ; 380 rue de la Mai-

rie, 01600 SAINTE-EUPHEMIE (FR). DEMARET, Fré-

déric ; 6 Le Plessis, 37800 POUZAY (FR).

(74) Mandataire : GEVERS & ORES ; Immeuble Palatin 2, 3

cours du triangle, CS80165, 92939 LA DEFENSE CEDEX

(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de

protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,

CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,

MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,

NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,

TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de

protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH,

GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ,

UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title: RAPID-CURING COMPOSITION FOR THE PRODUCTION OF SEMI-FINISHED PRODUCTS ENABLING THE PRODUCTION OF COMPOSITE TYPE IV PRESSURE TANKS FOR THE ON-BOARD STORAGE OF HYDROGEN GAS

(54) Titre : COMPOSITION A CUISSON RAPIDE POUR LA FABRICATION DE SEMI-PRODUIT PERMETTANT LA FABRICATION DE RESERVOIRS COMPOSITES SOUS PRESSION DE TYPE IV POUR LE STOCKAGE EMBARQUE DE L'HYDROGENE GAZEUX.

(57) Abstract: The invention relates to a composition (C) comprising (A) 70 to 95 parts by weight of an epoxide resin having a viscosity of between 1 and 150 kPa.s at a temperature of between 20°C and 25°C, and (B) 5 to 30 parts by weight, per 100 parts by weight of resin present in the composition, of a curing agent dispersed in the resin, the curing agent being an ionic liquid containing a phosphonium cation. The invention also relates to a semi-finished product or towpreg, comprising a bundle of fibres (F) and a composition (C). The invention also relates to the use of a composition (C) or of a semi-finished product according to the invention for the production of a hydrogen tank, in particular a type IV pressure tank, made of composite material, for the on-board storage of hydrogen gas.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition (C) comprenant (A) 70 à 95 parts en masse d'une résine époxyde de viscosité comprise entre 1 et 150 kPa.s à une température comprise entre 20°C et 25 °C, et (B) 5 à 30 parts en masse un durcisseur dispersé dans la résine, pour 100 parts en masse de résine présente dans la composition, le durcisseur étant un liquide ionique contenant un cation phosphonium. L'invention concerne également un semi-produit ou towpreg, comprenant un faisceau de fibres (F) et une composition (C). Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'une composition (C) ou d'un semi-produit selon l'invention, pour la fabrication d'un réservoir d'hydrogène, notamment un réservoir sous pression, de type IV, en matériau composite, pour le stockage embarqué de l'hydrogène gazeux.



WO 2023/088977 A1

Description

Titre de l'invention : COMPOSITION A CUISSON RAPIDE POUR LA FABRICATION DE SEMI-PRODUIT PERMETTANT LA FABRICATION DE RESERVOIRS COMPOSITES SOUS PRESSION DE TYPE IV POUR LE STOCKAGE EMBARQUE DE L'HYDROGENE GAZEUX.

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte au domaine de la fabrication des réservoirs sous pression de type IV, en matériau composite, pour le stockage de l'hydrogène gazeux, pour des applications à la fois fixes et mobiles, comme par exemple, les infrastructures de stockage de l'hydrogène, le transport de l'hydrogène en vue du ravitaillement, les véhicules ferroviaires à hydrogène, les bus, camions, les avions, les bateaux et autres véhicules à hydrogène, et les voitures à hydrogène.

Arrière-plan technique

[0002] Aujourd'hui, les systèmes de stockage embarqué de l'hydrogène gazeux dans des réservoirs sous pression pour les applications de transport existent mais seuls quelques fabricants commercialisent quelques milliers de réservoirs homologués par an. Avec l'émergence du marché lié à la mobilité à faible émission carbone, au stockage sous pression, il n'y a pas de chaîne d'approvisionnement (transformation des matières premières et des composants en un produit fini qui est livré au client final) prête pour la production de masse (millions d'unité par an) à un coût modéré. Par exemple, le stockage compact, fiable, sûr et économique de l'hydrogène gazeux sous 700 bar est un défi majeur pour la commercialisation généralisée des véhicules électriques à pile à combustible (Fuel Cell Electric Vehicle ou FCEV en anglais) et d'autres applications de piles à combustible. Alors que certains FCEV légers avec une autonomie de plus de 500 km font leur apparition depuis 2015, le stockage d'hydrogène à bord abordable reste toujours un obstacle majeur et la quantité de réservoirs fabriqués reste faible. Une grande partie des efforts des programmes de stockage de l'hydrogène se concentre sur le développement de technologies de stockage de l'hydrogène rentables avec une densité d'énergie améliorée (capacité gravimétrique voisine de 6%, c'est-à-dire que 6% de la masse du système de stockage est de l'hydrogène).

[0003] Les réservoirs d'hydrogène pour les applications automobiles, bus, camion, trains, avions, bateaux, sont déjà disponibles mais ils ne répondent pas encore à toutes les attentes des constructeurs dans la perspective d'une production de masse de systèmes fonctionnant à l'hydrogène. Cela est vrai en ce qui concerne la fabrication des ré-

servoirs H₂ mais aussi pour le déploiement et l'utilisation des moyens de transport à pile à combustible.

[0004] Même si le coût de fabrication des réservoirs sous pression de type IV en matériau composite pour le stockage embarqué de l'hydrogène gazeux ne représente qu'environ 10% à 30% du coût du système de stockage, la capacité de production de masse est un défi majeur pour les intégrateurs automobiles. L'étape de polymérisation (ou durcissement) de la matrice du matériau composite assurant la résistance à haute pression, est l'étape principale qui limite, aujourd'hui, la vitesse de fabrication du réservoir. La matrice du matériau composite des réservoirs composites sous pression est généralement une matrice époxyde.

[0005] Pour pouvoir produire plusieurs millions de véhicules par an, le temps de polymérisation (ou durcissement) des matrices des composites pour les réservoirs de type IV doit être considérablement réduit.

[0006] Aujourd'hui, avec des matrices époxydes, la durée du processus de polymérisation (ou durcissement) pour un réservoir sous pression de 700 bars est d'environ 12 à 16 heures, ce qui est trop long pour une production de masse telle que celle requise pour l'industrie automobile.

[0007] Il existe donc un réel besoin de rendre la fabrication des réservoirs sous pression de type IV en matériau composite pour le stockage embarqué de l'hydrogène gazeux efficace pour une production de masse et industriellement intéressante.

[0008] En particulier, il existe un réel besoin de réduire sensiblement la durée de l'étape de polymérisation (ou durcissement) de la matrice du matériau composite pour minimiser le temps de cycle de fabrication d'un réservoir.

[0009] Pour y parvenir, la présente invention propose une nouvelle composition pour le matériau composite qui tient compte des contraintes techniques et réglementaires liées aux réservoirs composites haute pression pour le stockage de l'hydrogène embarqué.

Résumé de l'invention

[0010] La présente invention concerne une composition (C) comprenant

[0011] (A) 70 à 95 parts en masse d'une résine époxyde de viscosité comprise entre 1 Pa.s et 150 kPa.s à une température comprise entre 20°C et 25°C, et

[0012] (B) 5 à 30 parts en masse un durcisseur dispersé dans la résine,

[0013] pour 100 parts en masse de résine présente dans la composition,

[0014] caractérisée en ce que le durcisseur est un liquide ionique contenant un cation phosphonium de formule $P(R_1R_2R_3R_4)^+$ dans laquelle R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, un radical aryle ayant 6 à 20 atomes de carbone, lesdits radicaux alkyle et aryle étant éventuellement substitués.

- [0015] Le réservoir haute pression de type IV, en matériau composite, est constitué d'une coque interne en matériau polymère, appelée vessie ou liner en anglais, le plus souvent thermoplastique, avec des connecteurs métalliques, appelés embases ou boss en anglais, à une ou aux deux extrémités. Les embases assurent la connexion du réservoir avec le système de stockage. Le liner assure l'étanchéité à l'hydrogène. Cet ensemble est recouvert d'un matériau composite structurant, assurant la structuration à la pression interne, habituellement comprenant une matrice thermodurcissable, le plus souvent une résine époxyde, et un renfort le plus souvent à base de fibres longues, par exemple, de carbone ou de verre.
- [0016] La présente invention vise donc à soutenir le développement de systèmes de stockage embarqués de l'hydrogène gazeux (CGH₂ compressed gaseous hydrogen en anglais, CPV Composite Pressure Vessel) dans des réservoirs sous pression qui sont améliorés, afin d'anticiper le futur déploiement massif des technologies précitées, notamment en se concentrant sur la composition du matériau composite du réservoir, et plus précisément sur la résine et sa réaction de polymérisation qui impacte fortement les cadences de fabrications sur des durées supérieures à 10 heures en général.
- [0017] La composition de l'invention est particulièrement avantageuse car elle a une polymérisation (ou durcissement) rapide en comparaison avec les compositions à base de matrices époxydes utilisées aujourd'hui, et ce notamment grâce à l'utilisation de liquides ioniques phosphorés comme durcisseur. En effet, la durée de polymérisation (ou durcissement) de la matrice époxyde dans une composition selon l'invention est inférieure à 12 heures, inférieure à 10 heures, en particulier inférieure à 8 heures, et plus particulièrement inférieure à 6 heures.
- [0018] Un autre objet de l'invention est un semi-produit appelé un produit semi-fini ou towpreg en anglais, caractérisé en ce qu'il comprend
- [0019] - un faisceau de fibres (F) choisi parmi les fibres de carbone, de verre, d'aramide, de carbure de silicium, des fibres organiques et
- [0020] - une composition (C) selon l'invention,
- [0021] ledit faisceau de fibres étant imprégné de ladite composition, et
- [0022] le taux volumique de (F) est compris entre 40 et 70% et celui de (C) est compris entre 30 et 60%.
- [0023] Le faisceau de fibres peut être sous forme de nappe ou agrégat de fibres en vrac non tissées, ou sous forme tissé.
- [0024] Le semi-produit ou towpreg peut être polymérisé après l'imprégnation des fibres (F) par la composition (C).
- [0025] Le semi-produit ou towpreg peut être, éventuellement, enroulé autour d'une bobine après l'imprégnation des fibres (F) par la composition (C) et la polymérisation (ou durcissement) de celle-ci.

- [0026] La composition (C) et le semi-produit ou tow preg selon l'invention peuvent être utilisés pour la fabrication des réservoirs sous pression de type IV, en matériau composite, pour le stockage embarqué de l'hydrogène gazeux, notamment pour des applications à la fois fixes et mobiles, comme par exemple, les infrastructures de stockage de l'hydrogène, le transport de l'hydrogène en vue du ravitaillement, les véhicules ferroviaires à hydrogène, les bus, camions, les avions, les bateaux et autres véhicules à hydrogène, et les voitures à hydrogène.
- [0027] L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition (C) ou d'un semi-produit, selon l'invention, pour la fabrication d'un réservoir d'hydrogène, notamment un réservoir sous pression, de type IV, en matériau composite, pour le stockage embarqué de l'hydrogène gazeux.
- [0028] Un autre objet de l'invention est une structure, en matériau composite, comprenant un semi-produit ou towpreg polymérisé.
- [0029] Plus particulièrement, la structure est un réservoir sous pression.
- [0030] De préférence, le réservoir est un réservoir sous pression, de type IV, pour le stockage embarqué de l'hydrogène gazeux.
- [0031] L'invention a aussi pour objet un procédé de fabrication d'un réservoir d'hydrogène, notamment un réservoir sous pression, de type IV, comprenant une étape de mise à forme voulue d'une composition selon l'invention non polymérisée, suivie d'une étape de polymérisation de cette composition mise à la forme voulue.
- [0032] Mais un autre procédé de fabrication, selon l'invention, d'un réservoir d'hydrogène, notamment un réservoir sous pression, de type IV, comprend une étape de mise à forme voulue d'une composition selon l'invention déjà polymérisée.
- [0033] Encore un autre procédé de fabrication, selon l'invention, d'un réservoir d'hydrogène, notamment un réservoir sous pression, de type IV, comprend une étape de mise à forme voulue du semi-produit selon l'invention, suivie d'une étape de polymérisation de ce semi-produit mis à la forme.

Description détaillée de l'invention

- [0034] La présente invention concerne une composition (C) caractérisé en ce qu'elle comprend
- [0035] (A) 70 à 95 parts en masse d'une résine époxyde de viscosité comprise entre 1 Pa.s et 150 kPa.s à une température comprise entre 20°C et 25°C, et
- [0036] (B) 5 à 30 parts en masse un durcisseur dispersé dans la résine,
- [0037] pour 100 parts en masse de résine présente dans la composition,
- [0038] caractérisée en ce que le durcisseur est un liquide ionique contenant un cation phosphonium de formule $P(R_1R_2R_3R_4)^+$ dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 à 18 atomes

de carbone, un radical aryle ayant 6 à 20 atomes de carbone, lesdits radicaux alkyle et aryle étant éventuellement substitués.

- [0039] On entend par « alkyle », au sens de la présente invention, un radical carboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé, éventuellement substitué, comprenant 1 à 18 atomes de carbone, par exemple, 1 à 14 atomes de carbone, par exemple 1 à 12 atomes de carbone, par exemple 1 à 6 atomes de carbone. A titre d'alkyle saturé, linéaire ou ramifié, on peut citer par exemple les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle (C_{11}), dodécyle (ou dodécyle (C_{12})), tridécyle (C_{13}), tétradécyle (C_{14}) et leurs isomères ramifiés. A titre d'alkyle cyclique, on peut citer les radicaux cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, bicyclo[2,1,1] hexyle, bicyclo[2,2,1] heptyle.
- [0040] Le terme « aryle » désigne un substituant aromatique mono- ou poly-cyclique comportant 6 à 20 atomes de carbone, par exemple, 6 à 10 atomes de carbone. À titre indicatif, on peut citer les groupes phényle, benzyle, naphthyle, phénanthrényle.
- [0041] Les radicaux alkyle et aryles peuvent être éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes hydroxyle (-OH), un ou plusieurs groupes alcoxy (-O-alkyle) ; un ou plusieurs groupes aryloxy (-O-aryle) ; un ou plusieurs atomes d'halogène choisis parmi les atomes de fluor, chlore, brome et iode ; avec alkyle, et aryle tels que définis dans le cadre de la présente invention.
- [0042] Dans un mode de réalisation, dans le cation phosphonium, R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent
- [0043] un atome d'hydrogène,
- [0044] un radical alkyle choisi parmi méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, et leurs isomères ramifiés,
- [0045] un radical aryle choisi parmi le phényle, le benzyle,
- [0046] lesdits radicaux alkyle et aryle étant éventuellement substitués.
- [0047] Le cation phosphonium peut être choisi parmi PH_4^+ , $P(CH_3)_4^+$, $P(Ph)_4^+$, $P(CH_3)(Ph)_3^+$, $P(CH_2OH)_4^+$.
- [0048] Le cation phosphonium peut être également parmi PH_4^+ , $P(CH_3)_4^+$, $P(Ph)_4^+$, $P(CH_3)(Ph)_3^+$, $P(CH_2OH)_4^+$, $P(C_6H_{13})_3(C_{14}H_{29})^+$.
- [0049] Plus particulièrement, le cation phosphonium est le trihexyl(tétradécyle)phosphonium ou $P(C_6H_{13})_3(C_{14}H_{29})^+$.
- [0050] Selon un mode de réalisation de l'invention, dans la composition, le liquide ionique contient un anion dicyanamide (C_2N_3).
- [0051] Dans ce mode de réalisation, la composition (C) comprend 10 à 30 parts en masse de liquide ionique, pour 100 parts en masse de résine époxyde présente dans la composition.

- [0052] Dans toutes les variantes et modes de réalisation de l'invention, la composition (C) peut être polymérisée sous l'action de la température en fonction de l'application souhaitée et les caractéristiques recherchées. L'homme du métier saura choisir et adapter ces conditions.
- [0053] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la composition comprend un liquide ionique qui contient un anion phosphinate de formule $(\text{PO}_2\text{R}_5\text{R}_6)^-$ dans laquelle R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, un radical aryle ayant 6 à 20 atomes de carbone, lesdits radicaux alkyle et aryle étant éventuellement substitués.
- [0054] Dans cet autre mode de réalisation, dans l'anion phosphinate, R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent
- [0055] un atome d'hydrogène,
- [0056] un radical alkyle choisi parmi méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, et leurs isomères ramifiés,
- [0057] un radical aryle choisi parmi le phényle, le benzyle,
- [0058] lesdits radicaux alkyle et aryle étant éventuellement substitués.
- [0059] L'anion phosphinate peut être choisi parmi $(\text{PO}_2\text{H}_2)^-$, $(\text{PO}_2(\text{CH}_3)_2)^-$, $(\text{PO}_2(\text{C}_7\text{H}_{30})_2)^-$, $(\text{PO}_2\text{Ph}_2)^-$.
- [0060] L'anion phosphinate peut être choisi également parmi $(\text{PO}_2\text{H}_2)^-$, $(\text{PO}_2(\text{CH}_3)_2)^-$, $(\text{PO}_2(\text{C}_7\text{H}_{30})_2)^-$, $(\text{PO}_2\text{Ph}_2)^-$, le bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinate ou $(\text{PO}_2(\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_3)_2)^-$.
- [0061] Dans cet autre mode de réalisation, lorsque le liquide ionique contient un anion phosphinate tel que décrit ci-dessus, la composition comprend 5 à 20 parts en masse de liquide ionique, pour 100 parts en masse de résine époxyde présente dans la composition.
- [0062] La résine époxyde (A) présente dans la composition peut être, par exemple, de type bisphénol, comme le bisphénol A, bisphénol B, bisphénol F, le bisphénol S, le ortho-, le méta-, le para-crésol novolac.
- [0063] La résine époxyde (A) présente une viscosité comprise entre 1 Pa.s et 150 kPa.s à une température comprise entre 20°C et 25°C. La résine époxyde (A) peut être, par exemple, une résine avec une viscosité de 16,9 kPa.s (+/- 20%) à 25°C et de 113,0 kPa.s à 20°C.
- [0064] La viscosité est mesurée à une température comprise entre 20°C et 25°C, utilisant un appareil Rhéomètre ARES, de la société TA® instruments Brookfield LV DV I+ de la société BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, INC. Le rhéomètre ARES utilise une géométrie plan/plan avec des disques aluminium de 25 mm (géométrie supérieure) et 40 mm (géométrie inférieure). La composition est déposée à chaud (60 °C) sur les géométries puis refroidie à une température comprise entre 20°C

et 25°C pour réaliser la mesure de viscosité. L'essai « DFS » Dynamic Frequency Sweep (strain controlled) 1-100 rad/s est réalisé avec une déformation d'environ 1 %. La mesure de viscosité est relevée pour une fréquence de 1 rad/s.

- [0065] La composition selon l'invention peut être préparée par un mélange des composants (A) et (B) comme indiqué dans les exemples. En particulier, le procédé consiste à mélanger une résine époxyde (A) et d'un liquide ionique (B) tels que définis ci-dessus, jusqu'à l'obtention d'une composition homogène, à une température qui évite l'amorçage de la polymérisation de (A).
- [0066] La composition peut être préparée dans un réacteur simple (en verre) muni d'une pale d'agitation et sous air. La température peut être contrôlée par une plaque chauffante et un bain d'huile silicone.
- [0067] Le mélange continu est un procédé de dosage en continu des ingrédients directement dans la zone de mélange et, par conséquent, la génération d'un flux continu de produit mélangé à la sortie du mélangeur. Ce principe garantit un contrôle parfait du point de rencontre des ingrédients et donc une qualité de répartition unique pour le produit mélangé. Le produit obtenu est donc sous forme d'un mélange homogène. Tout mélangeur en continu connu de l'homme du métier peut convenir pour la fabrication de la composition.
- [0068] Sans vouloir être lié par la théorie, les inventeurs ont constaté que l'utilisation de liquides ioniques comme durcisseurs dans une composition selon l'invention permet une réticulation *via* un mécanisme catalytique et non d'addition. En plus de temps de cuisson réduits, les liquides ioniques permettent de réduire la quantité d'agent de polymérisation (ou durcissement) nécessaire à la réticulation complète de la matrice époxyde (i.e. 20-50 parties pour 100 parts de résine ou phr, pour les systèmes amines standards). En effet, le liquide ionique, sous l'effet de la température, va permettre l'ouverture de cycle oxiranne par l'attaque nucléophile de l'anion sur le carbone α de cette fonction.
- [0069] Cette réaction dite d'activation, conduit à la formation d'alcoolate, fonction réactive vis-à-vis des autres motifs époxyde. Une deuxième étape dite de propagation consiste en l'homopolymérisation des motifs alcoolates formés sur les cycles oxirannes.
- [0070] Dans les conditions de températures adaptées, cette réaction se poursuit jusqu'à la réticulation complète de la matrice époxyde (conversion > 95 %).
- [0071] Un autre objet de l'invention est un semi-produit appelé également un produit semi-fini ou towpreg en anglais, caractérisé en ce qu'il comprend
- [0072] - un faisceau de fibres (F) choisi parmi les fibres de carbone, de verre, d'aramide, de carbure de silicium, des fibres organiques et
- [0073] - une composition (C) selon l'invention,
- [0074] ledit faisceau de fibres étant imprégné de ladite composition, et

- [0075] le taux volumique de (F) est compris entre 40 et 70% et celui de (C) est compris entre 30 et 60%.
- [0076] Les termes « semi-produit » et « produit semi-fini » et « towpreg » sont interchangeables et peuvent être utilisés indifféremment pour désigner un même produit.
- [0077] Par fibres organiques, on entend des fibres à base de carbone et d'hydrogène. Elles peuvent être naturelles (cellulose, soie, lin), dérivées de la cellulose (acétate de cellulose, etc.), synthétiques (polyester, polyéthylène etc.).
- [0078] Le faisceau de fibres peut être sous forme de nappe ou agrégat de fibres en vrac non tissées, ou sous forme tissé.
- [0079] Le faisceau de fibres de renforcement comprend, de préférence, 1000 à 70000 filaments ayant un diamètre de 3 à 100 μm .
- [0080] De préférence, les fibres (D) sont des fibres de carbone. A ce titre on peut citer les fibres de carbone TORAYCA T720 de la société Toray®.
- [0081] Le semi-produit appelé également un produit semi-fini ou towpreg en anglais, comme son nom l'indique, est un produit intermédiaire, destiné à être utilisé pour la fabrication de structures en matériau composite, comme par exemple des réservoirs sous pression de type IV en matériau composite, notamment après moulage au chaud.
- [0082] Le semi-produit ou towpreg peut être fabriqué par un procédé de production en continu comprenant les étapes de
- [0083] (i) chauffage d'une composition (C) comprenant la résine (A) et le liquide ionique (B) à une température comprise entre 40 et 60°C, et
- [0084] (ii) imprégnation en continue du faisceau de fibres (F) en mouvement par la composition (C).
- [0085] Ainsi, la production en continu est réalisée sans interruption, par un flux continu de composition et de fibres (F), et est concentrée en un seul lieu. Le produit final, ici le semi-produit ou towpreg, est déchargé sans interruption du procédé.
- [0086] L'imprégnation continue du faisceau de fibres (F) par la composition (C) a lieu à une température pouvant aller de 20°C à 80°C.
- [0087] La durée de cette imprégnation peut aller de quelques secondes à quelques minutes, par exemple, 10 secondes à 5 minutes.
- [0088] Après l'étape (ii), les fibres imprégnées sont refroidies à une température inférieure à 30°C.
- [0089] Dans l'étape (ii), l'imprégnation du faisceau de fibres (F) par la composition (C) sur peut se faire de plusieurs manières, par des méthodes bien connues de l'homme du métier, parmi lesquelles par pulvérisation, par immersion ou par transfert.
- [0090] Une fois fabriqué, le semi-produit ou le towpreg peut être stocké en tel quel. Le semi-produit peut également être enroulé, par exemple autour d'une bobine.
- [0091] Le semi-produit peut être utilisé pour l'enroulement filamentaire sur une vessie ou

liner en polymère, notamment une vessie ou liner en polyéthylène ou en polyamide.

- [0092] La vessie (ou liner) peut être celle d'un réservoir, par exemple d'un réservoir d'hydrogène, notamment un réservoir, sous pression, de type IV, en matériau composite, pour le stockage embarqué de l'hydrogène gazeux.
- [0093] L'invention concerne également l'utilisation d'une composition (C) selon l'invention, ou d'un semi-produit ou towpreg selon l'invention, pour la fabrication d'un réservoir d'hydrogène, notamment un réservoir, sous pression, de type IV, en matériau composite, pour le stockage embarqué de l'hydrogène gazeux, notamment pour des applications à la fois fixes et mobiles, comme par exemple, les infrastructures de stockage de l'hydrogène, le transport de l'hydrogène en vue du ravitaillement, les véhicules ferroviaires à hydrogène, les bus, camions, les avions, les bateaux et autres véhicules à hydrogène, et les voitures à hydrogène.
- [0094] L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un réservoir d'hydrogène, notamment un réservoir sous pression, de type IV, comprenant une étape de mise à forme voulue d'une composition (C) selon l'invention.
- [0095] Dans un premier mode de réalisation de ce procédé, la composition (C) est introduite non polymérisée dans un moule ayant la taille et la forme voulue du réservoir d'hydrogène à obtenir puis est polymérisée.
- [0096] Dans un second mode de réalisation de ce procédé, la composition (C) déjà polymérisée est mise la taille et la forme voulue du réservoir d'hydrogène, par exemple par usinage.
- [0097] Un autre objet de l'invention est une structure, en matériau composite, comprenant un semi-produit ou towpreg polymérisé.
- [0098] La polymérisation peut se faire par les méthodes de polymérisation connues de l'homme du métier, par exemple sous action de la température.
- [0099] Plus particulièrement, la structure est un réservoir sous pression.
- [0100] De préférence, le réservoir est un réservoir sous pression, de type IV, pour le stockage embarqué de l'hydrogène gazeux.
- [0101] Selon un mode de réalisation, le towpreg polymérisé est enroulé sur une vessie ou liner en polymère, notamment une vessie ou liner en polyéthylène.
- [0102] Selon un autre mode de réalisation, le towpreg polymérisé est enroulé sur une vessie ou liner en polymère, notamment une vessie ou liner en polyamide.
- [0103] De préférence, le réservoir est un réservoir sous pression, de type IV, pour le stockage embarqué de l'hydrogène gazeux.
- [0104] Ainsi, l'invention concerne également un procédé de fabrication d'un réservoir d'hydrogène, notamment un réservoir sous pression, de type IV, comprenant une étape de mise à forme voulue du semi-produit selon l'invention, suivie d'une étape de polymérisation du semi-produit selon la revendication 9 mis à la forme.

- [0105] La composition (C) selon l'invention a une cuisson rapide (seulement quelques heures) durant la fabrication des réservoirs en composite sous pression de type IV pour le stockage embarqué de l'hydrogène gazeux. La cuisson rapide de la composition est essentiellement due à l'utilisation du liquide ionique comme durcisseur.
- [0106] La composition de l'invention comprend une résine époxyde (A) car ce type de polymère thermodurcissable est le plus communément utilisé pour la fabrication des réservoirs sous pression pour le stockage embarqué de l'hydrogène.
- [0107] Elle est adaptée pour présenter les caractéristiques requises pour permettre la fabrication d'un semi-produit appelé tow-preg en anglais par la voie thermofusible ou hot-melt en anglais, par imprégnation des faisceaux/nappes de fibres de carbone, par exemple. Ce semi-produit ou tow-preg, qui peut être sous forme de bobine, est ensuite utilisé pour fabriquer les réservoirs. Une fois déposée autour de la vessie ou liner, le plus souvent par enroulement filamentaire, la matrice époxyde est ensuite polymérisée le plus souvent dans une étuve ou un four tunnel. Les réservoirs ainsi obtenus peuvent être homologués suivant les critères des réglementations actuellement en vigueur (406 2010, R134).

EXEMPLES

- [0108] **Protocole de préparation d'une composition selon l'invention**
- [0109] La résine SR 1228, commercialisée par l'entreprise Sicomin, et de type thermofusible (ou hot-melt en anglais) dispose d'une viscosité de 113 kPa.s à 20°C. La résine Sicomin SR 1228 est semi-solide et non-cristalline à température ambiante (20°C - 25°C). Par conséquent, il est nécessaire de la chauffer pour l'utiliser à environ 50°C.
- [0110] La résine est introduite dans un réacteur thermostaté puis le liquide ionique Cyphos® LI 105 (trihexyl(tétradécyl)phosphonium dicyanamide), commercialisé par l'entreprise Strem Chemicals est ajouté à hauteur de 15 parties pondérales ou pp ou phr en anglais (15 parties Cyphos® LI 105 pour 100 parties de résine SR 1228). Le mélange est agité pendant environ 30 minutes à 60°C.
- [0111] Une fois homogénéisée, une composition selon l'invention est obtenue et peut être utilisée pour l'imprégnation des fibres de renfort. Lors de cette étape, la composition est pulvérisée en continu sur une mèche de fibre de carbone TORAYCA T720 de la société Toray® à une température comprise entre 60 et 80°C maximum.
- [0112] La mèche imprégnée de la composition (résine + liquide ionique) peut alors être enroulée sous forme d'un semi-produit ou tow-preg et laissée à refroidir en l'état. Le stockage doit s'effectuer dans une zone propre et sèche, à l'abri de la lumière, jusqu'à une température de 20°C. Dans ces conditions, et selon le liquide ionique employé, l'invention permet de garantir une durée d'utilisation du semi-produit ou tow-preg d'au moins deux semaines et jusqu'à plus de quatre semaines.

Cycle de cuisson

- [0113] Les cycles de cuissons proposés pour la polymérisation d'une composition telle que préparée ci-dessus sont de 5h avec une étape de polymérisation durant 0,5h à 100°C, puis 1,5h à 120°C, puis 2h à 130°C.
- [0114] En résumé, les compositions selon l'invention peuvent être utilisées pour la préparation de tow-preg utilisable sous 2 à 4 semaines pour des applications d'enroulement filamenteuse pour des réservoirs hydrogène de type IV. Ces compositions répondent à la problématique des temps de cuisson en proposant des temps de polymérisation sur composite épais (> 30 mm) inférieur à 5h. De plus, ces compositions sont utilisables aussi bien avec des liners PE (polyéthylène) que PA (polyamide), les deux principaux matériaux polymères employés pour la fabrication de réservoirs hydrogène. Enfin, ces compositions permettent de remplacer les durcisseurs amines, répréhensibles en termes de santé.

Revendications

- [Revendication 1] Composition (C) comprenant
(A) 70 à 95 parts en masse d'une résine époxyde de viscosité comprise entre 1 Pa.s et 150 kPa.s à une température comprise entre 20°C et 25°C, et
(B) 5 à 30 parts en masse un durcisseur dispersé dans la résine, pour 100 parts en masse de résine présente dans la composition, caractérisée en ce que le durcisseur est un liquide ionique contenant un cation phosphonium de formule $P(R_1R_2R_3R_4)^+$ dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, un radical aryle ayant 6 à 20 atomes de carbone, lesdits radicaux alkyle et aryle étant éventuellement substitués.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, caractérisé en ce que le cation phosphonium est choisi parmi PH_4^+ , $P(CH_3)_4^+$, $P(Ph)_4^+$, $P(CH_3)(Ph)_3^+$, $P(CH_2OH)_4^+$, $P(C_6H_{13})_3(C_{14}H_{29})^+$.
- [Revendication 3] Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le liquide ionique contient un anion dicyanamide $(C_2N_3)^-$.
- [Revendication 4] Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'elle comprend 10 à 30 parts en masse de liquide ionique, pour 100 parts en masse de résine époxyde présente dans la composition.
- [Revendication 5] Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le liquide ionique contient un anion phosphinate de formule $(PO_2R_5R_6)^-$ dans laquelle R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, un radical aryle ayant 6 à 20 atomes de carbone, lesdits radicaux alkyle et aryle étant éventuellement substitués.
- [Revendication 6] Composition selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'anion phosphinate est choisi parmi $(PO_2H_2)^-$, $(PO_2(CH_3)_2)^-$, $(PO_2(C_7H_{30})_2)^-$, $(PO_2Ph_2)^-$, $(PO_2(CH_2-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_3)_2)^-$.
- [Revendication 7] Composition selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce qu'elle comprend 5 à 20 parts en masse de liquide ionique, pour 100 parts en masse de résine époxyde présente dans la composition.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la résine époxyde (A) présente une viscosité de 16,9 kPa.s (+/- 20%) à 25°C et de 113,0 kPa.s à 20°C.
- [Revendication 9] Semi-produit, caractérisé en ce qu'il comprend

- un faisceau de fibres (F) choisi parmi les fibres de carbone, de verre, d'aramide, de carbure de silicium, des fibres organiques et
- une composition (C) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ledit faisceau de fibres étant imprégné de ladite composition, et le taux volumique de (F) est compris entre 40 et 70% et celui de (C) est compris entre 30 et 60%.

- [Revendication 10] Utilisation d'une composition (C) selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ou d'un semi-produit selon la revendication 9, pour la fabrication d'un réservoir d'hydrogène, notamment un réservoir sous pression, de type IV, en matériau composite, pour le stockage embarqué de l'hydrogène gazeux.
- [Revendication 11] Structure, en matériau composite, comprenant un semi-produit ou towpreg selon la revendication 9 polymérisé.
- [Revendication 12] Structure selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'elle est un réservoir sous pression, de type IV, pour le stockage embarqué de l'hydrogène gazeux.
- [Revendication 13] Procédé de fabrication d'un réservoir d'hydrogène, notamment un réservoir sous pression, de type IV, comprenant une étape de mise à forme voulue d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 non polymérisée, suivie d'une étape de polymérisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 mise à la forme voulue.
- [Revendication 14] Procédé de fabrication d'un réservoir d'hydrogène, notamment un réservoir sous pression, de type IV, comprenant une étape de mise à forme voulue d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 polymérisée.
- [Revendication 15] Procédé de fabrication d'un réservoir d'hydrogène, notamment un réservoir sous pression, de type IV, comprenant une étape de mise à forme voulue du semi-produit selon la revendication 9 suivie d'une étape de polymérisation du semi-produit selon la revendication 9 mis à la forme.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/082161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08G 59/40*(2006.01)i; *C08K 5/50*(2006.01)i; *F17C 1/16*(2006.01)i

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)

C08G; C08K; F17C

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 11034833 B2 (UNIV CLAUDE BERNARD LYON [FR] ET AL.) 15 June 2021 (2021-06-15)	1-9,11
A	tables 1, 6 page 14, lines 10-25 page 9 page 13	10,12-15
A	US 2021230384 A1 (TSUZUKI MASAHIRO [JP] ET AL) 29 July 2021 (2021-07-29) claims 1-11 table 1	10,12-15
A	WO 2021153584 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 05 August 2021 (2021-08-05) claims 1-9 page 14, paragraph 47 paragraph [0075]	10,12-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family 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 application or patent 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

21 February 2023

Date of mailing of the international search report

28 February 2023

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Mensah, Laure

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/082161

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
US	11034833	B2	15 June 2021	EP	3464448 A1	10 April 2019
				FR	3051797 A1	01 December 2017
				FR	3051798 A1	01 December 2017
				US	2019169423 A1	06 June 2019
				WO	2017202771 A1	30 November 2017
US	2021230384	A1	29 July 2021	CN	112189031 A	05 January 2021
				EP	3786218 A1	03 March 2021
				JP	WO2019225442 A1	22 April 2021
				KR	20210013039 A	03 February 2021
				US	2021230384 A1	29 July 2021
				WO	2019225442 A1	28 November 2019
WO	2021153584	A1	05 August 2021	CN	114945631 A	26 August 2022
				EP	4071214 A1	12 October 2022
				JP	WO2021153584 A1	05 August 2021
				US	2023030598 A1	02 February 2023
				WO	2021153584 A1	05 August 2021

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2022/082161

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G59/40 C08K5/50 F17C1/16 ADD.		
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) C08G C08K F17C		
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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 11 034 833 B2 (UNIV CLAUDE BERNARD LYON [FR] ET AL.) 15 juin 2021 (2021-06-15)	1-9, 11
A	tableaux 1, 6 page 14, lignes 10-25 page 9 page 13	10, 12-15
A	----- US 2021/230384 A1 (TSUZUKI MASAHIRO [JP] ET AL) 29 juillet 2021 (2021-07-29) revendications 1-11 tableau 1	10, 12-15
A	----- WO 2021/153584 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 5 août 2021 (2021-08-05) revendications 1-9 page 14, alinéa 47 alinéa [0075] -----	10, 12-15
☐ 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 21 février 2023		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 28/02/2023
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, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Mensah, Laure

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2022/082161

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 11034833	B2	15-06-2021	EP	3464448 A1		10-04-2019
			FR	3051797 A1		01-12-2017
			FR	3051798 A1		01-12-2017
			US	2019169423 A1		06-06-2019
			WO	2017202771 A1		30-11-2017

US 2021230384	A1	29-07-2021	CN	112189031 A		05-01-2021
			EP	3786218 A1		03-03-2021
			JP	WO2019225442 A1		22-04-2021
			KR	20210013039 A		03-02-2021
			US	2021230384 A1		29-07-2021
WO	2019225442 A1		28-11-2019			

WO 2021153584	A1	05-08-2021	CN	114945631 A		26-08-2022
			EP	4071214 A1		12-10-2022
			JP	WO2021153584 A1		05-08-2021
			US	2023030598 A1		02-02-2023
			WO	2021153584 A1		05-08-2021
