(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-541387
(P2024-541387A)
(43)公表日　令和6年11月8日(2024.11.8)

| (51)国際特許分類 | | | FI | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *C08L* | *63/00* | *(2006.01)* | C08L | 63/00 | Z | 3E172 |
| *C08K* | *5/49* | *(2006.01)* | C08K | 5/49 | | 4F072 |
| *C08K* | *7/02* | *(2006.01)* | C08K | 7/02 | | 4J002 |
| *C08J* | *5/24* | *(2006.01)* | C08J | 5/24 | CFC | |
| *F17C* | *1/06* | *(2006.01)* | F17C | 1/06 | | |

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全16頁）

(21)出願番号　特願2024-529166(P2024-529166)
(86)(22)出願日　令和4年11月16日(2022.11.16)
(85)翻訳文提出日　令和6年7月4日(2024.7.4)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/082161
(87)国際公開番号　WO2023/088977
(87)国際公開日　令和5年5月25日(2023.5.25)
(31)優先権主張番号　2112167
(32)優先日　令和3年11月17日(2021.11.17)
(33)優先権主張国・地域又は機関
フランス(FR)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　506423291
コミサリア ア レネルジィ アトミーク エ オ ゼネ ルジイ アルテアナティーフ
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
フランス国 エフ－７５０１５ パリ バティメン ”ル ポナーン デ” リュ ルブラン ２５
(71)出願人　513023066
アンスティトゥー ナショナル デ サイエンシーズ アプリーク ドゥ リヨン
フランス国 Ｆ－６９６２１ ヴィルールバンヌ セデックス（６９２６６），ア
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　水素ガスの車載貯蔵用の複合ＩＶ型圧力タンクの製造を可能にする半製品の製造のための速硬性組成物

(57)【要約】
本発明は、（Ａ）２０℃～２５℃の温度で１ｋＰａ・ｓ～１５０ｋＰａ・ｓの粘度を有する７０重量部～９５重量部のエポキシド樹脂と、（Ｂ）組成物中に存在する樹脂１００重量部当たり５重量部～３０重量部の樹脂中に分散した硬化剤であって、ホスホニウムカチオンを含有するイオン液体である、硬化剤とを含む組成物（Ｃ）に関する。本発明は、繊維の束（Ｆ）及び組成物（Ｃ）を含む半製品又はトウプレグにも関する。本発明は、水素ガスの車載貯蔵用の複合材料から作製される水素タンク、特にＩＶ型圧力タンクの製造への本発明による組成物（Ｃ）又は半製品の使用にも関する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
組成物（Ｃ）であって、
（Ａ）２０℃～２５℃の温度で１Ｐａ・ｓ～１５０ｋＰａ・ｓの粘度を有する７０質量部～９５質量部のエポキシ樹脂と、
（Ｂ）前記組成物中に存在する樹脂１００質量部当たり５質量部～３０質量部の前記樹脂中に分散した硬化剤であって、該硬化剤が、式Ｐ（$R_1R_2R_3R_4$）$^+$（式中、$R_1$、$R_2$、$R_3$及び$R_4$は、同一であるか又は異なり、水素原子、１個～１８個の炭素原子を有するアルキルラジカル、６個～２０個の炭素原子を有するアリールラジカルを表し、前記アルキルラジカル及びアリールラジカルは、任意に置換される）のホスホニウムカチオンを含有するイオン液体であることを特徴とする、硬化剤と、
を含む、組成物。
【請求項２】
前記ホスホニウムカチオンが$PH_4^+$、$P(CH_3)_4^+$、$P(Ph)_4^+$、$P(CH_3)(Ph)_3^+$、$P(CH_2OH)_4^+$、$P(C_6H_{13})_3(C_{14}H_{29})^+$の中から選択されることを特徴とする、請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
前記イオン液体がジシアンアミドアニオン$(C_2N_3)^-$を含有することを特徴とする、請求項１又は２に記載の組成物。
【請求項４】
前記組成物中に存在するエポキシ樹脂１００質量部当たり１０質量部～３０質量部のイオン液体を含むことを特徴とする、請求項３に記載の組成物。
【請求項５】
前記イオン液体が式（$PO_2R_5R_6$）（式中、$R_5$及び$R_6$は、同一であるか又は異なり、水素原子、１個～１８個の炭素原子を有するアルキルラジカル、６個～２０個の炭素原子を有するアリールラジカルを表し、前記アルキルラジカル及びアリールラジカルは、任意に置換される）のホスフィネートアニオンを含有することを特徴とする、請求項１又は２に記載の組成物。
【請求項６】
前記ホスフィネートアニオンが$(PO_2H_2)^-$、$(PO_2(CH_3)_2)^-$、$(PO_2(C_7H_{30})_2)^-$、$(PO_2Ph_2)^-$、$(PO_2(CH_2-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_3)_2)^-$の中から選択されることを特徴とする、請求項５に記載の組成物。
【請求項７】
前記組成物中に存在するエポキシ樹脂１００質量部当たり５質量部～２０質量部のイオン液体を含むことを特徴とする、請求項５又は６に記載の組成物。
【請求項８】
前記エポキシ樹脂（Ａ）が、２５℃で１６．９ｋＰａ・ｓ（±２０％）及び２０℃で１１３．０ｋＰａ・ｓの粘度を有することを特徴とする、請求項１～７のいずれか一項に記載の組成物。
【請求項９】
炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、有機繊維の中から選択される繊維束（Ｆ）と、
請求項１～８のいずれか一項に記載の組成物（Ｃ）と、
を含み、前記繊維束に前記組成物が含浸しており、
（Ｆ）の体積含有率が４０％～７０％であり、（Ｃ）の体積含有率が３０％～６０％であることを特徴とする半製品。
【請求項１０】
ガス状水素の車載貯蔵用の複合材料から作製される水素容器、特にＩＶ型圧力容器の製造への請求項１～８のいずれか一項に記載の組成物（Ｃ）又は請求項９に記載の半製品の

使用。
【請求項１１】
請求項９に記載の重合半製品又はトウプレグを含む複合材料から作製される構造体。
【請求項１２】
ガス状水素の車載貯蔵用のＩＶ型圧力容器であることを特徴とする、請求項１１に記載の構造体。
【請求項１３】
重合していない請求項１～８のいずれか一項に記載の組成物の所望の形状を達成する工程と、続いて、所望の形状にした請求項１～８のいずれか一項に記載の組成物を重合する工程とを含む、水素容器、特にＩＶ型圧力容器を製造する方法。
【請求項１４】
重合した請求項１～８のいずれか一項に記載の組成物の所望の形状を達成する工程を含む、水素容器、特にＩＶ型圧力容器を製造する方法。
【請求項１５】
請求項９に記載の半製品の所望の形状を達成する工程と、続いて、成形した請求項９に記載の半製品を重合する工程とを含む、水素容器、特にＩＶ型圧力容器を製造する方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、固定用途及び可動用途の両方、例えば水素貯蔵インフラストラクチャー、燃料補給用水素の輸送、水素鉄道車両、バス、トラック、飛行機、ボート及び他の水素車両、並びに水素自動車についてのガス状水素の貯蔵用の複合材料から作製されるＩＶ型圧力容器の製造の分野に関する。
【背景技術】
【０００２】
現在、輸送用途の圧力容器にガス状水素を貯蔵するための車載システムは存在するが、年間数千個の承認済み容器を販売している製造業者は数社しかない。低炭素モビリティと圧力貯蔵とに関連する市場の出現に伴い、合理的なコストでの大量生産（年間数百万ユニット）に適したサプライチェーン（最終顧客に納入される完成品への原材料及び部品の変換）は存在しない。例えば、７００ｂａｒ未満の水素ガスのコンパクト、高信頼、安全かつ経済的な貯蔵は、燃料電池電気自動車（ＦＣＥＶ）及び他の燃料電池用途の広範な商用化にとって大きな課題である。２０１５年以降、５００ｋｍを超える範囲の軽量ＦＥＣＶが幾つか登場しているが、低コストでの車載水素貯蔵は、依然として大きな障害であり、容器の製造量も少ないままである。水素貯蔵プログラムにおける試みの殆どは、改善されたエネルギー密度（重量容量が６％に近い、すなわち貯蔵システムの質量の６％が水素である）のコスト効率の良い水素貯蔵技術の開発に焦点を当てている。
【０００３】
自動車、バス、トラック、列車、飛行機及びボート用の水素容器は、既に存在するが、水素駆動システムの大量生産という点で製造業者の期待の全てを満たすには至っていない。これは、$H_2$容器の製造に関してだけでなく、燃料電池輸送手段の配備及び使用に関しても当てはまる。
【０００４】
ガス状水素の車載貯蔵用の複合材料から作製されるＩＶ型圧力容器の製造コストは、貯蔵システムのコストのおよそ１０％～３０％に過ぎないにも関わらず、大量生産能力は、自動車インテグレーターにとって大きな課題である。高圧への耐性を確保する複合材料マトリックスの重合（又は硬化）段階が現在、容器を製造し得る速度を制限している主な段階である。複合圧力容器の複合材料マトリックスは、一般にエポキシマトリックスである。
【０００５】
年間数百万台の車両を生産するためには、ＩＶ型容器の複合マトリックスの重合（又は

硬化）時間を大幅に短縮する必要がある。
【０００６】
現在、エポキシマトリックスでは、７００ｂａｒ圧力容器の重合（又は硬化）プロセスの時間は、およそ１２時間～１６時間であり、自動車産業に必要とされるような大量生産には長すぎる。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
したがって、ガス状水素の車載貯蔵用の複合材料から作製されるＩＶ型圧力容器の製造を大量生産に効率的で、工業的に適切なものにすることが真に必要とされている。
【０００８】
特に、容器を製造するためのサイクル時間を最小限にするために、複合材料マトリックスの重合（又は硬化）工程の時間を大幅に短縮することが真に必要とされている。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
これを達成するために、本発明は、車載水素貯蔵用の高圧複合容器に関連する技術及び規制上の制限を考慮した複合材料用の新規の組成物を提案する。
【００１０】
本発明は、組成物（Ｃ）であって、
（Ａ）２０℃～２５℃の温度で１Ｐａ・ｓ～１５０ｋＰａ・ｓの粘度を有する７０質量部～９５質量部のエポキシ樹脂と、
（Ｂ）組成物中に存在する樹脂１００質量部当たり５質量部～３０質量部の樹脂中に分散した硬化剤と、
を含み、硬化剤が、式Ｐ（$R_1R_2R_3R_4$）$^+$（式中、$R_1$、$R_2$、$R_3$及び$R_4$は、同一であるか又は異なり、水素原子、１個～１８個の炭素原子を有するアルキルラジカル、６個～２０個の炭素原子を有するアリールラジカルを表し、上記アルキルラジカル及びアリールラジカルは、任意に置換される）のホスホニウムカチオンを含有するイオン液体であることを特徴とする、組成物に関する。
【００１１】
複合材料から作製されるＩＶ型高圧容器は、ブラダー又はライナーと呼ばれ、一般に熱可塑性のポリマー材料の内部層を備え、一方又は両方の端にボスと呼ばれる金属コネクターを備える。ボスは、容器と貯蔵システムとの接続をもたらす。ライナーは、水素の気密性をもたらす。このアセンブリは、通常は熱硬化性マトリックス、一般にエポキシ樹脂と、一般に長繊維、例えば炭素繊維又はガラス繊維をベースとする補強材とを含む、内圧下での構造化を確実にする構造化複合材料で覆われる。
【００１２】
したがって、本発明は、上述の技術の将来の大量展開を予想するために、特に容器の複合材料の組成、より正確には、一般に１０時間を超える時間にわたる製造速度に大きく影響を及ぼす樹脂及びその重合反応に焦点を当てることにより、強化された圧力容器におけるガス状水素の車載貯蔵システム（$CGH_2$圧縮ガス状水素、ＣＰＶ複合圧力容器）の開発を支持することを目的とする。
【００１３】
本発明の組成物は、現在使用されているエポキシマトリックスをベースとした組成物と比較して重合（又は硬化）が迅速であるため特に有利であり、これは特に硬化剤等のリンイオン液体の使用によるものである。実際に、本発明による組成物におけるエポキシマトリックスの重合（又は硬化）の時間は、１２時間未満、１０時間未満、特に８時間未満、より詳細には６時間未満である。
【００１４】
本発明の別の目的は、
炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、有機繊維の中から選択される

繊維束（Ｆ）と、
本発明による組成物（Ｃ）と、
を含み、上記繊維束に上記組成物が含浸しており、
（Ｆ）の体積含有率が４０％～７０％であり、（Ｃ）の体積含有率が３０％～６０％であることを特徴とする、トウプレグ（towpreg）と呼ばれる半製品である。
【００１５】
繊維束は、不織のばら繊維（loose fibres）のシート若しくは凝集体の形態、又は織られた形態であり得る。
【００１６】
半製品又はトウプレグは、繊維（Ｆ）に組成物（Ｃ）を含浸させた後に重合することができる。
【００１７】
半製品又はトウプレグは、繊維（Ｆ）に組成物（Ｃ）を含浸させた後、またその重合（又は硬化）後に任意にスプールに巻き取ることができる。
【００１８】
本発明による組成物（Ｃ）及び半製品又はトウプレグは、特に固定用途及び可動用途の両方、例えば水素貯蔵インフラストラクチャー、燃料補給用水素の輸送、水素鉄道車両、バス、トラック、飛行機、ボート及び他の水素車両、並びに水素自動車についてのガス状水素の車載貯蔵用の複合材料から作製されるＩＶ型圧力容器の製造に使用することができる。
【００１９】
本発明の別の目的は、ガス状水素の車載貯蔵用の複合材料から作製される水素容器、特にＩＶ型圧力容器の製造への本発明による組成物（Ｃ）又は半製品の使用である。
【００２０】
本発明の別の目的は、重合半製品又はトウプレグを含む複合材料から作製される構造体である。
【００２１】
より詳細には、構造体は圧力容器である。
【００２２】
容器は、ガス状水素の車載貯蔵用のＩＶ型圧力容器であるのが好ましい。
【００２３】
本発明は、重合していない本発明による組成物の所望の形状を達成する工程と、続いて、所望の形状にしたこの組成物を重合する工程とを含む、水素容器、特にＩＶ型圧力容器を製造する方法にも関する。
【００２４】
しかし、本発明による水素容器、特にＩＶ型圧力容器を製造する別の方法は、既に重合した本発明による組成物の所望の形状を達成する工程を含む。
【００２５】
本発明による水素容器、特にＩＶ型圧力容器を製造する更に別の方法は、本発明による半製品の所望の形状を達成する工程と、続いて、成形したこの半製品を重合する工程とを含む。
【発明を実施するための形態】
【００２６】
本発明は、組成物（Ｃ）に関し、組成物（Ｃ）が、
（Ａ）２０℃～２５℃の温度で１Ｐａ・ｓ～１５０ｋＰａ・ｓの粘度を有する７０質量部～９５質量部のエポキシ樹脂と、
（Ｂ）組成物中に存在する樹脂１００質量部当たり５質量部～３０質量部の樹脂中に分散した硬化剤と、
を含むことを特徴とし、
硬化剤が、式Ｐ（$R_1R_2R_3R_4$）$^+$（式中、$R_1$、$R_2$、$R_3$及び$R_4$は、同一である

か又は異なり、水素原子、１個～１８個の炭素原子を有するアルキルラジカル、６個～２０個の炭素原子を有するアリールラジカルを表し、上記アルキルラジカル及びアリールラジカルは、任意に置換される）のホスホニウムカチオンを含有するイオン液体であることを特徴とする。

【００２７】

「アルキル」という用語は、本発明によれば、１個～１８個の炭素原子、例えば１個～１４個の炭素原子、例えば１個～１２個の炭素原子、例えば１個～６個の炭素原子を含む直鎖、分岐又は環状の飽和した、任意に置換された炭素ラジカルを意味する。飽和した直鎖又は分岐アルキルの例としては、ラジカルであるメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル（$C_{11}$、ドデカニル（又はドデシル（$C_{12}$））、トリデシル（$C_{13}$）、テトラデシル（$C_{14}$）及びそれらの分岐異性体が挙げられる。環状アルキルの例としては、ラジカルであるシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、ビシクロ［２，１，１］ヘキシル、ビシクロ［２，２，１］ヘプチルが挙げられる。

【００２８】

「アリール」という用語は、６個～２０個の炭素原子、例えば６個～１０個の炭素原子を含む単環式又は多環式芳香族置換基を示す。指標として、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基及びフェナントレニル基が例として挙げられる。

【００２９】

アルキルラジカル及びアリールラジカルは、１つ以上のヒドロキシ基（－ＯＨ）、１つ以上のアルコキシ基（－Ｏ－アルキル）、１つ以上のアリールオキシ基（－Ｏ－アリール）、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子の中から選択される１つ以上のハロゲン原子で任意に置換されていてもよく、アルキル及びアリールは、本発明の文脈において定義される。

【００３０】

一実施形態においては、ホスホニウムカチオンにおいて、$R_1$、$R_2$、$R_3$及び$R_4$は、同一であるか又は異なり、
水素原子、
メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル及びそれらの分岐異性体の中から選択されるアルキルラジカル、
フェニル、ベンジルの中から選択されるアリールラジカルを表し、
上記アルキルラジカル及びアリールラジカルは、任意に置換される。

【００３１】

ホスホニウムカチオンは、$PH_4^+$、$P(CH_3)_4^+$、$P(Ph)_4^+$、$P(CH_3)(Ph)_3^+$、$P(CH_2OH)_4^+$の中から選択することができる。

【００３２】

ホスホニウムカチオンはまた、$PH_4^+$、$P(CH_3)_4^+$、$P(Ph)_4^+$、$P(CH_3)(Ph)_3^+$、$P(CH_2OH)_4^+$、$P(C_6H_{13})_3(C_{14}H_{29})^+$の中から選択することができる。

【００３３】

より詳細には、ホスホニウムカチオンは、トリヘキシル（テトラデシル）ホスホニウム又は$P(C_6H_{13})_3(C_{14}H_{29})^+$である。

【００３４】

本発明の一実施形態によると、組成物において、イオン液体はジシアンアミドアニオン（$C_2N_3$）を含有する。

【００３５】

この実施形態において、組成物（Ｃ）は、組成物中に存在するエポキシ樹脂１００質量部当たり１０質量部～３０質量部のイオン液体を含む。

【００３６】

本発明の全ての変形例及び実施形態において、組成物（Ｃ）は、所望の用途及び所望の特性に応じた温度の影響で重合され得る。これらの条件を選択及び調整する方法は、当業者に既知である。

【００３７】

本発明の別の実施形態によると、組成物は、式（$PO_2R_5R_6$）（式中、$R_5$及び$R_6$は、同一であるか又は異なり、水素原子、１個～１８個の炭素原子を有するアルキルラジカル、６個～２０個の炭素原子を有するアリールラジカルを表し、上記アルキルラジカル及びアリールラジカルは、任意に置換される）のホスフィネートアニオンを含有するイオン液体を含む。

【００３８】

この他の実施形態においては、ホスフィネートアニオンにおいて、$R_5$及び$R_6$は、同一であるか又は異なり、

水素原子、

メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル及びそれらの分岐異性体の中から選択されるアルキルラジカル、

フェニル、ベンジルの中から選択されるアリールラジカルを表し、

上記アルキルラジカル及びアリールラジカルは、任意に置換される。

【００３９】

ホスフィネートアニオンは、$(PO_2H_2)^-$、$(PO_2(CH_3)_2)^-$、$(PO_2(C_7H_{30})_2)^-$、$(PO_2Ph_2)^-$の中から選択することができる。

【００４０】

ホスフィネートアニオンはまた、$(PO_2H_2)^-$、$(PO_2(CH_3)_2)^-$、$(PO_2(C_7H_{30})_2)^-$、$(PO_2Ph_2)^-$、ビス（２，４，４－トリメチルペンチル）ホスフィネート又は$(PO_2(CH_2-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_3)_2)^-$の中から選択することができる。

【００４１】

この他の実施形態において、イオン液体が上記のようなホスフィネートアニオンを含有する場合、組成物は、組成物中に存在するエポキシ樹脂１００質量部当たり５質量部～２０質量部のイオン液体を含む。

【００４２】

組成物中に存在するエポキシ樹脂（Ａ）は、例えばビスフェノール型のもの、例えばビスフェノールＡ、ビスフェノールＢ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、オルトクレゾールノボラック、メタクレゾールノボラック、パラクレゾールノボラックであり得る。

【００４３】

エポキシ樹脂（Ａ）は、２０℃～２５℃の温度で１Ｐａ・ｓ～１５０ｋＰａ・ｓの粘度を有する。エポキシ樹脂（Ａ）は、例えば２５℃で１６．９ｋＰａ・ｓ（±２０％）及び２０℃で１１３．０ｋＰａ・ｓの粘度を有する樹脂であり得る。

【００４４】

粘度は、TA（商標） instruments社のＡＲＥＳレオメーター装置、BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, INC社のＢｒｏｏｋｆｉｅｌｄ ＬＶ ＤＶ Ｉ＋を用い、２０℃～２５℃の温度で測定する。ＡＲＥＳレオメーターには、２５ｍｍ（上部ジオメトリー）及び４０ｍｍ（下部ジオメトリー）のアルミニウムディスクを備える平面／平面ジオメトリーを用いる。組成物を高温（６０℃）でジオメトリーに塗布した後、２０℃～２５℃の温度に冷却し、粘度測定を行う。「ＤＦＳ」動的周波数掃引（ひずみ制御）１ｒａｄ／ｓ～１００ｒａｄ／ｓ試験は、およそ１％の変形で行う。粘度測定は、１ｒａｄ／ｓの周波数で記録する。

【００４５】

本発明による組成物は、実施例に示すように成分（Ａ）及び成分（Ｂ）を混合することによって調製することができる。特に、この方法は、上で定義されるエポキシ樹脂（Ａ）及びイオン液体（Ｂ）を、均一な組成物が得られるまで、（Ａ）の重合の開始を必要とし

ない温度で混合することからなる。

【００４６】

組成物は、撹拌翼を備える単純な反応器（ガラス製）内にて空気の存在下で調製することができる。温度は、ヒータープレート及びシリコーン油浴によって制御することができる。

【００４７】

連続混合は、成分を直接混合ゾーンに連続的に吐出し、結果として、ミキサーの出口で混合生成物の連続流を発生させる方法である。この原理は、成分が合流するポイントの完全な制御、ひいては混合生成物の独特な分布品質を保証する。したがって、得られる生成物は、均一な混合物の形態である。当業者に既知の任意の連続ミキサーが、組成物の製造に適し得る。

【００４８】

理論に束縛されることを望むものではないが、本発明者らは、本発明による組成物に硬化剤としてイオン液体を使用することで、付加機構ではなく触媒機構を介した架橋が可能となることに注目した。イオン液体を使用することで、加熱処理時間の短縮に加えて、エポキシマトリックスの完全な架橋に必要とされる重合（又は硬化）剤の量（すなわち、標準的なアミン系について、樹脂１００部当たり２０部～５０部、すなわちｐｈｒ）を低減することができる。実際に、イオン液体は、温度により、この官能基のα炭素上のアニオンの求核攻撃のためにオキシラン環の開環を可能にする。

【００４９】

このいわゆる活性化反応は、他のエポキシモチーフに対して反応性の官能基であるアルコキシドの形成をもたらす。第２のいわゆる成長段階は、オキシラン環上に形成されたアルコキシドモチーフの単独重合からなる。

【００５０】

好適な温度条件下で、この反応は、エポキシマトリックスの完全な架橋が達成されるまで継続する（変換率＞９５％）。

【００５１】

本発明の別の目的は、トウプレグとも呼ばれる半製品であり、半製品が、

炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、有機繊維の中から選択される繊維束（Ｆ）と、

本発明による組成物（Ｃ）と、

を含み、上記繊維束に上記組成物が含浸しており、

（Ｆ）の体積含有率が４０％～７０％であり、（Ｃ）の体積含有率が３０％～６０％であることを特徴とする。

【００５２】

「半製品」及び「トウプレグ」という用語は、置換え可能であり、同じ製品を説明するために区別なく使用することができる。

【００５３】

有機繊維とは、炭素及び水素ベースの繊維を意味する。これらは、天然（セルロース、絹、リネン）、セルロース由来（セルロースアセテート等）、合成（ポリエステル、ポリエチレン等）であり得る。

【００５４】

繊維束は、不織のばら繊維のシート若しくは凝集体の形態、又は織られた形態であり得る。

【００５５】

強化繊維の束は、直径３μｍ～１００μｍのフィラメントを１０００本～７００００本含むのが好ましい。

【００５６】

繊維（Ｄ）は、炭素繊維であるのが好ましい。その一例としては、東レ株式会社（商標）のトレカＴ７２０炭素繊維が挙げられる。

【００５７】
トウプレグとも呼ばれる半製品は、その名が示すように、特に熱間成形後に、複合材料構造体、例えば複合材料から作製されるＩＶ型圧力容器の製造に使用することを意図した中間製品である。
【００５８】
半製品又はトウプレグは、
（ｉ）樹脂（Ａ）及びイオン液体（Ｂ）を含む組成物（Ｃ）を４０℃～６０℃の温度で加熱する工程と、
（ｉｉ）移動繊維束（Ｆ）を組成物（Ｃ）により連続含浸する工程と、
を含む連続製造方法によって製造することができる。
【００５９】
このように、連続製造は、組成物及び繊維（Ｆ）の連続流により、中断することなく行われ、単一の位置に集中する。最終生成物、ここでは半製品又はトウプレグは、プロセスを中断することなく排出される。
【００６０】
組成物（Ｃ）による繊維束（Ｆ）の連続含浸は、２０℃～８０℃の範囲であり得る温度で行われる。
【００６１】
この含浸の時間は、数秒～数分、例えば１０秒～５分の範囲であり得る。
【００６２】
工程（ｉｉ）の後、含浸させた繊維を３０℃未満の温度に冷却する。
【００６３】
工程（ｉｉ）において、繊維束（Ｅ）を、吹付け、浸漬又は転写を含む当業者に既知の方法により、幾つかの方法で組成物（Ｃ）に含浸させることができる。
【００６４】
半製品又はトウプレグは、製造後にそのまま貯蔵することができる。半製品は、例えばスプールに巻き取ることもできる。
【００６５】
半製品は、ポリマーのブラダー又はライナー、特にポリエチレン又はポリアミドのブラダー又はライナーへのフィラメントワインディングに使用することができる。
【００６６】
ブラダー（又はライナー）は、ガス状水素の車載貯蔵用の複合材料から作製される容器、例えば水素容器、特にＩＶ型圧力容器のものとすることができる。
【００６７】
本発明は、特に固定用途及び可動用途の両方、例えば水素貯蔵インフラストラクチャー、燃料補給用水素の輸送、水素鉄道車両、バス、トラック、飛行機、ボート及び他の水素車両、並びに水素自動車についてのガス状水素の車載貯蔵用の複合材料から作製される水素容器、特にＩＶ型圧力容器の製造への本発明による組成物（Ｃ）、又は本発明による半製品若しくはトウプレグの使用にも関する。
【００６８】
本発明は、本発明による組成物（Ｃ）を成形する工程を含む、水素容器、特にＩＶ型圧力タンクを製造する方法にも関する。
【００６９】
この方法の第１の実施形態においては、組成物（Ｃ）を、得られる水素容器の所望のサイズ及び形状を有する型に未重合で導入し、次いで重合する。
【００７０】
この方法の第２の実施形態においては、既に重合した組成物（Ｃ）を、例えば機械加工によって水素容器の所望のサイズ及び形状にする。
【００７１】
本発明の別の目的は、重合半製品又はトウプレグを含む複合材料から作製される構造体

である。
【００７２】
重合は、当業者に既知の重合方法を用いて、例えば温度の影響下で行うことができる。
【００７３】
より詳細には、構造体は圧力容器である。
【００７４】
容器は、ガス状水素の車載貯蔵用のＩＶ型圧力容器であるのが好ましい。
【００７５】
一実施形態によると、重合トウプレグをポリマーのブラダー又はライナー、特にポリエチレンのブラダー又はライナーに巻き取る。
【００７６】
別の実施形態によると、重合トウプレグをポリマーのブラダー又はライナー、特にポリアミドのブラダー又はライナーに巻き取る。
【００７７】
容器は、ガス状水素の車載貯蔵用のＩＶ型圧力容器であるのが好ましい。
【００７８】
このため、本発明は、本発明による半製品を成形する工程と、続いて、成形した請求項９による半製品を重合する工程とを含む、水素容器、特にＩＶ型圧力容器を製造する方法にも関する。
【００７９】
本発明による組成物（Ｃ）は、ガス状水素の車載貯蔵用のＩＶ型圧力複合容器の製造中に迅速に（数時間のみ）加熱処理される。組成物の迅速な加熱処理は、実質的に硬化剤としてイオン液体を使用することによる。
【００８０】
本発明の組成物は、エポキシ樹脂（Ａ）を含み、これは、このタイプの熱硬化性ポリマーが車載水素貯蔵の圧力容器の製造に最も一般的に使用されるためである。
【００８１】
これは、例えば炭素繊維の束／シートに含浸させることにより、ホットメルト法を用いてトウプレグと呼ばれる半製品の製造を可能にするために必要とされる特性を有するように適合される。この半製品又はトウプレグは、スプール状であってもよく、続いて容器の製造に使用される。エポキシマトリックスを、殆どの場合フィラメントワインディングにより、ブラダー又はライナーの周囲に付けた後、一般にオーブン又はトンネルオーブン内で重合する。このようにして得られた容器は、現在施行されている規則（４０６　２０１０、Ｒ１３４）の基準に従って承認され得る。
【実施例】
【００８２】
本発明による組成物を調製するプロトコル
Sicomin社から販売されているホットメルト型のＳＲ　１２２８樹脂は、２０℃で１１３ｋＰａ・ｓの粘度を有する。SicominのＳＲ　１２２８樹脂は、室温（２０℃～２５℃）では半固体で非晶質である。したがって、これを使用するためには、５０℃前後で加熱する必要がある。
【００８３】
樹脂をサーモスタット制御式の反応器に導入した後、Strem Chemicals社から販売されているイオン液体Ｃｙｐｈｏｓ（商標）　ＬＩ　１０５（トリヘキシル（テトラデシル）ホスホニウムジシアンアミド）を、１５重量部（ｐｈｒ）の量で添加する（ＳＲ　１２２８樹脂１００部につき１５部のＣｙｐｈｏｓ（商標）　ＬＩ　１０５）。混合物を６０℃でおよそ３０分間撹拌する。
【００８４】
均質化の後、本発明による組成物が得られ、強化繊維の含浸に使用することができる。この工程の間、組成物を最高６０℃～８０℃の温度で東レ株式会社（商標）のトレカＴ７

２０炭素繊維トウに連続的に吹き付ける。

【００８５】

次いで、組成物（樹脂＋イオン液体）を含浸させたトウを半製品又はトウプレグの形態で巻き取り、そのまま冷却することができる。貯蔵は、清潔な乾燥した場所で、遮光し、最高２０℃の温度で行うことが望ましい。これらの条件下では、使用するイオン液体に応じて、本発明により、少なくとも２週間、最大４週間超の半製品又はトウプレグの寿命を保証することが可能となる。

【００８６】

加熱処理サイクル

上記で調製した組成物の重合に提案される加熱処理サイクルは５時間持続させ、重合工程を１００℃で０．５時間、続いて１２０℃で１．５時間、続いて１３０℃で２時間持続させる。

【００８７】

要約すると、本発明による組成物は、ＩＶ型水素容器のためのフィラメントワインディング用途に２週間～４週間以内に使用可能なトウプレグの調製に使用することができる。これらの組成物は、厚い複合材（３０ｍｍ超）に対して５時間未満の重合時間を提供することにより、加熱処理時間の問題に対処する。加えて、これらの組成物は、水素容器の製造に使用される２つの主要なポリマー材料であるＰＥ（ポリエチレン）及びＰＡ（ポリアミド）のライナーの両方に使用することができる。最後に、これらの組成物は、健康面で好ましくないアミン硬化剤の代わりに使用することができる。

【国際調査報告】

**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<br>page 14, lines 10-25<br>page 9<br>page 13 | 10,12-15 |
| A | US 2021230384 A1 (TSUZUKI MASAHIRO [JP] ET AL) 29 July 2021 (2021-07-29)<br>claims 1-11<br>table 1 | 10,12-15 |
| A | WO 2021153584 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 05 August 2021 (2021-08-05)<br>claims 1-9<br>page 14, paragraph 47<br>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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **21 February 2023** | **28 February 2023** |
| Name and mailing address of the ISA/EP<br>**European Patent Office**<br>**p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk**<br>**Netherlands**<br>Telephone No. **(+31-70)340-2040**<br>Facsimile No. **(+31-70)340-3016** | Authorized officer<br>**Mensah, Laure**<br>Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

**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 |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

# 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<br>page 14, lignes 10-25<br>page 9<br>page 13 | 10,12-15 |
| A | US 2021/230384 A1 (TSUZUKI MASAHIRO [JP] ET AL) 29 juillet 2021 (2021-07-29)<br>revendications 1-11<br>tableau 1 | 10,12-15 |
| A | WO 2021/153584 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 5 août 2021 (2021-08-05)<br>revendications 1-9<br>page 14, alinéa 47<br>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'appartenenant 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 | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale |
|---|---|
| 21 février 2023 | 28/02/2023 |

| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale | Fonctionnaire autorisé |
|---|---|
| Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Mensah, Laure |

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

## 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 |

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (avril 2005)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,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,ME,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

ルベール アインシュタイン アヴニュ ２０
(71)出願人 524181643
ヴィテック コンポジット
フランス国 ３７８００ サント－モール－ドゥ－トゥレーヌ ルート ドゥ セプム ７０
(71)出願人 506316557
サントル ナショナル ドゥ ラ ルシェルシュ シアンティフィック
フランス国 ７５７９４ パリ セデックス １６、リュ ミシェル－アンジュ、３
(71)出願人 503402530
ユニヴェルシテ クロード ベルナール リヨン １
フランス国 ６９６２２ ヴィルールバンヌ セデックス ブルバール デュ １１ ノヴァンブル １９１８ ４３
(71)出願人 517125546
ユニヴェルシテ ジャン モネ、サン テティエンヌ
ＵＮＩＶＥＲＳＩＴＥ ＪＥＡＮ ＭＯＮＮＥＴ ＳＡＩＮＴ ＥＴＩＥＮＮＥ
フランス国 ４２１００ サン テティエンヌ、リュ トレフィルリー、１０、メゾン ドゥ ルニヴェルシテ
ＭＡＩＳＯＮ ＤＥ Ｌ’ＵＮＩＶＥＲＳＩＴＥ １０ ＲＵＥ ＴＲＥＦＩＬＥＲＩＥ， ４２１００ ＳＡＩＮＴ ＥＴＩＥＮＮＥ， ＦＲＡＮＣＥ
(74)代理人 110000796
弁理士法人三枝国際特許事務所
(72)発明者 マニエ クリストフ
フランス国 ３７２６０ モン ビーピー １６ シーイーエー ル リポー
(72)発明者 ヴィリャロンガ ステファーヌ
フランス国 ３７２６０ モン ビーピー １６ シーイーエー ル リポー
(72)発明者 ジェグ マルタン
フランス国 ９５８１０ アロンヴィル リュ ドゥ ネル ３ シェ ミスター エ マダム レクセイ
(72)発明者 リヴィ セバスチャン
フランス国 ６９１００ ヴィルールバンヌ リュ ジョルジュ クールトリーヌ ５
(72)発明者 ジェラール ジャン－フランソワ
フランス国 ６９５００ ブロン アヴェニュー デ コロンブス ８ビス
(72)発明者 デュシェ－リュモー ヤニック
フランス国 ０１６００ サントゥフェミー リュ ドゥ ラ メリー ３８０
(72)発明者 デマレ フレデリク
フランス国 ３７８００ プゼ ル プレシ ６

Ｆターム（参考） 3E172 AA02 AA05 AB01 BA01 BB03 BB12 BB13 BB17 BC01 BC04 BD03 BD05 CA11 DA36 DA90 EA02 EB02
4F072 AA04 AA07 AB10 AB22 AD27 AD28 AE01 AF19 AF30 AG03 AH04 AH24 AK02 AK11 AL07
4J002 AB012 CD051 CD061 CD111 CL062 DA016 DJ006 DL006 EW177 FA042 FA046 FD012 FD016 FD147 GF00 GG01