

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

**2 906 861**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

**06 08827**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : F 16 L 9/12 (2006.01), F 16 L 11/04, 11/12, B 32 B 27/  
08, H 01 M 8/04

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 09.10.06.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 11.04.08 Bulletin 08/15.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : NOBEL PLASTIQUES Société par  
actions simplifiée — FR.

⑦2 Inventeur(s) : CHENG CYRIELLE.

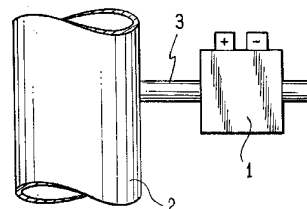
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET BOETTCHER.

⑤4 CANALISATION MULTICOUCHE POLYMERE FLUORE/EVOH/PPA POUR LE TRANSPORT D'HYDROGENE ET  
ENSEMBLE DE PRODUCTION D'ELECTRICITE PAR PILE A COMBUSTIBLE COMPORTANT UNE TELLE  
CANALISATION.

⑤7 L'invention concerne une canalisation comportant, de  
l'intérieur vers l'extérieur, une couche en polymère fluoré,  
une couche intermédiaire en copolymère d'éthylène vinyl al-  
cool, et une couche externe en polyphthalamide.

L'invention a également pour objet un ensemble de pro-  
duction d'électricité par pile à combustible comportant une  
telle canalisation (3).



FR 2 906 861 - A1



La présente invention concerne une canalisation multicouche utilisable pour le transport de carburant ou de combustible et plus particulièrement de l'hydrogène alimentant une pile à combustible. L'invention a également pour objet un ensemble de production d'électricité par pile à combustible comportant une telle canalisation.

#### ARRIERE PLAN DE L'INVENTION

Pour le transport de l'hydrogène vers la pile à combustible, on a pensé à utiliser les mêmes canalisations que celles utilisées pour le transport des carburants hydrocarbonés. Toutefois, les molécules d'hydrogène sous la forme plus précisément de dihydrogène ( $H_2$ ), notamment du fait de leur petite taille, se diffusent au travers des parois des canalisations de manière plus importante que les molécules hydrocarbonées. Les canalisations connues dont les performances s'accommodent le mieux avec le transport d'hydrogène sont les canalisations réalisées en métal ou en caoutchouc. Or, les tubes métalliques sont la plupart du temps sensibles à la corrosion et présentent une mauvaise résistance au vieillissement. Les canalisations en caoutchouc sont très perméables au gaz et des particules de matière issues de la canalisation peuvent se mélanger avec le fluide transporté et venir détériorer les membranes présentes dans la pile à combustible. Ces deux types de canalisations sont en outre peu flexibles, relativement encombrantes et onéreuses.

#### OBJET DE L'INVENTION

Un but de l'invention est de fournir un moyen permettant le transport d'hydrogène en limitant ou éliminant les inconvénients ci-dessus énoncés.

#### RESUME DE L'INVENTION

A cet effet, on prévoit, selon l'invention, une canalisation comportant, de l'intérieur vers l'extérieur, une couche en polymère fluoré, une couche interméd-

diaire en copolymère d'éthylène vinyl alcool, et une couche externe en polyphthalamide.

Chaque couche constitue une couche barrière empêchant la migration des molécules de dihydrogène vers  
5 l'extérieur. La couche en éthylène vinyl alcool constitue une barrière aux molécules de dioxygène et à d'autres molécules telles que le dioxyde de carbone ou les oxydes d'azote qui pourraient se trouver mélangées au dihydrogène (sans pour autant être combinées à celui-ci). Le polyphthalamide est un matériau ayant une bonne résistance  
10 aux hydrocarbures et aux agressions extérieures, et présente de bonnes propriétés mécaniques notamment aux chocs et à la traction. La canalisation présente en outre une bonne tenue à la température permettant son utilisation  
15 dans une plage de température relativement large, de l'ordre de -40°C à 130°C.

Selon des caractéristiques avantageuses, le polymère fluoré est en éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE) ou un éthylène fluoroéthylène perfluorure (EFEP).

L'éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE) et l'éthylène fluoroéthylène perfluorure (EFEP) présentent des propriétés proches et constituent notamment des matériaux  
20 barrière aux hydrocarbures, aux alcools, aux gaz (dihydrogène, dioxygène, oxyde d'azote, dioxyde de carbone, dioxyde de soufre, ces trois dernières molécules constituant des résidus de l'extraction du dihydrogène en phase gazeuse). Ces deux matériaux ont également une bonne résistance à la dégradation chimique et à la reprise d'humidité.

30 Avantageusement, la couche en polymère fluoré est la couche la plus intérieure de la canalisation.

La canalisation a alors une structure relativement simple présentant de bonnes performances.

Avantageusement encore, la canalisation comprend  
35 une couche interne en polyamide et/ou une couche en poly-

amide s'étendant entre la couche en copolymère d'éthylène vinyl alcool et la couche externe.

L'utilisation de polyamides permet de renforcer l'imperméabilité de la canalisation aux dihydrogènes et  
5 aux autres gaz. Ils se dégradent en outre faiblement au contact du fluide, ce qui diminue le risque d'une contamination du fluide véhiculé par des particules de polyamide. Le polyamide présente enfin des propriétés mécaniques et chimiques assurant une bonne tenue de la canalisation aux agressions externes. Le polyamide présente  
10 également l'avantage d'être peu coûteux.

L'invention a également pour objet un ensemble de production d'électricité comportant une pile à combustible associée à une canalisation conforme à l'invention.

15 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description qui suit de modes de réalisation particuliers non limitatifs de l'invention.

#### BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

20 Il sera fait référence à la figure unique annexée, représentant schématiquement un ensemble de production d'électricité conforme à l'invention.

#### DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

En référence à la figure, l'ensemble de production d'électricité comprend une pile à combustible 1 reliée à une unité de distribution d'hydrogène 2 par une canalisation 3. La pile à combustible a une structure connue en elle-même, qui n'est pas détaillée ici. L'unité de distribution d'hydrogène 2 peut être un réservoir  
25 d'hydrogène ou un dispositif de production d'hydrogène. L'ensemble de production d'électricité est par exemple destiné à être embarqué sur un véhicule automobile pour alimenter un ou plusieurs moteurs électriques.

30 Deux modes de réalisation de la canalisation 3 sont ci-après décrits avec des variantes.

La canalisation conforme au premier mode de réalisation comprend une couche interne en polymère fluoré, une couche intermédiaire en éthylène vinyl alcool (EVOH), et une couche externe en polyphthalamide ou polyphthalate (PPA).

Le polymère fluoré peut être l'éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE) ou l'éthylène fluoroéthylène perfluorure (EFEP).

La canalisation est réalisée par extrusion. Les matériaux utilisés présentent de bonnes propriétés d'adhésion mutuelle. Toutefois, lorsque ces propriétés d'adhésion sont insuffisantes au regard des conditions d'utilisation de la canalisation, il est possible d'ajouter une couche de liaison entre la couche interne et la couche intermédiaire et/ou entre la couche intermédiaire et la couche externe.

La canalisation conforme au deuxième mode de réalisation comprend une couche interne en polyamide, une première couche intermédiaire en polymère fluoré, une deuxième couche intermédiaire en éthylène vinyl alcool (EVOH), une troisième couche intermédiaire en polyamide et une couche externe en polyphthalamide ou polyphthalate (PPA).

La première couche intermédiaire peut être réalisée en éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE) ou en éthylène fluoroéthylène perfluorure (EFEP).

La canalisation est réalisée par extrusion et les matériaux utilisés présentent des propriétés d'adhésion mutuelle. Toutefois, si ces propriétés d'adhésion étaient insuffisantes au regard des conditions d'utilisation de la canalisation, il est possible de rajouter une couche de liant entre la première couche intermédiaire et la deuxième couche intermédiaire. Le polyamide présente en revanche d'excellentes propriétés d'adhésion avec le polymère fluoré, l'éthylène vinyl alcool et le polyphthala-

mide de sorte qu'une couche de liant est facultative entre la couche interne et la première couche intermédiaire, entre la deuxième couche intermédiaire et la troisième couche intermédiaire et entre la troisième couche intermédiaire et la couche externe.

En variante, la canalisation peut comporter une seule couche de polyamide soit en couche interne soit en troisième couche intermédiaire.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée au mode de réalisation décrit et on peut y apporter des variantes de réalisation sans sortir du cadre de l'invention tel que défini par les revendications.

Par exemple, la pile à combustible peut être associée à plus d'une canalisation conforme à l'invention.

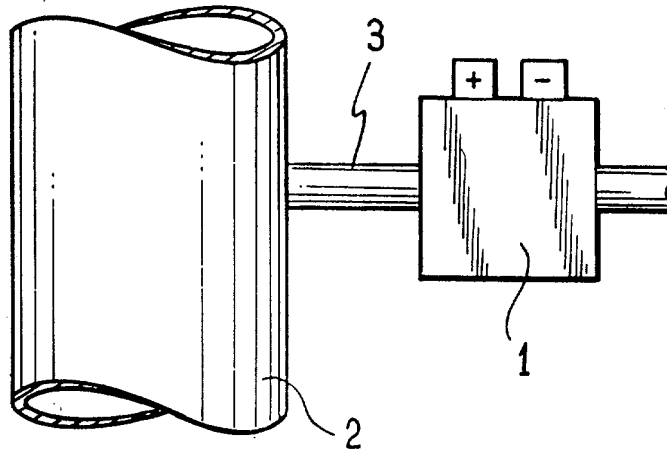
La canalisation de l'invention peut comporter des couches en plus de celles décrites et d'autres polymères fluorés sont envisageables.

La canalisation de l'invention peut être utilisée pour transporter d'autres combustibles que l'hydrogène et des carburants.

REVENDEICATIONS

1. Canalisation comportant, de l'intérieur vers l'extérieur, une couche en polymère fluoré, une couche  
5 intermédiaire en copolymère d'éthylène vinyl alcool, et une couche externe en polyphthalamide.
2. Canalisation selon la revendication 1, dans laquelle le polymère fluoré est en éthylène tétrafluoroéthylène (ETFE).
- 10 3. Canalisation selon la revendication 1, dans laquelle le polymère fluoré est un éthylène fluoroéthylène perfluorure (EFEP).
4. Canalisation selon la revendication 1, dans laquelle la couche en polymère fluoré est la couche la  
15 plus intérieure de la canalisation.
5. Canalisation selon la revendication 1, comprenant une couche interne en polyamide.
6. Canalisation selon la revendication 5, selon laquelle la couche en polymère fluoré est en contact avec  
20 la couche interne et la couche intermédiaire.
7. Canalisation selon la revendication 5, comprenant une couche en polyamide s'étendant entre la couche en copolymère d'éthylène vinyl alcool et la couche externe.
- 25 8. Ensemble de production d'électricité comprenant une pile à combustible (1) reliée à une unité de distribution d'hydrogène (2) par une canalisation (3) conforme à l'une quelconque des revendications précédentes.

1 / 1





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 684083  
FR 0608827

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, des parties pertinentes		
Y	EP 1 669 192 A (NOBEL PLASTIQUES [FR]) 14 juin 2006 (2006-06-14) * alinéas [0001] - [0004], [0007] - [0013], [0017], [0018], [0021], [0022]; revendications 1,2,6-8; figure 1 *	1,2,4,5, 7,8	F16L11/04
Y	WO 2005/078327 A (COOPER STANDARD AUTOMOTIVE INC [US]; LOVETT BRAD A [US]; ROSENBERG AND) 25 août 2005 (2005-08-25) * page 4, ligne 10 - ligne 29; revendications 1-9 * * page 6, ligne 12 - ligne 29; figure 4 *	1,2,4,5, 7,8	
A	EP 1 704 996 A (TOKAI RUBBER IND LTD [JP]) 27 septembre 2006 (2006-09-27) * alinéas [0001], [0002], [0004], [0006], [0007], [0035], [0036]; revendication 1; figure 1 *	1,8	
A	DATABASE WPI Week 200316 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2003-159723 XP002432475 & JP 2002 213659 A (TOYODA GOSEI KK) 31 juillet 2002 (2002-07-31) * abrégé *	1,8	
A	EP 1 408 267 A1 (NOBEL PLASTIQUES [FR]) 14 avril 2004 (2004-04-14) * alinéas [0001] - [0006], [0014]; revendications 1,3,5; figure 1 *	1,2,4,8	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 mai 2007		Kanetakis, Ioannis	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0608827 FA 684083**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 08-05-2007

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1669192      A	14-06-2006	CA      2529861 A1	13-06-2006
		FR      2879281 A1	16-06-2006
		JP      2006168358 A	29-06-2006
		MX      PA05013359 A	15-06-2006
		US      2006124190 A1	15-06-2006
WO 2005078327      A	25-08-2005	CA      2554672 A1	25-08-2005
		EP      1711732 A1	18-10-2006
EP 1704996      A	27-09-2006	JP      2006236840 A	07-09-2006
		US      2006191588 A1	31-08-2006
JP 2002213659      A	31-07-2002	AUCUN	
EP 1408267      A1	14-04-2004	AT      348975 T	15-01-2007
		CA      2443016 A1	07-04-2004
		DK      1408267 T3	23-04-2007
		FR      2845453 A1	09-04-2004
		JP      3854261 B2	06-12-2006
		JP      2004132549 A	30-04-2004
		MX      PA03009040 A	28-04-2004
US      2004069361 A1	15-04-2004		