

⑤④ COMPOSITION A CUISSON RAPIDE POUR LA FABRICATION DE SEMI-PRODUIT PERMET-
TANT LA FABRICATION DE RESERVOIRS COMPOSITES SOUS PRESSION DE TYPE IV
POUR LE STOCKAGE EMBARQUE DE L'HYDROGENE GAZEUX.

②② Date de dépôt : 17.11.21.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : Commissariat à l'Energie Atomique
et aux Energies Alternatives Etablissement public —
FR, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon
Etablissement public FR, VITECH COMPOSITES
Société par Actions Simplifiées FR, CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Etablissement Public FR, UNIVERSITE CLAUDE
BERNARD – LYON1 Etablissement Public FR et
UNIVERSITE JEAN MONNET SAINT ETIENNE
Etablissement Public — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 19.05.23 Bulletin 23/20.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 20.06.25 Bulletin 25/25.

⑦② Inventeur(s) : MAGNIER Christophe, VILLALONGA
Stéphane, JEGOU Martin, LIVI Sébastien, GERARD
Jean-François, DUCHET-RUMEAU Jannick et
DEMARET Frédéric.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦③ Titulaire(s) : Commissariat à l'Energie Atomique et aux
Energies Alternatives (EP), Institut National des Sciences
Appliquées de Lyon (EP), VITECH COMPOSITES (SAS),
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
(EP), UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON1 (EP),
UNIVERSITE JEAN MONNET SAINT ETIENNE (EP).

⑦④ Mandataire(s) : GEVERS & ORES.



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

réservoirs 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.

Description détaillée de l'invention

- [0031] La présente invention concerne une composition (C) caractérisé en ce qu'elle comprend
- [0032] (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
- [0033] (B) 5 à 30 parts en masse un durcisseur dispersé dans la résine,
- [0034] pour 100 parts en masse de résine présente dans la composition,
- [0035] 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.
- [0036] 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 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, dodécanyle 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.

- [0037] 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.
- [0038] 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.
- [0039] Dans un mode de réalisation, dans le cation phosphonium, R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent
- [0040] un atome d'hydrogène,
- [0041] un radical alkyle choisi parmi méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, et leurs isomères ramifiés,
- [0042] un radical aryle choisi parmi le phényle, le benzyle,
- [0043] lesdits radicaux alkyle et aryle étant éventuellement substitués.
- [0044] Le cation phosphonium peut être choisi parmi PH_4^+ , $P(CH_3)_4^+$, $P(Ph)_4^+$, $P(CH_3)(Ph)_3^+$, $P(CH_2OH)_4^+$.
- [0045] Selon un mode de réalisation de l'invention, dans la composition, le liquide ionique contient un anion dicyanamide ($C_2N_3^-$).
- [0046] 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.
- [0047] 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.
- [0048] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la composition comprend un liquide ionique qui 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.
- [0049] Dans cet autre mode de réalisation, dans l'anion phosphinate, R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent
- [0050] un atome d'hydrogène,
- [0051] un radical alkyle choisi parmi méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, et leurs isomères ramifiés,
- [0052] un radical aryle choisi parmi le phényle, le benzyle,

- [0053] lesdits radicaux alkyle et aryle étant éventuellement substitués.
- [0054] L'anion phosphinate peut être choisi parmi $(\text{PO}_2\text{H}_2)^-$, $(\text{PO}_2(\text{CH}_3)_2)^-$, $(\text{PO}_2(\text{C}_7\text{H}_{30})_2)^-$, $(\text{PO}_2\text{Ph}_2)^-$.
- [0055] 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.
- [0056] 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.
- [0057] 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.
- [0058] 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.
- [0059] 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).
- [0060] 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.
- [0061] 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.

- [0062] 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.
- [0063] 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.
- [0064] Dans les conditions de températures adaptées, cette réaction se poursuit jusqu'à la réticulation complète de la matrice époxyde (conversion > 95 %).
- [0065] 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
- [0066] - un faisceau de fibres (F) choisi parmi les fibres de carbone, de verre, d'aramide, de carbure de silicium, des fibres organiques et
- [0067] - une composition (C) selon l'invention,
- [0068] ledit faisceau de fibres étant imprégné de ladite composition, et
- [0069] le taux volumique de (F) est compris entre 40 et 70% et celui de (C) est compris entre 30 et 60%.
- [0070] Les termes « semi-produit » et « produit semi-fini » et « towpreg » sont interchangeable et peuvent être utilisés indifféremment pour désigner un même produit.
- [0071] 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.).
- [0072] Le faisceau de fibres peut être sous forme de nappe ou agrégat de fibres en vrac non tissées, ou sous forme tissé.
- [0073] Le faisceau de fibres de renforcement comprend, de préférence, 1000 à 70000 filaments ayant un diamètre de 3 à 100 μm .
- [0074] 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®.
- [0075] 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.

[0076] Le semi-produit ou towpreg peut être fabriqué par un procédé de production en continu comprenant les étapes de

[0077] (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

[0078] (ii) imprégnation en continue du faisceau de fibres (F) en mouvement par la composition (C).

[0079] 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.

[0080] 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.

[0081] La durée de cette imprégnation peut aller de quelques secondes à quelques minutes, par exemple, 10 secondes à 5 minutes.

[0082] Après l'étape (ii), les fibres imprégnées sont refroidies à une température inférieure à 30°C.

[0083] 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.

[0084] 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.

[0085] 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.

[0086] 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.

[0087] 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.

[0088] Un autre objet de l'invention est une structure, en matériau composite, comprenant un semi-produit ou towpreg polymérisé.

- [0089] La polymérisation peut se faire par les méthodes de polymérisation connues de l'homme du métier, par exemple sous action de la température.
- [0090] Plus particulièrement, la structure est un réservoir sous pression.
- [0091] De préférence, le réservoir est un réservoir sous pression, de type IV, pour le stockage embarqué de l'hydrogène gazeux.
- [0092] Selon un mode de réalisation, le towpreg polymérisé est enroulé sur une vessie ou liner en polymère, notamment une vessie ou liner en polyéthylène.
- [0093] 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.
- [0094] De préférence, le réservoir est un réservoir sous pression, de type IV, pour le stockage embarqué de l'hydrogène gazeux.
- [0095] 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.
- [0096] 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.
- [0097] 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

- [0098] **Protocole de préparation d'une composition selon l'invention**
- [0099] 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.
- [0100] La résine est introduite dans un réacteur thermostaté puis le liquide ionique Cyphos[®] LI 105 (trihexyl(tétradécyl)phosphonium bis-2,4,4-(triméthylpentyl) phosphinate ou [R₄PA]), 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.

[0101] 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.

[0102] 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

[0103] 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.

[0104] 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 d'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 choisi parmi PH_4^+ , $\text{P}(\text{CH}_3)_4^+$, $\text{P}(\text{Ph})_4^+$, $\text{P}(\text{CH}_3)(\text{Ph})_3^+$, $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_4^+$, et 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.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide ionique contient un anion dicyanamide (C_2N_3^-).
- [Revendication 3] Composition selon la revendication 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 4] Composition selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide ionique 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.
- [Revendication 5] Composition selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'anion phosphinate est choisi parmi $(\text{PO}_2\text{H}_2)^-$, $(\text{PO}_2(\text{CH}_3)_2)^-$, $(\text{PO}_2(\text{C}_7\text{H}_{30})_2)^-$, $(\text{PO}_2\text{Ph}_2)^-$.
- [Revendication 6] Composition selon l'une des revendications 4 ou 5, 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 7] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, 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, 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.

[Revendication 8]

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 7,

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 9]

Utilisation d'une 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, d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, ou d'un semi-produit selon la revendication 8, 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 10]

Structure, en matériau composite, comprenant un semi-produit ou towpreg selon la revendication 8 polymérisé.

[Revendication 11]

Structure selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'elle est un réservoir sous pression, de type IV, pour le stockage embarqué de l'hydrogène gazeux.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 11 034 833 B2 (Sébastien LIVI [FR])
15 juin 2021 (2021-06-15)

US 2021/230384 A1 (TSUZUKI MASAHIRO [JP] ET AL)
29 juillet 2021 (2021-07-29)

WO 2021/153584 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP])
5 août 2021 (2021-08-05)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT