

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①1 N° de publication : **3 116 468**

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

②1 N° d'enregistrement national : **20 12046**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **B 32 B 1/08** (2020.12), B 32 B 1/02, B 32 B 27/12,  
B 29 D 23/00, B 29 C 63/04, B 29 K 27/12, F 16 L 9/14,  
F 17 C 1/16

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤4 STRUCTURE MULTICOUCHE POUR LE TRANSPORT OU LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE.

②2 Date de dépôt : 24.11.20.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 27.05.22 Bulletin 22/21.

④5 Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 30.06.23 Bulletin 23/26.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE Société Anonyme — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : HOCHSTETTER Gilles, SAVART Thibault, DANG Patrick et AUDRY Richard.

⑦3 Titulaire(s) : *ARKEMA FRANCE Société Anonyme.*

⑦4 Mandataire(s) : *ARKEMA FRANCE.*

**FR 3 116 468 - B1**



## Description

### **Titre de l'invention : STRUCTURE MULTICOUCHE POUR LE TRANSPORT OU LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE**

#### **Domaine technique**

[0001] La présente demande de brevet concerne des structures multicouches composites pour le transport, la distribution ou le stockage de l'hydrogène liquide et leur procédé de fabrication.

#### **Technique antérieure**

[0002] L'un des buts recherchés dans différents domaines tels que le domaine automobile et le domaine des aéronefs est de proposer des transports de moins en moins polluants.

[0003] Ainsi, les véhicules électriques ou hybrides comportant une batterie visent à remplacer progressivement les véhicules thermiques, tels que les véhicules à essence ou bien à gasoil. Or, il s'avère que la batterie est un constituant du véhicule relativement complexe. Selon l'emplacement de la batterie dans le véhicule, il peut être nécessaire de la protéger des chocs et de l'environnement extérieur, qui peut être à des températures extrêmes et à une humidité variable. Il est également nécessaire d'éviter tout risque de flammes.

[0004] De plus, il est important que sa température de fonctionnement n'excède pas 55°C pour ne pas détériorer les cellules de la batterie et préserver sa durée de vie. A l'inverse, par exemple en hiver, il peut être nécessaire d'élever la température de la batterie de manière à optimiser son fonctionnement.

[0005] Cependant, le véhicule électrique souffre encore aujourd'hui de plusieurs problèmes à savoir l'autonomie de la batterie, l'utilisation dans ces batteries de terres rares dont les ressources ne sont pas inépuisables ainsi qu'un problème de production d'électricité dans les différents pays pour pouvoir recharger les batteries.

[0006] Par ailleurs, l'utilisation de batteries dans les aéronefs est actuellement limitée aux engins volants de très petite capacité et donc au transport d'un faible nombre de passagers sur des distances maximales de 500 km et n'est pas encore adaptée à des moyens ou gros porteurs.

[0007] L'hydrogène représente donc une alternative à la batterie électrique puisque l'hydrogène peut être transformé en énergie pour alimenter un moteur au moyen d'une pile à combustible et alimenter ainsi des véhicules électriques, des aéronefs électriques ou encore des trains électriques. Il peut aussi être utilisé sans pile à combustible intermédiaire, notamment dans les aéronefs ou dans les véhicules spatiaux (fusées) par injection directe dans le moteur et ainsi fournir l'énergie nécessaire à son fonctionnement.

- [0008] Néanmoins, le stockage de l'hydrogène est techniquement difficile et coûteux du fait de sa très faible masse molaire.
- [0009] De plus, le stockage pour être efficace doit s'effectuer sous faible volume, ce qui impose de maintenir l'hydrogène sous forte pression, compte tenu des températures d'utilisation des véhicules. C'est le cas, en particulier, des véhicules routiers hybrides à pile à combustible pour lesquels on vise une autonomie de l'ordre de 600 à 700 km, voire moins pour des usages essentiellement urbains en complément d'une base électrique sur batteries. Néanmoins ce type de stockage n'offre pas un volume suffisant pour pouvoir faire voler un avion ou tracter un train avec une locomotive.
- [0010] Une des solutions qui se présente alors est de stocker de l'hydrogène liquide mais sa très basse température de liquéfaction ( $-253^{\circ}\text{C}$  ou  $20,28^{\circ}\text{K}$ ) nécessite des matériaux capables de résister à ce type de température, tout particulièrement quand il s'agit d'un stockage mobile.
- [0011] Les réservoirs à hydrogène sous pression sont généralement constitués d'une enveloppe (liner) métallique qui doit empêcher la perméation de l'hydrogène. Cette première enveloppe doit elle-même être protégée par une seconde enveloppe (en matériaux composites en général) destinée à supporter la pression interne du réservoir (par exemple, 700 bars) et résistante à d'éventuels chocs ou sources de chaleur. Le système de vanne doit également être sûr.
- [0012] Selon le Memento sur l'hydrogène de l'association française pour l'hydrogène et la pile à combustible (AFHYPA) Fiche 4.2, révision Décembre 2016, le stockage et la distribution d'hydrogène sous pression sont une pratique standard, depuis de très nombreuses années, avec des bouteilles ou assemblages de bouteilles cylindriques, en acier, gonflées à 20 ou 25 MPa (types I et II). L'inconvénient de ce mode de stockage est l'encombrement – seulement  $14\text{ kg/m}^3$  d'hydrogène à 20 MPa de pression et à température ordinaire ( $21^{\circ}\text{C}$ ) contre  $100\text{ kg/m}^3$  pour le méthane dans les mêmes conditions de stockage – et surtout le poids qui résulte de l'utilisation d'aciers à bas niveaux de contraintes pour éviter les problèmes de fragilisation par l'hydrogène. La situation a radicalement changé avec l'apparition de la technologie des réservoirs composites dits de type IV ou V. Leur principe de base est de séparer les deux fonctions essentielles que sont l'étanchéité et la tenue mécanique pour les gérer l'une indépendamment de l'autre. Dans ce type de réservoir on associe une vessie en résine (thermodurcissable ou thermoplastique) encore dénommée liner (ou gaine d'étanchéité) à une structure de renforcement constituée de fibres (verre, aramide, carbone) encore dénommée gaine ou couche de renfort qui permettent de travailler à des pressions beaucoup plus élevées tout en réduisant la masse et en évitant les risques de rupture explosive en cas d'agressions externes sévères. C'est ainsi que 70 MPa (700bars) est pratiquement devenu le standard actuel pour le stockage de gaz comme l'hydrogène.

- [0013] Dans les réservoirs de type IV, le liner et la couche de renfort sont constitués de matériaux différents, ce qui présente le désavantage de se traduire par un manque d'adhésion entre le liner et la couche de renfort.
- [0014] Récemment est apparu le développement de réservoirs de type V, qui sont basés sur l'utilisation du même polymère pour le liner et pour la matrice du composite de façon à garantir une adhésion excellente et durable entre le liner et le composite.
- [0015] Dans le cas du transport ou de la distribution de l'hydrogène au moyen de tuyaux rigides ou flexibles, il est également préférable que l'hydrogène soit sous un faible volume pour assurer un débit suffisant. Ainsi, comme pour le stockage, le transport ou la distribution de l'hydrogène, il est intéressant d'utiliser des tuyaux (pipes) composites composés d'une gaine d'étanchéité (assurant l'étanchéité et la résistance chimique), renforcé par une couche externe faite en matériau composite, lequel est fabriqué par enroulement filamentaire, à partir de bandes (ou tapes) unidirectionnelles (UD) déposées par couches successives sur le liner. Lorsque l'on souhaite rendre ce tuyau flexible, il est intéressant d'enrouler les tapes UD avec un ou plusieurs angles d'orientation par rapport à l'axe du tuyau (ou pipe) de façon à ce que le renfort composite puisse supporter les déformations du tuyau composite lors de son utilisation. Le renfort composite permet au pipe de résister à la pression interne du tuyau générée par le fluide transporté.
- [0016] Par ailleurs, la gaine d'étanchéité doit pouvoir être extrudée en continu, éventuellement sur le support d'une carcasse interne ou enroulée sur ledit support. Cette gaine d'étanchéité doit être suffisamment stable chimiquement pour que ses caractéristiques mécaniques et son étanchéité ne se dégradent pas de manière rédhibitoire pendant la durée de vie du réservoir ou flexible.
- [0017] Dans le cas d'un tuyau flexible comportant une carcasse métallique interne, la gaine d'étanchéité doit également résister à l'effet du fluage du matériau la constituant, consécutif aux contraintes générées sur la gaine d'étanchéité par la pression interne du tuyau. Le fluage se produit dans les joints (espace ou jeu) entre les armures métalliques (par exemple de géométrie zêta auto agrafé ou T) sur lesquelles la gaine s'appuie lorsque la conduite est pressurisée par l'effluent transporté, créant des excroissances de matière qui génèrent des concentrations de contraintes et sont donc des zones de rupture privilégiées de la gaine d'étanchéité : le matériau constituant la gaine d'étanchéité doit donc également supporter ces concentrations de contraintes.
- [0018] Ainsi, il reste à optimiser d'une part, la matrice du composite de façon à optimiser sa résistance mécanique à haute température et d'autre part le matériau composant la gaine d'étanchéité, de façon à résister à des très faibles températures.
- [0019] Ces problèmes sont résolus par la fourniture d'une structure multicouche de la présente invention.

- [0020] Dans toute cette description, les termes « liner », « gaine d'étanchéité » et « gaine de pression » ont la même signification.
- [0021] La présente invention concerne donc une structure multicouche choisie parmi un réservoir, un tuyau ou tube, destinée au transport, à la distribution ou au stockage de l'hydrogène liquide, et comprenant une couche d'étanchéité (1) en contact avec l'hydrogène liquide, comprenant une composition comprenant un polymère P1 étant du polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE) et au moins une seconde couche (2) située au-dessus de ladite couche d'étanchéité,
- [0022] ladite seconde couche (2) étant une couche de renfort composite constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère P2 thermoplastique ou thermodurcissable.
- [0023] Par « structure multicouche » il faut entendre par exemple un réservoir, un tuyau ou tube, comprenant ou constitué de plusieurs couches, notamment de deux couches.
- [0024] La couche d'étanchéité est la couche la plus interne par rapport aux couches de renfort composites qui sont les couches les plus externes.
- [0025] La couche d'étanchéité est en contact avec l'hydrogène même si une couche intérieure et donc la plus intérieure, métallique non étanche, formée par une bande en métal profilée enroulée en hélice telle qu'un feillard métallique agrafé pour former ladite carcasse, est présente et sur laquelle on revêt la ou les couches d'étanchéité par extrusion, l'extrusion pouvant être réalisée par dépose de films polymères ou composites déjà préalablement fabriqués ou à l'aide d'une extrudeuse en continu par exemple.
- [0026] Lorsque seules une couche d'étanchéité et une couche de renfort composite sont présentes, conduisant donc à une structure multicouche à deux couches, alors ces deux couches peuvent être soudées et donc peuvent adhérer l'une à l'autre, en contact direct l'une avec l'autre.
- [0027] Avantagement, elles sont soudées et donc adhèrent l'une à l'autre, en contact direct l'une avec l'autre.
- [0028] Lorsque plusieurs couches de renfort composite sont présentes, alors la couche d'étanchéité, peut être soudée à la couche la plus interne desdites de renfort composite, et donc peuvent adhérer l'une à l'autre, en contact direct l'une avec l'autre.
- [0029] Avantagement, la couche d'étanchéité est soudée à la couche la plus interne desdites de renfort composite, et donc adhèrent l'une à l'autre, en contact direct l'une avec l'autre.
- [0030] Les autres couches de renfort composite peuvent également être soudées entre elles.
- [0031] Les Inventeurs ont donc trouvé de manière inattendue que l'utilisation d'une couche d'étanchéité comprenant une composition comprenant du PCTFE avec au moins une

couche de renfort composite comprenant un polymère thermoplastique ou thermodurcissable permettrait, que la couche d'étanchéité soit soudée ou non à la couche la plus interne des couches de renfort composite, d'obtenir une structure multicouche telle que définie capable de transporter, distribuer ou au stocker de l'hydrogène liquide.

### **S'agissant de la couche d'étanchéité (1)**

- [0032] On désigne par PCTFE un polymère comprenant majoritairement des motifs du CTFE. Il peut s'agir d'un homopolymère du CTFE ou un copolymère du CTFE et d'au moins un autre monomère copolymérisable avec le CTFE comprenant en poids au moins 75%, avantageusement au moins 85%, de préférence au moins 95% de CTFE. Un comonomère utilisable est par exemple le fluorure de vinylidène (VDF).
- [0033] Le PCTFE de l'invention est sous forme d'un polymère thermoplastique ayant avantageusement une ZST entre 200 et 450 s, de préférence entre 300 et 450 s. Le ZST (Zéro Strength Time) est défini selon ASTM D-1430 pour caractériser la masse moléculaire du PCTFE. A titre d'exemple de PCTFE commerciaux, on pourra utiliser les grades NEOFLON® M- 300P ou M-400H de la société DAIKIN ou le grade VOLTALEF® 302 de la société ARKEMA.
- [0034] Le terme « majoritairement » signifie que ledit polymère P1 étant du PCTFE est présent à plus de 50% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0035] Avantageusement, ledit au moins PCTFE majoritaire est présent à plus de 60% en poids notamment à plus de 70% en poids, particulièrement à plus de 80% en poids, plus particulièrement supérieur ou égal à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition de cette couche d'étanchéité.
- [0036] Il est bien évident
- [0037] Ladite composition peut également comprendre des modifiants choc et/ou des additifs.
- [0038] Les additifs peuvent être choisis parmi un antioxydant, un stabilisant à la chaleur, un absorbeur d'UV, un stabilisant à la lumière, un lubrifiant, une charge inorganique, un agent ignifugeant, un agent nucléant, un plastifiant et un colorant.
- [0039] Avantageusement, ladite composition de la couche (1) est constituée dudit polymère PCTFE majoritairement à au moins 90% en poids, de 0 à 5% en poids de modifiant choc, de 0 à 5% en poids d'additifs, la somme des constituants de la composition étant égale à 100%.
- [0040] Avantageusement, ladite composition de la couche (1) est constituée dudit polymère PCTFE majoritairement à au moins 90% en poids, de 1 à 5% en poids de modifiant choc, de 0,1 à 5% en poids d'additifs, la somme des constituants de la composition étant égale à 100%.
- [0041] Deux variantes sont possibles pour ladite couche d'étanchéité (1).
- [0042] **Dans une première variante**, ladite couche d'étanchéité (1) est constituée d'un

matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement un polymère P1 étant du polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE) et au moins l'une des dites couches de renfort composite la plus interne étant constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique qui est du PCTFE.

- [0043] Avantageusement, le matériau fibreux de la couche d'étanchéité (1) et de la couche de renfort composite (2) est le même, en particulier en fibres de carbone.
- [0044] Avantageusement, toutes les couches de renfort composite (2) sont constituées d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique P1 qui est du PCTFE.
- [0045] Avantageusement, le matériau fibreux de la couche d'étanchéité (1) et de la couche de renfort composite (2) est le même, en particulier en fibres de carbone et toutes les couches de renfort composite (2) sont constituées d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique qui est du PCTFE.
- [0046] La couche d'étanchéité (1) est donc identique à la ou lesdites couches de renfort composite (2).
- [0047] Avantageusement, ladite couche d'étanchéité (1) est soudée à la couche de renfort composite (2) la plus interne.
- [0048] Avantageusement, toutes les couches de renfort composite (2) sont soudées entre elles.
- [0049] **Dans une seconde variante**, ladite couche de renfort composite (2) la plus interne est enroulée autour de ladite couche d'étanchéité (1),
- [0050] ladite couche d'étanchéité (1) étant constituée d'une composition comprenant majoritairement du polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE),
- [0051] et au moins l'une des dites couches de renfort composite la plus interne étant constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique ou thermodurcissable.
- [0052] Ladite couche d'étanchéité contrairement à la première variante est donc dépourvue de matériau fibreux.

### **S'agissant de la couche de renfort (2)**

- [0053] Une ou plusieurs couches de renfort composite peut ou peuvent être présente(s).
- [0054] Chacune desdites couches est constituée d'une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique P2.
- [0055] Il peut y avoir de 1 à 10 couches de renfort (2), en particulier de 1 à 5 couches de

renfort (2), notamment de 1 à 3 couches de renfort (2).

- [0056] En particulier une couche de renfort (2) est présente.
- [0057] Le terme « majoritairement » signifie que ledit au moins un polymère P2 est présent à plus de 50% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0058] Avantageusement, ledit au moins un polymère majoritaire P2 est présent à plus de 60% en poids notamment à plus de 70% en poids, particulièrement à plus de 80% en poids, plus particulièrement supérieur ou égal à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0059] Ledit au moins un polymère majoritaire P2 peut être en mélange avec un autre polymère tel que du PVDF ou du PMMA ou tout autre polymère miscible avec le PCTFE jusqu'à 20% en poids par rapport à la somme desdits polymères.
- [0060] Ladite composition peut également comprendre des modifiants choc et/ou des additifs.
- [0061] Les additifs peuvent être choisis parmi un antioxydant, un stabilisant à la chaleur, un absorbeur d'UV, un stabilisant à la lumière, un lubrifiant, une charge inorganique, un agent ignifugeant, un agent nucléant, un plastifiant et un colorant.
- [0062] Avantageusement, ladite composition est constituée dudit polymère thermoplastique P2 majoritairement à au moins 90%, de 0 à 5% en poids de modifiant choc, de 0 à 5% en poids d'additifs, la somme des constituants de la composition étant égale à 100% (basé sur un maximum de P2 de 90% en poids).
- [0063] Plus avantageusement, ladite composition est constituée dudit polymère thermoplastique P2 majoritairement à au moins 90%, de 1 à 5% en poids de modifiant choc, de 0,1 à 5% en poids d'additifs, la somme des constituants de la composition étant égale à 100%.
- [0064] Ledit au moins un polymère majoritaire de chaque couche peut être identique ou différent.
- [0065] Dans un mode de réalisation, un seul polymère majoritaire est présent au moins dans la couche de renfort composite soudée à la couche d'étanchéité.
- [0066] Dans une première variante pour la couche de renfort composite (2), ledit polymère de la dite composition de ladite couche de renfort (2) est un polymère thermoplastique.

### **Polymère thermoplastique P2**

- [0067] On entend par thermoplastique, ou polymère thermoplastique, un matériau généralement solide à température ambiante, pouvant être semi-cristallin ou amorphe, en particulier semi-cristallin et qui se ramollit lors d'une augmentation de température, en particulier après passage de sa température de transition vitreuse (Tg) et s'écoule à plus haute température lorsqu'il est amorphe, ou pouvant présenter une fusion franche au passage de sa température dite de fusion (Tf) lorsqu'il est semi-cristallin, et qui redevient solide lors d'une diminution de température en dessous de sa température de

crystallisation,  $T_c$ , (pour un semi-cristallin) et en dessous de sa température de transition vitreuse (pour un amorphe).

- [0068] La  $T_g$ ,  $T_c$  et la  $T_f$  sont déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) selon la norme 11357-2 :2013 et 11357-3 :2013 respectivement.
- [0069] La masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  dudit polymère thermoplastique est de préférence dans une plage allant de 10000 à 40000, de préférence de 12000 à 30000. Ces valeurs de  $M_n$  peuvent correspondre à des viscosités inhérentes supérieures ou égales à 0,8 telle que déterminées dans le m-crésol selon la norme ISO 307:2007 mais en changeant le solvant (utilisation du m-crésol à la place de l'acide sulfurique et la température de mesure étant de 20°C).
- [0070] Comme exemples de polymères thermoplastiques semi-cristallins convenables dans la présente invention, on peut citer :
- [0071] les polyamides, en particulier comprenant une structure aromatique et/ou cycloaliphatique, y compris les copolymères par exemple les copolymères polyamides-polyéthers, polyesters,
- [0072] les polyaryléthercétones (PAEK),
- [0073] les polyétheréther cétones (PEEK),
- [0074] les polyéthercétone cétones (PEKK),
- [0075] les polyéthercétoneéthercétone cétones (PEKEKK),
- [0076] les polyimides en particulier les polyétherimides (PEI) ou les polyamide-imides,
- [0077] les polysulfones (PSU) en particulier les polyarylsulfones tels que les polyphényl sulfones (PPSU),
- [0078] les polyéthersulfones (PES).
- [0079] les polymères semi-cristallins sont plus particulièrement préférés, et en particulier les polyamides et leurs copolymères semi-cristallins.
- [0080] La nomenclature utilisée pour définir les polyamides est décrite dans la norme ISO 1874-1:2011 "Plastiques - Matériaux polyamides (PA) pour moulage et extrusion - Partie 1 : Désignation", notamment en page 3 (tableaux 1 et 2) et est bien connue de l'homme du métier.
- [0081] Le polyamide peut être un homopolyamide ou un copolyamide ou un mélange de ceux-ci.
- [0082] Avantagusement, les polyamides semi-cristallins sont des polyamide semi-aromatiques, notamment un polyamide semi-aromatique de formule X/YAr, tel que décrits dans EP1505099, notamment un polyamide semi-aromatique de formule A/XT dans laquelle A est choisi parmi un motif obtenu à partir d'un aminoacide, un motif obtenu à partir d'un lactame et un motif répondant à la formule (diamine en Ca).(diacide en Cb), avec a représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine et b représentant le nombre d'atome de carbone du diacide, a et b étant chacun compris

entre 4 et 36, avantageusement entre 9 et 18, le motif (diamine en Ca) étant choisi parmi les diamines aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diamines cycloaliphatiques et les diamines alkylaromatiques et le motif (diacide en Cb) étant choisi parmi les diacides aliphatiques, linéaires ou ramifiés, les diacides cycloaliphatiques et les diacides aromatiques;

- [0083] X.T désigne un motif obtenu à partir de la polycondensation d'une diamine en Cx et de l'acide téréphtalique, avec x représentant le nombre d'atomes de carbone de la diamine en Cx, x étant compris entre 5 et 36, avantageusement entre 9 et 18, notamment un polyamide de formule A/5T, A/6T, A/9T, A/10T ou A/11T, A étant tel que défini ci-dessus, en particulier un polyamide choisi parmi un PA MPMDT/6T, un PA11/10T, un PA 5T/10T, un PA 11/BACT, un PA 11/6T/10T, un PA MXDT/10T, un PA MPMDT/10T, un PA BACT/10T, un PA BACT/6T, PA BACT/10T/6T, un PA 11/BACT/6T, PA 11/MPMDT/6T, PA 11/MPMDT/10T, PA 11/BACT/10T, un PA 11/MXDT/10T, un 11/5T/10T.
- [0084] T correspond à l'acide téréphtalique, MXD correspond à la m-xylylène diamine, MPMD correspond à la méthylpentaméthylène diamine et BAC correspond au bis(aminométhyl)cyclohexane. Lesdits polyamides semi-aromatiques ci-dessus définis présentent notamment une Tg supérieure ou égal à 80°C.
- [0085] Avantageusement, chaque couche de renfort composite est constituée d'une composition comprenant le même type de polymère, en particulier un polyamide.
- [0086] Avantageusement, ladite composition comprenant ledit polymère P2 est transparente à un rayonnement adapté à la soudure.
- [0087] Les polymères thermoplastiques sont généralement transparents pour les besoins de la soudure, notamment laser. Les nanocharges carbonées permettent de conférer une couleur noire à une couche d'une composition comprenant un polymère thermoplastique, tout en conservant la transparence au rayonnement laser de ladite couche.
- [0088] Avantageusement, les nanocharges carbonées sont non agglomérées ou non agrégées.
- [0089] Avantageusement, les nanocharges carbonées sont incorporées dans la composition en une quantité de 100 ppm à 500 ppm, et de préférence de 250 ppm à 500 ppm.
- [0090] Avantageusement, les nanocharges carbonées sont choisies parmi les nanotubes de carbone (NTC), les nanofibres de carbone, le graphène, le noir de carbone nanométrique et leurs mélanges.
- [0091] Avantageusement, les nanocharges carbonées sont dépourvues de noir de carbone nanométrique.
- [0092] Dans un mode de réalisation, la soudure est effectuée par un système choisi parmi le laser, un chauffage IR ou un chauffage par induction.
- [0093] Avantageusement, la soudure est effectuée par un système laser.
- [0094] Avantageusement, le rayonnement laser est un rayonnement laser infrarouge, et de

préférence présente une longueur d'onde comprise entre 700 nm et 1200 nm et de préférence entre 800 nm et 1100 nm.

- [0095] Dans une seconde variante pour la couche de renfort composite (2), ledit polymère de ladite composition de ladite couche de renfort (2) est un polymère thermodurcissable.
- [0096] Les polymères thermodurcissables sont choisis parmi les résines époxydes, polyesters et polyuréthanes, en particulier les résines époxyde ou à base d'époxyde.
- [0097] Avantagement, ledit au moins un polymère thermodurcissable majoritaire est présent à plus de 60% en poids notamment à plus de 70% en poids, particulièrement à plus de 80% en poids, plus particulièrement supérieur ou égal à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0098] Ladite composition peut également comprendre des modifiants choc et/ou des additifs.
- [0099] Les additifs peuvent être choisis parmi un antioxydant, un stabilisant à la chaleur, un absorbeur d'UV, un stabilisant à la lumière, un lubrifiant, une charge inorganique, une charge inorganique, un agent ignifugeant, un agent nucléant, un plastifiant, un pigment et un colorant.
- [0100] Avantagement, ladite composition est constituée dudit polymère thermodurcissable majoritairement à au moins 90% en poids, de 0 à 5% en poids de modifiant choc, de 0 à 5% en poids d'additifs, la somme des constituants de la composition étant égale à 100%.
- [0101] Avantagement, ladite composition est constituée dudit polymère thermodurcissable majoritairement à au moins 90% en poids, de 1 à 5% en poids de modifiant choc, de 0,1 à 5% en poids d'additifs, la somme des constituants de la composition étant égale à 100%.
- [0102] Ledit au moins un polymère thermodurcissable majoritaire de chaque couche peut être identique ou différent.

### **S'agissant de la structure**

- [0103] Ladite structure multicouche comprend donc une couche d'étanchéité et au moins une couche de renfort composite qui peuvent être soudées ou non.
- [0104] Dans une première variante de ladite structure, ladite couche d'étanchéité (1) et la couche de renfort composite la plus interne sont non soudées.
- [0105] Ladite couche d'étanchéité (1) est donc constituée d'une composition comprenant majoritairement du polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), et au moins l'une des dites couches de renfort composite la plus interne est constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique tel que défini ci-dessus ou un polymère thermodurcissable tel que défini ci-dessus.
- [0106] Dans un mode de réalisation avantageux, ladite structure multicouche comprend une

seule couche d'étanchéité et une seule couche de renfort composite qui sont non soudées, ladite couche d'étanchéité étant en contact avec l'hydrogène liquide.

- [0107] Dans une seconde variante de ladite structure, ladite couche d'étanchéité (1) et la couche de renfort composite la plus interne sont soudées.
- [0108] Dans un mode de réalisation de cette deuxième variante, ledit polymère de ladite composition de ladite couche de renfort (2) est un polymère thermoplastique,
- [0109] ledit polymère P2 de chaque couche de renfort composite est partiellement ou totalement miscible avec le polymère P2 de la couche de renfort composite adjacente,
- [0110] ledit polymère en PCTFE de la couche d'étanchéité (1) est partiellement ou totalement miscible avec le polymère P2 de la couche de renfort composite adjacente,
- [0111] la miscibilité totale ou partielle desdits polymères étant définie par la différence de température de transition vitreuse du PCTFE et du polymère P2, dans le mélange, rapportées à la différence de température de transition vitreuse du PCTFE et du polymère P2, avant le mélange, et la miscibilité étant totale lorsque la dite différence est égale à 0, et la miscibilité étant partielle, lorsque ladite différence est différente de 0,
- [0112] l'immiscibilité totale entre chaque polymère P2 ou entre P2 et le PCTFE étant exclue.
- [0113] La miscibilité est partielle lorsque ladite différence de température de transition vitreuse de chaque polymère P2 constituant les différentes couches de renforts composites ou entre P2 et le PCTFE composant majoritairement le liner, dans le mélange, est inférieure en valeur absolue, à ladite différence de température de transition vitreuse de chaque polymère P2 ou du polymère P2 et du PCTFE, avant le mélange.
- [0114] Lorsque la miscibilité desdits polymères est partielle ladite miscibilité est d'autant plus grande que ladite différence de température de transition vitreuse de chaque polymère P2 ou entre P2 et le PCTFE, dans le mélange est faible.
- [0115] Avantagement, lorsque la miscibilité desdits polymères est partielle, ladite différence de température de transition vitreuse de chaque polymère P2 ou entre P2 et le PCTFE, dans le mélange, rapportée à la différence de température de transition vitreuse de chaque polymère P2 ou entre P2 et le PCTFE avant le mélange est inférieure à 30%, préférentiellement inférieure à 20%, en valeur absolue.
- [0116] Dans un mode de réalisation, la ou les températures de transition vitreuse du mélange, selon que la miscibilité est totale ou partielle, qui doivent être comprises entre les températures de transition vitreuse desdits polymères avant mélange et différentes d'elles, sont d'au moins 5°C, de préférence d'au moins 10°C.
- [0117] L'expression « totalement miscible » signifie que lorsque par exemple, deux polymères P1<sub>1</sub> et P1<sub>2</sub> présentant respectivement une Tg<sub>1</sub> et une Tg<sub>2</sub>, sont présents res-

- pectivement dans deux couches d'étanchéité ou deux couches de renfort adjacentes, alors le mélange des deux polymères ne présente qu'une seule  $Tg_{1,2}$  dont la valeur est comprise entre  $Tg_1$  et une  $Tg_2$ .
- [0118] Cette valeur  $Tg_{1,2}$  est alors supérieure à  $Tg_1$  d'au moins  $5^{\circ}\text{C}$ , en particulier d'au moins  $10^{\circ}\text{C}$  et inférieure à  $Tg_2$  d'au moins  $5^{\circ}\text{C}$ , en particulier d'au moins  $10^{\circ}\text{C}$ .
- [0119] L'expression « partiellement miscible » signifie que lorsque par exemple, deux polymères  $P_1$  et  $P_2$  présentant respectivement une  $Tg_1$  et une  $Tg_2$ , sont présents respectivement dans deux couches d'étanchéité ou deux couches de renfort adjacentes, alors le mélange des deux polymères présente deux  $Tg$  :  $Tg'_1$  et  $Tg'_2$ , avec  $Tg_1 < Tg'_1 < Tg'_2 < Tg_2$ .
- [0120] Ces valeurs  $Tg'_1$  et  $Tg'_2$  sont alors supérieures à  $Tg_1$  d'au moins  $5^{\circ}\text{C}$ , en particulier d'au moins  $10^{\circ}\text{C}$  et inférieure à  $Tg_2$  d'au moins  $5^{\circ}\text{C}$ , en particulier d'au moins  $10^{\circ}\text{C}$ .
- [0121] Une immiscibilité de deux polymères se traduit par la présence de deux  $Tg$ ,  $Tg_1$  et  $Tg_2$ , dans le mélange des deux polymères qui correspondent aux  $Tg$  respectives  $Tg_1$  et  $Tg_2$  des polymères purs pris séparément.
- [0122] Avantagement, lesdites couches d'étanchéité et de renfort soudées sont constituées de compositions qui comprennent respectivement des polymères différents.
- [0123] Néanmoins, lesdits polymères différents peuvent être du même type.
- [0124] Ladite structure multicouche comprend une couche d'étanchéité et peut comprendre jusqu'à 10 couches de renfort composite.
- [0125] Avantagement, ladite structure multicouche comprend une couche d'étanchéité et une, deux, trois, quatre, cinq, six, sept, huit, neuf ou dix couches de renfort composite.
- [0126] Avantagement, ladite structure multicouche comprend une couche d'étanchéité et une, deux, trois, quatre ou cinq couches de renfort composite.
- [0127] Avantagement, ladite structure multicouche comprend une couche d'étanchéité et une deux ou trois couches de renfort composite.
- [0128] Avantagement, elles sont constituées de compositions qui comprennent respectivement des polymères différents.
- [0129] Avantagement, le polymère de la couche de la composition de la couche de renfort composite (2) est choisie parmi le fluorure de polyvinylidène (PVDF), une résine époxyde ou à base d'époxyde, le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ou le PCTFE.
- [0130] Avantagement, le polymère de la couche de la composition de la couche de renfort composite (2) est le PCTFE.
- [0131] Dans un mode de réalisation, ladite structure multicouche comprend une seule couche d'étanchéité et plusieurs couches de renfort, ladite couche d'étanchéité étant soudée à ladite couche de renfort adjacente.

- [0132] Dans un mode de réalisation avantageux, ladite structure multicouche comprend une seule couche d'étanchéité et une seule couche de renfort composite qui sont soudées, ladite couche d'étanchéité étant en contact avec l'hydrogène liquide.
- [0133] Toutes les combinaisons de ces deux couches sont donc dans la portée de l'invention, à la condition qu'au moins ladite couche de renfort composite la plus interne soit soudée à ladite couche d'étanchéité adjacente.
- [0134] Dans un autre mode de réalisation de cette deuxième variante, ledit polymère de ladite composition de ladite couche de renfort (2) est un polymère thermodurcissable tel que défini ci-dessus.
- [0135] Dans une troisième variante, de ladite structure, ladite couche d'étanchéité (1) et ladite au moins une couche de renfort composite la plus interne sont soudées et ladite couche d'étanchéité (1) est constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement du polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE) et au moins l'une des dites couches de renfort composite la plus interne étant constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique qui est du PCTFE.
- [0136] Avantageusement, dans cette troisième variante, toutes les couches de renfort composite sont constituées d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique qui est du PCTFE.
- [0137] Dans un mode de réalisation de l'une des trois variantes de la structure, ladite structure comprend de plus au moins une couche externe isolante (3), ladite couche isolante étant la couche la plus externe de ladite structure.
- [0138] L'isolation peut être effectuée par une couche externe isolante à base de laine de roche.
- [0139] Elle peut être également effectuée par une couche externe isolante (3) métallique, par mise sous vide de l'espace qui existe entre ladite couche externe (3) métallique et ladite seconde couche (2).
- [0140] La mise sous vide peut être effectuée selon les méthodes connues de l'homme du métier.
- [0141] Ladite couche externe isolante métallique peut être en aluminium.
- [0142] Dans encore un autre mode de réalisation, ladite structure comprend de plus au moins une couche (3') métallique, notamment en aluminium en contact avec le renfort composite, pour rendre imperméable à l'hydrogène le réservoir et de ce fait préserver le vide en cas de présence d'une couche externe isolante (3) métallique.
- [0143] Avantageusement, ladite structure comprend de plus au moins une couche externe isolante (3), ladite couche externe isolante (3) étant la couche la plus externe de ladite

structure.

- [0144] L'isolation peut être effectuée par une couche externe isolante à base de laine de roche.
- [0145] Elle peut être également effectuée par une couche externe isolante (3) métallique, par mise sous vide de l'espace qui existe entre ladite couche (3') métallique et ladite couche externe isolante (3) métallique.
- [0146] Dans un mode de réalisation de l'une des trois variantes de la structure, l'hydrogène est liquide à l'intérieur de ladite couche d'étanchéité.
- [0147] Avantageusement, la pression de l'hydrogène liquide à l'intérieur de ladite couche d'étanchéité est comprise de 0,08bar à 100bars et la température de l'hydrogène liquide est comprise entre 13,7°K et 33°K. La définition de la zone du diagramme de phases de l'hydrogène et en particulier la délimitation de sa zone liquide dans le diagramme de phases (P,T) est connue de l'homme de l'art et est notamment représentée dans la thèse de Mounir Sahli (Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène, 2015).
- [0148] Dans ce mode de réalisation, la présence d'une couche externe isolante (3) définie ci-dessus est alors nécessaire pour permettre à l'hydrogène de rester sous forme liquide.
- [0149] Dans un autre mode de réalisation de l'une des trois variantes de la structure, l'hydrogène est biphasique liquide et gazeux à l'intérieur de ladite couche d'étanchéité.
- [0150] Avantageusement, dans ce mode de réalisation, la pression de l'hydrogène à l'intérieur de ladite couche d'étanchéité est comprise de 20 bars à 900 bars, de préférence de 20 à 400 bars selon la température à laquelle se trouve l'hydrogène dans cette couche d'étanchéité ; et ce à une température maximale de 230K.
- [0151] Dans ce mode de réalisation, ladite couche externe isolante (3) définie ci-dessus n'est pas nécessairement une couche externe isolante métallique, par mise sous vide de l'espace qui existe entre ladite couche externe métallique et ladite couche externe isolante métallique, ce qui conduit au réchauffement de l'hydrogène lors de son utilisation qui de ce fait passe de la phase liquide à la phase gazeuse avec une augmentation de la pression possiblement jusqu'à 900 bars, notamment lorsque la température de l'hydrogène atteint 230K.
- [0152] Dans un autre mode de réalisation, ladite structure est un réservoir.
- [0153] Dans encore un autre mode de réalisation, ladite structure est un tuyau ou tube.
- [0154] Avantageusement, ladite structure est un tuyau ou tube comportant des embouts permettant d'assembler plusieurs tuyaux ou tubes les uns aux autres de manière étanche et/ou de les fermer.

### **S'agissant du matériau fibreux**

- [0155] Concernant les fibres de constitution dudit matériau fibreux, ce sont notamment des fibres d'origine minérale, organique ou végétale.

- [0156] Avantageusement, ledit matériau fibreux peut être ensimé ou non ensimé.
- [0157] Ledit matériau fibreux peut donc comprendre jusqu'à 1,5% en poids d'un matériau de nature organique (type résine thermodurcissable ou thermoplastique) dénommé ensimage.
- [0158] Parmi les fibres d'origine minérale, on peut citer les fibres de carbone, les fibres de verre, les fibres de basalte ou à base de basalte, les fibres de silice, ou les fibres de carbure de silicium par exemple. Parmi les fibres d'origine organique, on peut citer les fibres à base de polymère thermoplastique ou thermodurcissable, telles que des fibres de polyamides semi-aromatiques, des fibres d'aramide ou des fibres en polyoléfines par exemple. De préférence, elles sont à base de polymère thermoplastique amorphe et présentent une température de transition vitreuse  $T_g$  supérieure à la  $T_g$  du polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice de pré-imprégnation lorsque ce dernier est amorphe, ou supérieure à la  $T_f$  du polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice de pré-imprégnation lorsque ce dernier est semi-cristallin. Avantageusement, elles sont à base de polymère thermoplastique semi-cristallin et présentent une température de fusion  $T_f$  supérieure à la  $T_g$  du polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice de pré-imprégnation lorsque ce dernier est amorphe, ou supérieure à la  $T_f$  du polymère ou mélange de polymère thermoplastique de constitution de la matrice de pré-imprégnation lorsque ce dernier est semi-cristallin. Ainsi, il n'y a aucun risque de fusion pour les fibres organiques de constitution du matériau fibreux lors de l'imprégnation par la matrice thermoplastique du composite final. Parmi les fibres d'origine végétale, on peut citer les fibres naturelles à base de lin, de chanvre, de lignine, de bambou, de soie notamment d'araignée, de sisal, et d'autres fibres cellulosiques, en particulier de viscose. Ces fibres d'origine végétale peuvent être utilisées pures, traitées ou bien enduites d'une couche d'enduction, en vue de faciliter l'adhérence et l'imprégnation de la matrice de polymère thermoplastique.
- [0159] Le matériau fibreux peut également être un tissu, tressé ou tissé avec des fibres.
- [0160] Il peut également correspondre à des fibres avec des fils de maintien.
- [0161] Ces fibres de constitution peuvent être utilisées seules ou en mélanges. Ainsi, des fibres organiques peuvent être mélangées aux fibres minérales pour être pré-imprégnées de poudre polymère thermoplastique et former le matériau fibreux pré-imprégné.
- [0162] Les mèches de fibres organiques peuvent avoir plusieurs grammages. Elles peuvent en outre présenter plusieurs géométries. Les fibres de constitution du matériau fibreux peuvent en outre se présenter sous forme d'un mélange de ces fibres de renfort de différentes géométries. Les fibres sont des fibres continues.
- [0163] De préférence le matériau fibreux est choisi parmi les fibres de carbone, les fibres de

verre, les fibres de basalte ou à base de basalte,

- [0164] De préférence le matériau fibreux est constitué par des fibres continues de carbone ou de verre ou leur mélange, en particulier des fibres de carbone. Il est utilisé sous forme d'une mèche ou de plusieurs mèches.

### **Procédé de préparation du matériau fibreux**

- [0165] La couche de renfort composite constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère P2 thermoplastique ou thermodurcissable peut être préparée selon les méthodes bien connues de l'homme du métier.

- [0166] Le matériau fibreux imprégné, notamment monocouche, peut être préparé en deux étapes :

- [0167] - une première étape de pré-imprégnation par une matrice polymère et

- [0168] - une seconde étape de chauffage au moyen d'au moins une pièce d'embarrage (E) et d'au moins un système de chauffage.

### **Première étape :pré-imprégnation**

- [0169] La première étape de pré-imprégnation pour obtenir un matériau peut être effectuée selon les techniques bien connues de l'homme du métier et notamment choisies parmi celles décrites ci-dessous.

- [0170] Ainsi elle peut être effectuée par une technologie de pré-imprégnation par dépôt de poudre, par voie fondue, notamment par pultrusion, par extrusion en tête d'équerre de polymère fondu, par passage en continu des fibres dans une dispersion aqueuse de poudre polymère ou dispersion aqueuse de particules de polymère ou émulsion ou suspension aqueuse de polymère, par lit fluidisé, équipé ou non d'au moins un embarrage (E'), par projection par buse ou pistolet par voie sèche dans une cuve, équipée ou non d'au moins un embarrage (E').

- [0171] Cette première étape est décrite dans la demande internationale WO 2018/234436 et notamment par :

### **Voie fondue :**

- [0172] L'étape de pré-imprégnation peut être effectuée par voie fondue, notamment par pultrusion.

- [0173] Les techniques de pré-imprégnation par voie fondue sont bien connues de l'homme du métier et sont décrites dans les références ci-dessus.

- [0174] L'étape de pré-imprégnation est effectuée notamment par extrusion en tête d'équerre de la matrice polymère et passage de ladite mèche ou desdites mèches dans cette tête d'équerre puis passage dans une filière chauffée, la tête d'équerre étant éventuellement munie d'embarrages fixes ou rotatifs sur lesquels la mèche défile provoquant ainsi un épanouissement de ladite mèche permettant une pré-imprégnation de ladite mèche.

- [0175] La pré-imprégnation peut notamment être effectuée telle que décrite dans US 2014/0005331A1 à la différence que l'alimentation en résine est effectuée des deux côtés de ladite mèche et qu'il n'existe pas de surface de contact éliminant une partie de la résine sur l'une des deux surfaces.
- [0176] Avantageusement, l'étape de pré-imprégnation est effectuée par voie fondue à grande vitesse, c'est-à-dire avec une vitesse de défilement de ladite mèche ou desdites mèches supérieure ou égale à 5m/min, en particulier supérieure à 9 m/min.
- [0177] **Lit fluidisé :**
- [0178] L'étape de pré-imprégnation peut être effectuée en lit fluidisé.
- [0179] Un exemple d'unité de mise en œuvre d'un procédé de fabrication sans l'étape de chauffage au moyen d'au moins une pièce d'embarrage est également décrit dans la demande internationale WO 2015/121583.
- [0180] Ce système décrit l'utilisation d'une cuve comprenant un lit fluidisé pour effectuer l'étape de pré-imprégnation et peut être utilisé dans le cadre de l'invention.
- Pulvérisation par pistolet :**
- [0181] L'étape de pré-imprégnation du matériau fibreux peut également être effectuée par passage d'une ou plusieurs mèches dans un dispositif de pré-imprégnation en continu par projection, comprenant une cuve, comprenant une ou des buses(s) ou un ou des pistolet(s) projetant la poudre de polymère sur le matériau fibreux en entrée de rouleau.
- Deuxième étape : chauffage**
- [0182] Cette deuxième étape est également décrite dans la demande internationale WO 2018/234436 et notamment au moyen d'un système de chauffage muni d'au moins une pièce d'embarrage (E) est présent après l'étape de pré-imprégnation
- [0183] Selon un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'une structure telle que définie ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de préparation de la couche d'étanchéité (1) par extrusion, en particulier par extrusion moulage ou extrusion soufflage, par moulage par compression, par extrusion compression, par moulage par injection ou par dépose de films.
- [0184] Ledit procédé s'applique pour les premières et deuxièmes variantes de la structure ci-dessus définies.
- [0185] Avantageusement, pour le procédé de préparation de ces premières et deuxièmes variantes de la structure, une étape de préparation des deux demi parties de la couche d'étanchéité (1) par extrusion sous forme de feuille de chaque demi partie est effectuée, puis une étape de thermoformage de chaque demi partie et de soudage entre elles de chaque demi partie sont effectuées.
- [0186] Ce procédé concerne aussi bien les deux demi parties d'un réservoir que d'un tuyau ou d'un tube.

- [0187] Dans un mode de réalisation pour le procédé de préparation de ces premières et deuxièmes variantes de la structure, ledit procédé comprend de plus une étape d'enroulement de ladite couche de renfort composite (2) autour de ladite couche d'étanchéité (1) ou une étape de soudure de ladite couche de renfort composite (2) sur ladite couche d'étanchéité (1).
- [0188] Avantageusement, l'étape d'enroulement est effectuée par enroulement filamenteux.
- [0189] Avantageusement, l'étape de soudure est effectuée par un système choisi parmi le laser, un chauffage infra-rouge (IR), la torche à azote, un chauffage par LED UV, un chauffage par induction ou par micro-ondes ou chauffage hautes fréquences (HF).
- [0190] Optionnellement, une étape d'extrusion de ladite couche d'étanchéité (1) sur une carcasse métallique peut être effectuée avant l'étape de soudage de la couche de renfort sur la couche d'étanchéité.
- [0191] S'agissant de la troisième variante de la structure, la couche d'étanchéité (1) sous forme de matériau fibreux à base de PCTFE (Voltalef® par exemple) et ladite couche de renfort composite (2) à base de PCTFE (Voltalef® par exemple) peuvent être préparées par enroulement filamenteux, utilisant l'une ou plusieurs méthodes de chauffage définies précédemment.
- [0192] Dans un mode de réalisation, ledit procédé de préparation des trois variantes de la structure comprend de plus une étape de fabrication de la couche externe isolante (3) par-dessus ladite couche de renfort composite (2) la plus externe.
- [0193] La couche externe isolante (3) peut être à base de laine de roche.
- [0194] Elle peut être également une couche externe isolante (3) métallique, par mise sous vide de l'espace qui existe entre ladite couche externe métallique et ladite seconde couche de renfort composite (2).
- [0195] La mise sous vide peut être effectuée selon les méthodes connues de l'homme du métier.
- [0196] Ladite couche externe peut être en aluminium.
- [0197] Dans encore un autre mode de réalisation, ledit procédé de préparation des trois variantes de la structure comprend de plus la fabrication d'au moins une couche (3') métallique, notamment en aluminium, directement en contact avec ladite seconde couche de renfort composite (2).
- [0198] Avantageusement, ledit procédé de préparation des trois variantes de la structure comprend de plus la fabrication d'une couche externe isolante métallique, ladite couche externe isolante étant la couche la plus externe de ladite structure.
- [0199] L'isolation peut être effectuée par une couche externe isolante à base de laine de roche.
- [0200] Elle peut être également effectuée par une couche externe isolante métallique, par mise sous vide de l'espace qui existe entre ladite couche externe métallique et ladite

couche externe isolante métallique.

- [0201] Selon un autre aspect, la présente invention concerne un article comprenant au moins deux tuyaux ou tubes assemblés par des embouts tels que définis ci-dessus.
- [0202] Exemples de réalisation
- [0203] Exemple 1 : préparation d'un réservoir avec une couche étanchéité en PCTFE fabriquée par extrusion/couchage de film par bobinage puis bobinage d'un composite carbone/Elium® sur la couche d'étanchéité.
- [0204] **Préparation d'une couche d'étanchéité (liner) en PCTFE**
- [0205] Matériau : préparation d'une couche d'étanchéité à base de PCTFEVOLTALEF® 302 (Arkema).
- [0206] Matériel
- [0207] Les extrudeuses sont classiques avec un rapport longueur/diamètre de la vis (L / D) de 20 à 25. Le taux de compression est de 2,5 à 3. La vitesse de rotation doit pouvoir être réglée à partir de 2 tours / minute.
- [0208] Les paramètres d'extrusion utilisés pour fabriquer les films en Voltalef® dans le cadre de cet exemple sont les suivants:
- [0209]

[Tableaux1]

	Epaisseur du film ( $\mu\text{m}$ )	100
Dimensions d'extrusion	Diamètre de vis conique (mm) Hastelloy C276	25
	L/D	20
	Taux de compression	3
	Largeur de la filière (mm) Hastelloy	200
	Ouverture de la filière (mm)	0,5
	Diamètre du rouleau de refroidissement (mm) Acier inoxydable poli	117
	Températures	Eau d'entrée du cylindre
Milieu du cylindre		285°C
Sortie du cylindre		300°C
Tête		310°C
Filière		315°C
Eau du rouleau de refroidissement		17°C
Vitesse	Vitesse de la vis (tr/mn)	12
	Couple (kg/m)	0,75
	Pression de fusion (kg/cm <sup>2</sup> )	240
	Vitesse de traction (m/min)	0,38

[0210] Le film ainsi obtenu est ensuite bobiné sur un mandrin pour former la couche d'étanchéité. Dans notre exemple 1, la couche d'étanchéité prend la forme d'un réservoir tubulaire avec deux dômes en ses extrémités, de diamètre 30cm et de longueur totale 1m.

[0211] **Préparation d'un réservoir avec couche d'étanchéité en PCTFE et composite Elium®**

[0212] Une fois la couche d'étanchéité fabriquée à partir de Voltalef® 302 (Arkema) comme précédemment décrit, on réalise la fabrication de la couche de renfort par en-

roulement filamentaire de préimprégnés Carbone/Elium®. Dans cet exemple, on utilise des fibres de carbone 24k de la société SGL (référence Sigrafil® C T24-5.0/270-V100) ensimées vinylester, soit un ensimage parfaitement compatible avec la résine Elium®. On place 4 bobines de fibres de carbone sur un dévidoir. Elles sont ensuite déroulées en maintenant une tension mécanique contrôlée en sortie de dévidoir, puis passent dans un bain de résine Elium® pour y être épanouies et préimprégnées. On contrôle dans cet exemple le taux de résine Elium® imprégné en adaptant la hauteur du bain de résine dans lequel viennent tremper les fibres et en régulant la vitesse de passage dans ce bain, donc le temps de séjour dans ce bain. La vitesse de défilement dans le bain est la même que la vitesse d'enroulement filamentaire et vaut 1m/s.

[0213] La résine Elium® utilisée dans cet exemple comporte deux types d'amorceurs de polymérisation, l'un étant photosensible, l'autre étant thermosensible. On pré-polymérise alors la résine à l'aide de LED UV et de lampes (tubes) UV juste avant que la mèche ne soit en contact avec le liner en Voltalef®. On maîtrise ainsi le degré de polymérisation de la résine et donc sa viscosité, paramètre important pour que la résine ne s'écoule pas trop mais soit suffisamment fluide pour pouvoir bien imprégner les fibres de carbone et permettre l'adhésion entre les différentes couches de ce multicouche de renfort. La pré-polymérisation se poursuit à l'aide de tubes UV placés autour du réservoir en cours de fabrication pour atteindre un degré de conversion plus élevé de la résine.

[0214] De manière très avantageuse, cette étape de pré-polymérisation (exothermique) n'engendre que peu de calories, permettant de ne pas chauffer le liner en Voltalef® et donc de conserver toutes ses propriétés inchangées. Dans cet exemple, on termine la polymérisation des couches de renfort composite dans une étuve à 80°C, la polymérisation étant possible grâce à l'amorceur thermosensible.

[0215] Exemple 2 : Réalisation d'un liner par injection moulage de Voltalef® 302 (Arkema)

[0216] Matériel : on utilise une presse à injecter pour réaliser deux demi-coquilles de forme demi-cylindrique. Les paramètres d'injection sont les suivants :

[0217] Le matériau utilisé doit résister à la corrosion et est en (Hastelloy® B or C ou Xalloy® 306) ; ici en Hastelloy® C.

[0218] Les températures utilisées dans le procédé sont les suivantes:

[0219] - Entrée du cylindre : 260-280 °C

[0220] - Milieu du cylindre : 270-295 °C

[0221] - Sortie du cylindre : 280-315 °C

[0222] - Buse : 315-350 °C

[0223] - Moule : 50-150 °C

[0224] Les deux demi-coquilles sont ensuite soudées pour réaliser la couche d'étanchéité à sa forme finale. Elle prend ici la forme d'un réservoir tubulaire avec deux dômes en ses

extrémités, de diamètre 30cm et de longueur totale 1m.

- [0225] La fabrication du réservoir se fait par enroulement filamentaire de tapes Carbone/PVDF, autour de cette couche d'étanchéité. Le PVDF utilisé est une formulation à base de Kynar 710 et comprenant 80% de cette résine et 20% de Kynar ADX 720 qui est un PVDF greffé anhydride maléique. La fibre utilisée est la fibre de carbone Hyosung 24k H2550 et la dépose des tapes se fait au moyen d'une machine robotisée de marque AFPT, équipée d'un chauffage laser, à la vitesse de dépose de 12m/mn.
- [0226] La miscibilité partielle du PVDF Kynar® 710 et du VOLTALEF® conduit à une soudure du renfort composite sur le liner, permettant de faire un réservoir de type V.

## Revendications

- [Revendication 1] Structure multicouche choisie parmi un réservoir, un tuyau ou tube, destinée au transport, à la distribution ou au stockage de l'hydrogène liquide, et comprenant une couche d'étanchéité (1) en contact avec l'hydrogène liquide, comprenant une composition comprenant un polymère P1 étant du polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE) et au moins une seconde couche (2) située au-dessus de ladite couche d'étanchéité, ladite seconde couche (2) étant une couche de renfort composite constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère P2 thermoplastique ou thermodurcissable.
- [Revendication 2] Structure multicouche selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite couche d'étanchéité (1) est constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement du polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE) et au moins l'une des dites couches de renfort composite la plus interne étant constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique qui est du PCTFE.
- [Revendication 3] Structure multicouche selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite couche de renfort composite (2) la plus interne est enroulée autour de ladite couche d'étanchéité (1), ladite couche d'étanchéité (1) étant constituée d'une composition comprenant majoritairement du polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), et au moins l'une des dites couches de renfort composite la plus interne étant constituée d'un matériau fibreux sous forme de fibres continues imprégné par une composition comprenant majoritairement au moins un polymère thermoplastique ou thermodurcissable.
- [Revendication 4] Structure multicouche selon la revendication 3, caractérisée en ce que ledit polymère de ladite composition de ladite couche de renfort (2) est un polymère thermoplastique.
- [Revendication 5] Structure multicouche selon la revendication 4, caractérisée en ce que ladite couche de renfort composite (2) la plus interne est soudée ou non à ladite couche d'étanchéité (1), en particulier elle est soudée.
- [Revendication 6] Structure multicouche selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce que ledit polymère de ladite composition de ladite couche de renfort (2) est un polymère thermoplastique,

ledit polymère P2 de chaque couche de renfort composite est partiellement ou totalement miscible avec le polymère P2 de la couche de renfort composite adjacente,

ledit polymère en PCTFE de la couche d'étanchéité (1) est partiellement ou totalement miscible avec le polymère P2 de la couche de renfort composite adjacente,

la miscibilité totale ou partielle desdits polymères étant définie par la différence de température de transition vitreuse du PCTFE et du polymère P2, dans le mélange, rapportées à la différence de température de transition vitreuse du PCTFE et du polymère P2, avant le mélange, et la miscibilité étant totale lorsque la dite différence est égale à 0, et la miscibilité étant partielle, lorsque ladite différence est différente de 0, et l'immiscibilité totale entre chaque polymère P2 ou entre P2 et le PCTFE étant exclue.

- [Revendication 7] Structure selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisée en ce que le dit polymère thermoplastique P2 de ladite composition de ladite couche de renfort (2) est du PCTFE.
- [Revendication 8] Structure multicouche selon la revendication 3, caractérisée en ce que le dit polymère de ladite composition de ladite couche de renfort (2) est un polymère thermodurcissable.
- [Revendication 9] Structure multicouche selon l'une des revendications 3 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend de l'intérieur vers l'extérieur une seule couche d'étanchéité (1) et une seule couche de renfort (2), ladite couche d'étanchéité étant en contact avec l'hydrogène liquide.
- [Revendication 10] Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que l'hydrogène est liquide à l'intérieur de ladite couche d'étanchéité.
- [Revendication 11] Structure multicouche selon la revendication 10, caractérisée en ce que la pression de l'hydrogène liquide à l'intérieur de ladite couche d'étanchéité est comprise de 0,08bar à 100bars et la température de l'hydrogène liquide est comprise entre 13,7°K et 33°K.
- [Revendication 12] Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que ladite structure est un réservoir.
- [Revendication 13] Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que ladite structure est un tuyau ou tube.
- [Revendication 14] Structure multicouche selon la revendications 13, caractérisée en ce que ladite structure est un tuyau ou tube comportant des embouts permettant d'assembler plusieurs tuyaux ou tubes les uns aux autres de manière

- étanche et/ou de les fermer.
- [Revendication 15] Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que ladite composition de ladite couche d'étanchéité comprend également des additifs, tels que les noirs de carbone, les nanotubes de carbone (NTC) ou les graphènes seuls ou en mélanges leur permettant d'absorber un rayonnement adapté à la soudure.
- [Revendication 16] Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que ladite composition de ladite couche de renfort composite comprend également des additifs, tels que les noirs de carbone, les nanotubes de carbone (NTC) ou les graphènes leur permettant d'absorber un rayonnement adapté à la soudure.
- [Revendication 17] Structure multicouche selon la revendication 16, caractérisée en ce que ladite composition est transparente à un rayonnement adapté à la soudure.
- [Revendication 18] Structure multicouche selon la revendication 15 ou 16, caractérisée en ce que la soudure est effectuée par un système choisi parmi le laser, un chauffage infra-rouge (IR), la torche à azote, un chauffage par LED UV, un chauffage par induction ou par micro-ondes ou chauffage hautes fréquences (HF).
- [Revendication 19] Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisée en ce que ladite structure comprend de plus au moins une couche externe isolante, ladite couche isolante étant la couche la plus externe de ladite structure.
- [Revendication 20] Structure multicouche selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisée en ce que le matériau fibreux est choisi parmi les fibres de verre, les fibres de carbone et les fibres de basalte ou à base de basalte.
- [Revendication 21] Procédé de fabrication d'une structure telle que définie dans l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de préparation de la couche d'étanchéité (1) par extrusion, en particulier par extrusion moulage ou extrusion soufflage, par moulage par compression, par extrusion compression, par moulage par injection ou par dépose de films.
- [Revendication 22] Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'enroulement de ladite couche de renfort composite (2) autour de ladite couche d'étanchéité (1) ou une étape de soudure de ladite couche de renfort composite (2) sur ladite couche d'étanchéité (1).
- [Revendication 23] Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'étape d'enroulement est effectuée par enroulement filamentaire.

- [Revendication 24] Procédé selon la revendication 22 ou 23, caractérisé en ce que l'étape de soudure est effectuée par un système choisi parmi le laser, un chauffage infra-rouge (IR), la torche à azote, un chauffage par LED UV, un chauffage par induction ou par micro-ondes ou chauffage hautes fréquences (HF).
- [Revendication 25] Procédé selon l'une des revendications 22 à 24 caractérisé en ce qu'il comprend de plus une étape de fabrication de la couche externe isolante (3) par-dessus ladite couche de renfort composite (2) la plus externe.
- [Revendication 26] Article comprenant au moins deux tuyaux ou tubes assemblés par des embouts tels que définis dans la revendication 14.

# 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 2019/170300 A1 (COLA GIANLUIGI [IT] ET  
AL) 6 juin 2019 (2019-06-06)

US 6 230 922 B1 (RASCHE CHRISTIAN [DE] ET  
AL) 15 mai 2001 (2001-05-15)

WO 2020/109709 A2 (ARKEMA FRANCE [FR])  
4 juin 2020 (2020-06-04)

**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