

①2 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.05.94.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 24.11.95 Bulletin 95/47.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : ELF ATOCHEM (S.A.) — FR.

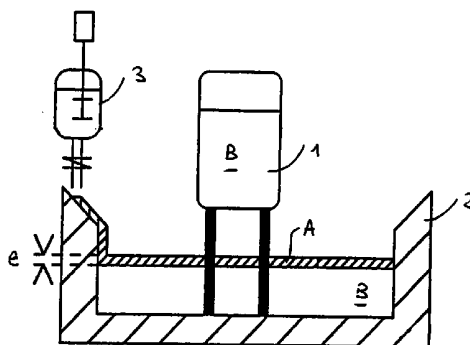
⑦2 Inventeur(s) : Luneteau Jacky.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Chaillot.

⑤4 Composition destinée à former une couverture étanche sur un liquide dégageant des vapeurs toxiques, et procédé pour la mise en œuvre de cette composition.

⑤7 Cette composition, destinée à former une couverture étanche et non toxique (A) sur un liquide (B) dégageant des vapeurs ou émanations toxiques par évaporation ou réaction avec les agents atmosphériques, est caractérisée par le fait qu'elle est constituée par un mélange comprenant (C) un liquide de faible tension de vapeur, miscible ou non miscible au liquide (B) et chimiquement inerte vis-à-vis de ce dernier; et (D) des particules solides, de faible densité, inertes vis-à-vis des liquides (B) et (C), choisies pour permettre d'augmenter l'écart de densité du liquide (C) par rapport au liquide (B), et pour constituer un mélange (A) capable de flotter sur la surface du liquide (B), même si un liquide (C) miscible au liquide (B) et/ou ayant une densité voisine de, voire même supérieure à, celle de ce dernier est utilisé, la miscibilité du liquide (C) avec le liquide (B) étant, dans ce cas, empêchée par le mouillage préalable des particules solides (D) par le liquide (C).



FR 2 720 004 - A1



COMPOSITION DESTINEE A FORMER UNE COUVERTURE ETANCHE SUR UN LIQUIDE DEGAGEANT DES VAPEURS TOXIQUES, ET PROCEDE POUR LA MISE EN OEUVRE DE CETTE COMPOSITION

La présente invention concerne une composition
5 destinée à former une couverture étanche sur un liquide dégageant des vapeurs ou émanations toxiques par évaporation ou réaction avec des agents atmosphériques. L'invention concerne également le procédé pour la mise en oeuvre de cette composition, afin d'assurer la protection contre ces vapeurs
10 ou émanations.

Il n'y a pas de limitation quant aux liquides dégageant des vapeurs toxiques contre lesquelles une protection est recherchée, mais on peut citer, à titre d'exemples, le bichlorure de soufre SCl_2 , le monochlorure de
15 soufre S_2Cl_2 et le trichlorure de phosphore PCl_3 .

En usine, les bacs contenant ces liquides sont généralement placés dans des cuves de rétention, capables de recevoir le liquide en cas de rupture accidentelle du bac ou d'une canalisation. Ce dispositif, illustré par la figure
20 unique du dessin annexé, permet d'éviter l'épandage sur une grande surface et limite la pollution à la surface de la cuve de rétention. Dans cette situation, les produits réactifs et sensibles à l'humidité, que sont notamment ceux cités ci-dessus, dégagent des vapeurs toxiques d' H_2S , HCl , Cl_2 , SO_2 ,
25 etc., lorsqu'ils sont au contact de l'atmosphère humide. Ces vapeurs toxiques sont alors susceptibles de polluer l'environnement.

On a donc recherché des solutions permettant de protéger l'environnement en cas d'épandage d'un produit
30 toxique dans une cuve de rétention, afin de donner à l'industriel le temps de réagir pour pomper, récupérer ou neutraliser le produit sans danger pour l'environnement. C'est ainsi qu'on a proposé de former, sur le liquide toxique répandu, une couverture étanche par un second liquide non
35 miscible au premier, non réactif, de densité plus faible. Malheureusement, la mise en application de ce système se heurte à deux problèmes majeurs, à savoir, d'une part, la

grande miscibilité des produits toxiques avec des liquides chimiquement inertes, tels que le décane, l'heptane, le phtalate de dioctyle, les polysiloxanes, etc., et, d'autre part, la violente réactivité avec l'un des rares liquides non
5 miscibles connus, à savoir l'eau.

La Société déposante a ainsi essayé divers liquides, tels que l'huile de silicone (RHODORSIL 710), le décane, le dodécane, l'huile TRANSELF (type B), l'huile ESSO (ESSRI 100), l'huile VOLTALEF PC FFI 3XA, le fuel, l'huile de
10 paraffine, le phtalate de dioctyle, pour assurer une protection contre SCl_2 , et elle a constaté que ces liquides se mélangent avec le produit à protéger, conduisant à un dégagement d'HCl et à une formation de S libre. L'effet de couverture étanche espéré vis-à-vis de l'humidité
15 atmosphérique n'est donc pas apporté.

Parallèlement, la Société déposante a essayé l'utilisation, pour réaliser cette couverture étanche, de particules solides de densité inférieure à 1, tels que le polyéthylène, le polypropylène, les micro-ballons de verre et
20 les billes d'argile expansé. Ces solides, utilisés à l'état pur, en couches de 3 cm d'épaisseur sur la surface du liquide à protéger, ont conduit à l'effet inverse de celui recherché, à savoir à une augmentation de la surface d'échange avec l'humidité atmosphérique et un fort dégagement de gaz
25 toxique.

La Société déposante est finalement parvenue à mettre au point une composition appropriée pour résoudre le problème posé. Cette composition, destinée à former une couverture étanche et non toxique (A) sur un liquide (B) dont
30 on veut se protéger des vapeurs ou émanations toxiques, est caractérisée par le fait qu'elle est constituée par un mélange comprenant :

(C) un liquide de faible tension de vapeur, miscible ou non miscible au liquide (B) et chimiquement inerte vis-à-vis
35 de ce dernier ; et

(D) des particules solides, de faible densité, inertes vis-à-vis des liquides (B) et (C), choisies pour permettre d'augmenter l'écart de densité du liquide (C) par rapport au liquide (B), et pour constituer un mélange (A) capable de flotter sur la surface du liquide (B), même si un liquide (C) miscible au liquide (B) et/ou ayant une densité voisine de, voire même supérieure à, celle de ce dernier est utilisé, la miscibilité du liquide (C) avec le liquide (B) étant, dans ce cas, empêchée par le mouillage préalable des particules solides (D) par le liquide (C).

Le liquide (C) est avantageusement constitué par au moins un composé choisi parmi le phtalate de dioctyle, le phtalate de di(2-éthylhexyle), fabriqué par la Société ELF ATOCHEM S.A. sous la dénomination "GARBEFLEX DOP-S", et les silicones, comme le produit commercialisé sous la dénomination de RHODORSIL 47 V 100 000.

Les particules solides (D) sont avantageusement des micro-ballons de verre chimiquement stables. Ces micro-ballons de verre ont notamment des propriétés chimiques semblables à celles d'un verre à base de borosilicate de soude et de chaux. Leur forme est avantageusement sphérique pour un rapport optimal volume/surface. Ils sont ininflammables, non poreux et ont notamment une dimension comprise entre 20 et 500 micromètres.

Dans la composition selon l'invention, le liquide (C) représente notamment de 95 à 81 % en poids, en particulier de 86 à 84 % en poids, du mélange (C) + (D), et les particules solides (D), de 5 à 19 % en poids, en particulier de 14 à 16 % en poids dudit mélange.

Le mélange (C) + (D) selon l'invention présente généralement une consistance allant de liquide à pâteuse.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins un agent de thixotropie (E), inerte vis-à-vis du liquide (B), capable d'augmenter la viscosité du liquide (C), le cas échéant jusqu'à l'obtention d'une consistance pâteuse, pour retarder ou annuler les phénomènes

de convection entre les liquides (B) et (C). De préférence, la composition selon l'invention contient au moins un agent de thixotropie (E) hydrophobe, capable de limiter l'interaction de l'humidité atmosphérique vis-à-vis de la
5 couverture étanche (A) et du liquide (B), et capable de ralentir les phénomènes de décantation (liquide (C)/solide (D)).

L'agent de thixotropie hydrophobe (E) est notamment un gel de silice hydrophobe tel que ceux ayant des
10 groupements méthyle à leur surface et commercialisés sous les dénominations AEROSIL R 202, R 805, R 812, R 972 et R 974 de surface spécifique respectivement 90, 150, 260, 110 et 170 m².

Le ou les agents de thixotropie (E) représentent
15 généralement jusqu'à 5 % en poids du mélange (C) + (D).

La composition selon l'invention peut également comprendre au moins un agent d'étalement (F), inerte vis-à-vis du liquide (B), consistant en un liquide de faible viscosité, capable de favoriser l'étalement de la
20 couverture (A) sur le liquide (B) et un bon jointolement de celle-ci autour des obstacles. De préférence, la composition comprend au moins un agent d'étalement (F) de forte tension de vapeur, capable de s'évaporer rapidement en surface lorsque la couverture (A) est étalée sur le liquide (B).

Le ou les agents d'étalement (F) de forte tension
25 de vapeur sont avantageusement choisis parmi le 1,1,1-trichloroéthane et les hydrofluoroalcanes à la condition qu'ils soient chimiquement inertes, tels que le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (134a), le pentafluoroéthane (125),
30 le 1,1,1-trifluoroéthane (143a).

Le ou les agents d'étalement (F) représentent généralement jusqu'à 15 % en poids du mélange (C) + (D), avantageusement, de 0 à 5 % en poids dudit mélange.

La présente invention concerne également un procédé
35 pour former une couverture étanche (A) sur un liquide (B) dégageant des vapeurs ou émanations toxiques par évaporation ou réaction avec des agents atmosphériques, caractérisé par

le fait qu'on recouvre le liquide (B) par une couche de la composition telle que définie ci-dessus. On forme notamment une couche d'une épaisseur de l'ordre de 2 à 5 cm.

Le liquide (B) est, par exemple, comme indiqué ci-dessus, SCl_2 , S_2Cl_2 ou PCl_3 , répandu accidentellement dans une cuve de rétention dans laquelle a été placé un bac contenant ledit liquide (B) et qui est capable de contenir ce dernier en cas de rupture accidentelle dudit bac ou d'une canalisation.

10 Sur la figure unique du dessin annexé, on a représenté, de façon schématique, un exemple de dispositif permettant de distribuer la composition selon l'invention pour déposer une couverture étanche (A) sur un liquide (B).

Ce dernier est contenu dans un bac 1 reposant sur 15 des pieds, l'ensemble étant placé dans une cuve de rétention 2, dont la bordure supérieure est inclinée vers l'intérieur de la cuve. Un réservoir 3 de la composition selon l'invention est disposé au-dessus de la cuve 2. En cas de rupture accidentelle du bac 1, du liquide (B) se répand 20 dans la cuve 2, et l'on ouvre le réservoir 3 pour permettre à la composition selon l'invention de couler contre le bord supérieur oblique de la cuve 2, et de venir former une couverture (A) étanche aux vapeurs et émanations produites par le liquide (B), sur une épaisseur (e) généralement 25 comprise entre 3 et 5 cm.

Les exemples ci-après illustrent l'invention, sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1

On a préparé la composition suivante, destinée à 30 former une couverture étanche (A) sur un liquide (B) constitué par SCl_2 , S_2Cl_2 , PCl_3 ou tout autre produit réputé toxique pour ses vapeurs ou les dégagements gazeux qu'il produit par réaction avec l'humidité atmosphérique :

	Phtalate de dioctyle, commercialisé par la Société "ELF ATOCHEM S.A.", sous la dénomination "GARBEFLEX DOP-S"	
5	(liquide C)	85 parties en poids
	Micro-ballons de verre de densité 0,2 et de diamètre moyen 177 μm (moins de 5 % en poids retenus sur le tamis de 177 μm),	
10	commercialisés par la Société "SICOMIN COMPOSITE" sous la dénomination "K20" (solide D)	15 parties en poids
	Gel de silice hydrophobe, commercialisé par la Société	
15	"SICOMIN COMPOSITE" sous la dénomination "Aerosil 202" (solide E)	2 parties en poids
	1,1,1-trichloroéthane commercialisé par la Société "ELF ATOCHEM S.A."	
20	sous la dénomination "Baltane" (liquide F)	5 parties en poids

Les constituants sont mélangés de la façon
suivante : on verse le solide (E) dans le liquide (C), on
agite énergiquement, puis on verse le solide (D) dans le
25 mélange (C) + (E) et on malaxe sans agitation cisailante
pour ne pas casser les micro-ballons. Enfin, on ajoute le
liquide (F). Si besoin est, on malaxe l'ensemble quelques
minutes avant l'épandage pour obtenir une composition
coulable onctueuse au moment de la coulée. Après épandage et
30 au bout de quelques heures, la composition présente un aspect
plus pâteux.

Le liquide (C) est miscible et non réactif avec le
liquide (B).

Les particules solides (D) sont inertes vis-à-vis
35 des liquides (B), (C) et (F). Elles permettent d'abaisser la
densité du mélange liquide (C) + solides (D) de 11%, ce qui
améliore l'effet de couverture. La rétention du liquide (C)
sur les parois des micro-ballons de verre limite les effets
de convection du mélange liquide (C) + solides (D) avec le
40 liquide (B).

Le solide (E) limite les phénomènes d'hydratation du liquide principal (C). Son effet thixotrope est très intéressant, car il permet d'augmenter la viscosité du liquide (C) dans un rapport pouvant aller de 1 à 100, jusqu'à 5 l'obtention d'une pâte. Ceci retarde et annule les phénomènes parasites de convection entre la composition destinée à former la couverture étanche (A) et le liquide (B).

Le liquide (F) permet d'apporter une fluidité à la 10 pâte précédemment fabriquée, ce qui permet un bon étalement et un bon jointolement de la couche protectrice (A) autour des obstacles ; en surface, le liquide (F) s'évapore et redonne un effet plus consistant et plus dur après étalement.

Exemple 2 : Essais de couverture étanche réalisés en
15 laboratoire

Les essais consistent à suivre les pertes de poids en fonction du temps d'un récipient contenant le liquide (B) exposé à l'atmosphère. L'épaisseur de ce liquide (B) à 20 émanations toxiques est de 3 cm, et la surface d'évaporation est de 83,3 cm².

Durant la même période et dans les mêmes conditions, on suit aussi les pertes de poids, en fonction du temps, d'un récipient contenant le liquide (B), recouvert d'une couche de 2 cm du mélange liquide (A) exposé à 25 l'atmosphère. La couverture (A) a un aspect lisse.

Les Tableaux 1 à 3 ci-après rendent compte des pertes de poids et montrent l'efficacité du système avec couverture (A), par rapport à celui sans couverture.

TABLEAU 1

Liquide B		S _{Cl} ₂		
Couverture A		sans	avec	
5	Perte de poids (kg/m ²)	au bout de 28 heures	15,370	0,072
		au bout de 4 jours	évaporation du produit	0,080

TABLEAU 2

Liquide B		S ₂ Cl ₂		
Couverture A		sans	avec	
10	Perte de poids (kg/m ²)	au bout de 21 heures	2,677	0,036
		au bout de 7 jours	25,006	0,180

TABLEAU 3

Liquide B		PCl ₃		
Couverture A		sans	avec	
15	Perte de poids (kg/m ²)	au bout de 26 heures	12,149	0,024
		au bout de 7 jours	25,534	0,300

Exemple 3 : Essais en extérieur

Des essais sur des surfaces de 1 m² ont été réalisés avec SCl₂ de la façon suivante : après déversement du SCl₂ dans une cuvette, l'atmosphère environnante était
 20 irrespirable sans masque à gaz ; des rideaux d'eau sous le vent protégeaient l'environnement.

On a déversé ensuite, sur SCl₂, le mélange préparé à l'Exemple 1 pour former une couverture (A) de 4 cm d'épaisseur. Il est alors devenu possible de se déplacer
 25 autour de la cuve sans masque à gaz et sans percevoir d'odeur, les rideaux d'eau n'étant plus nécessaires.

REVENDICATIONS

1 - Composition destinée à former une couverture étanche et non toxique (A) sur un liquide (B) dégageant des vapeurs ou émanations toxiques par évaporation ou réaction
5 avec les agents atmosphériques, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par un mélange comprenant :

(C) un liquide de faible tension de vapeur, miscible ou non miscible au liquide (B) et chimiquement inerte vis-à-vis de ce dernier ; et

10 (D) des particules solides, de faible densité, inertes vis-à-vis des liquides (B) et (C), choisies pour permettre d'augmenter l'écart de densité du liquide (C) par rapport au liquide (B), et pour constituer un mélange (A) capable de flotter sur la surface du
15 liquide (B), même si un liquide (C) miscible au liquide (B) et/ou ayant une densité voisine de, voire même supérieure à, celle de ce dernier est utilisé, la miscibilité du liquide (C) avec le liquide (B) étant,
20 dans ce cas, empêchée par le mouillage préalable des particules solides (D) par le liquide (C).

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le liquide (C) est constitué par au moins un composé choisi parmi le phtalate de dioctyle, le phtalate de di(2-éthylhexyle) et les silicones.

25 3 - Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que les particules solides (D) sont des micro-ballons de verre.

4 - Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le liquide (C) représente
30 de 95 à 81 % en poids du mélange (C) + (D), et les particules solides (D), de 5 à 19 % en poids dudit mélange.

5 - Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de thixotropie (E), inerte vis-à-vis du
35 liquide (B), capable d'augmenter la viscosité du liquide (C), le cas échéant jusqu'à l'obtention d'une consistance pâteuse,

pour retarder ou annuler les phénomènes de convection entre les liquides (B) et (C).

6 - Composition selon la revendications 5, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un agent 5 de thixotropie (E) hydrophobe, capable de limiter l'interaction de l'humidité atmosphérique vis-à-vis de la couverture étanche (A) et du liquide (B), et capable de ralentir les phénomènes de décantation (liquide (C) / solide (D)).

10 7 - Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que l'agent de thixotropie hydrophobe (E) est un gel de silice hydrophobe.

8 - Composition selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisée par le fait que le ou les agents de 15 thixotropie (E) représentent jusqu'à 5 % en poids du mélange (C) + (D).

9 - Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent d'étalement (F), inerte vis-à-vis du 20 liquide (B), consistant en un liquide de faible viscosité, capable de favoriser l'étalement de la couverture (A) sur le liquide (B) et un bon jointolement de celle-ci autour des obstacles.

10 - Composition selon la revendication 9, 25 caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un agent d'étalement (F) de forte tension de vapeur, capable de s'évaporer rapidement en surface lorsque la couverture (A) est étalée sur le liquide (B).

11 - Composition selon la revendication 10, 30 caractérisée par le fait que les agents d'étalement (F) de forte tension de vapeur sont choisis parmi le 1,1,1-trichloroéthane et les hydrofluoroalcanes.

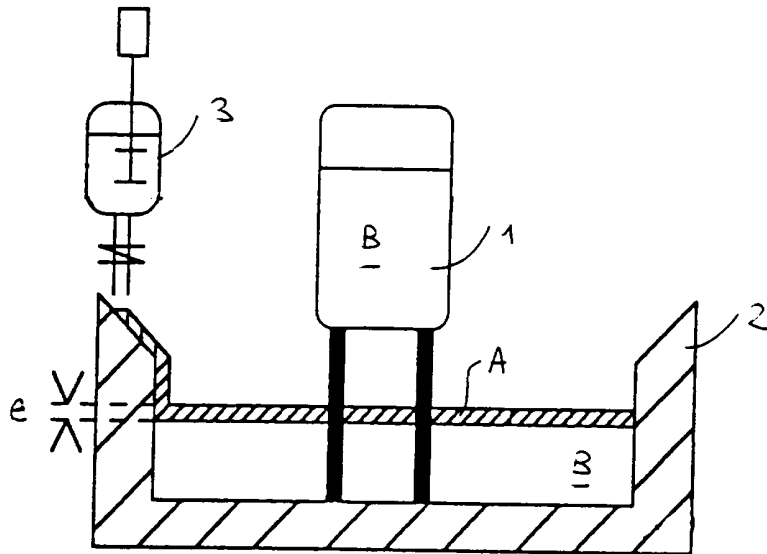
12 - Composition selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisée par le fait que le ou les agents 35 d'étalement (F) représentent jusqu'à 15 % en poids du mélange (C) + (D).

13 - Procédé pour former une couverture étanche (A) sur un liquide (B) dégageant des vapeurs toxiques par évaporation ou réaction avec les agents atmosphériques, caractérisé par le fait qu'on recouvre le liquide (B) par une
5 couche de la composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 12.

14 - Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait qu'on forme une couche d'une épaisseur de l'ordre de 2 à 5 cm.

10 15 - Procédé selon l'une des revendications 13 et 14, caractérisé par le fait que le liquide (B) est $S\text{Cl}_2$, $S_2\text{Cl}_2$ ou PCl_3 , répandu accidentellement dans une cuve de rétention dans laquelle a été placé un bac contenant ledit liquide (B) et qui est capable de contenir ce dernier en cas
15 de rupture accidentelle dudit bac ou d'une canalisation.

Figure Unique



INSTITUT NATIONAL

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

de la

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

FA 499228
FR 9405999

PROPRIETE INDUSTRIELLE

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-4 414 246 (H. ISHIZUKA) * colonne 1, ligne 51-56 * * colonne 2; exemples 1,2 * ---	1
X	WO-A-90 13488 (LOMASNEY) * revendications * ---	1
X	EP-A-0 537 999 (MERCK) * page 7, ligne 47 * ---	1
A	US-A-4 312 647 (H. TSUCHIYA ET AL.) * revendications * ---	2
A	EP-A-2 553 011 (WEBER) * page 4, ligne 12-16 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		A62D
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
27 Décembre 1994		Dalkafouki, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

3

EPO FORM 1503 03.82 (POA/C13)