Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2409026 C 2009/12/08

(11)(21) 2 409 026

(12) BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT

(13) C

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2001/04/24
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2001/11/22
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2009/12/08
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2002/11/14
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2001/001244
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2001/088057
(30) Priorité/Priority: 2000/05/19 (FR00/06489)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C09K 5/06* (2006.01), *E21B 17/01* (2006.01), *E21B 36/00* (2006.01), *F16L 59/14* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
CHOMARD, ANGELE, FR;
HIPEAUX, JEAN-CLAUDE, FR;
JARRIN, JACQUES, FR

(73) Propriétaires/Owners:
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, FR;
BOUYGUES OFFSHORE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE POUR FABRIQUER UN MATERIAU A CHANGEMENT DE PHASE QUASI-INCOMPRESSIBLE ET A FAIBLE CONDUCTIVITE THERMIQUE, ET PRODUIT OBTENU PAR LE PROCEDE

(54) Title: METHOD FOR MAKING A QUASI-INCOMPRESSIBLE PHASE-CHANGE MATERIAL WITH LOW THERMAL CONDUCTIVITY, AND RESULTING PRODUCT

(57) Abrégé/Abstract:
Procédé pour fabriquer un matériau à base de matériaux à changement de phase (PCM), quasi-incompressible et présentant une faible conductivité thermique, produits obtenus par le procédé et applications. Le procédé comporte la combinaison avec un matériau à changement de phase à l'état liquide (PCM) d'un agent épaississant choisi pour réduire très fortement la convection thermique, le matériau formé ayant selon les combinaisons effectuées une structure gélifiée ou bien un système dispersé de type colloïdal. Le PCM est constitué d'un mélange de composés chimiques de la famille des alcanes: paraffines, cires, alcools gras, acides gras, etc., et l'agent épaississant peut être de nature organique (urées aromatiques), organométalliques (savons alcalins ou alcalino-terreux) ou purement inorganique (silice, silico-aluminates tels que bentonite rendue oléophie, etc.). Applications pour l'isolation thermique de récipients ou de conduites, et notamment pour l'isolation de conduites d'hydrocarbures.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
22 novembre 2001 (22.11.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/88057 A1

(51) Classification internationale des brevets[6] : C09K 5/06, E21B 36/00, F16L 59/14

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/01244

(22) Date de dépôt international : 24 avril 2001 (24.04.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/06489 19 mai 2000 (19.05.2000) FR

(71) Déposants *(pour tous les États désignés sauf US)* : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE** [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR). **BOUYGUES OFFSHORE** [FR/FR]; Centre d'Affaires de Saint-Quentin-en-Yvelines, 3, rue Stephenson, F-78180 Montigny-le-Bretonneux (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **CHOMARD, Angèle** [FR/FR]; 23, rue du Rocher, F-75008 Paris (FR). **HIPEAUX, Jean-Claude** [FR/FR]; 22, rue de la Fraternité, F-92700 Colombes (FR). **JARRIN, Jacques** [FR/FR]; 5, rue de Stalingrad, F-92000 Nanterre (FR).

(74) Mandataire : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison (FR).

(81) États désignés *(national)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés *(régional)* : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) **Title:** METHOD FOR MAKING A QUASI-INCOMPRESSIBLE PHASE-CHANGE MATERIAL WITH LOW THERMAL CONDUCTIVITY, AND RESULTING PRODUCT

(54) **Titre :** PROCEDE POUR FABRIQUER UN MATERIAU A CHANGEMENT DE PHASE QUASI-INCOMPRESSIBLE ET A FAIBLE CONDUCTIVITE THERMIQUE, ET PRODUIT OBTENU PAR LE PROCEDE

(57) **Abstract:** The invention concerns a method for making a quasi-incompressible phase-change material (PCM) having low thermal conductivity, the resulting products and their uses. The method consists in combining with a phase-change material (PCM) in liquid state a thickening agent selected to reduce significantly thermal convection, the formed material having, depending on the combinations performed, a gelled structure or a colloidal dispersed system. The PCM consists of a mixture of chemical compounds of the family of alkanes, paraffins, waxes, fatty alcohols, fatty acids and the like, and the thickening agent can be organic (aromatic ureas), organometallic (alkaline or alkaline-earth soaps) or purely inorganic (silica, silico-aluminates such as bentonite made oleophilic). The invention is useful for thermal isolation of containers or ducts, and in particular for thermal insulation of hydrocarbon ducts.

(57) **Abrégé :** Procédé pour fabriquer un matériau à base de matériaux à changement de phase (PCM), quasi-incompressible et présentant une faible conductivité thermique, produits obtenus par le procédé et applications. Le procédé comporte la combinaison avec un matériau à changement de phase à l'état liquide (PCM) d'un agent épaississant choisi pour réduire très fortement la convection thermique, le matériau formé ayant selon les combinaisons effectuées une structure gélifiée ou bien un système dispersé de type colloïdal. Le PCM est constitué d'un mélange de composés chimiques de la famille des alcanes: paraffines, cires, alcools gras, acides gras, etc., et l'agent épaississant peut être de nature organique (urées aromatiques), organométalliques (savons alcalins ou alcalino-terreux) ou purement inorganique (silice, silico-aluminates tels que bentonite rendue oléophie, etc.). Applications pour l'isolation thermique de récipients ou de conduites, et notamment pour l'isolation de conduites d'hydrocarbures.

WO 01/88057 A1

PROCEDE POUR FABRIQUER UN MATERIAU A CHANGEMENT DE PHASE QUASI-INCOMPRESSIBLE ET A FAIBLE CONDUCTIVITE THERMIQUE, ET PRODUIT OBTENU PAR LE PROCEDE

La présente invention concerne un procédé pour fabriquer un matériau à base de matériaux à changement de phase (PCM), quasi-incompressible et présentant une faible conductivité thermique, produits obtenus par le procédé et applications.

Le matériau selon l'invention peut servir comme isolant thermique dans de nombreux domaines, notamment pour l'isolation thermique de conduites ou pipes où circulent des fluides susceptibles de changements d'état importants sous l'influence de la température : cristallisation de paraffines, dépôts d'hydrates, glaces, etc.

C'est le cas par exemple dans le domaine de la production d'hydrocarbures. L'isolation thermique des conduites sous-marines notamment s'avère dans de nombreux cas nécessaire pour maintenir les fluides en écoulement et pour éviter le plus longtemps possible la formation d'hydrates ou de dépôt riches en paraffines ou en asphaltènes. Les développements de champs pétroliers en mer profonde, cumulent souvent ces inconvénients qui sont particulièrement à redouter dans le cas d'arrêts de production.

Etat de la technique

Différentes techniques de calorifugeage sont décrites par exemple dans les documents suivants: FR 2788100 (publiée le 7 juillet 2000), JP 2 176 299 (publiée le 9 juillet 1990), ou WO 97/47174 (publiée le 18 décembre 1997).

Le calorifugeage peut être effectué par différents procédés. A terre ou en faible immersion, on utilise des matériaux solides poreux cellulaire ou laineux bloquant la convection de gaz à faible conductivité thermique. La compressibilité de ces matériaux poreux interdit d'utiliser cette technique à profondeur relativement élevée.

Une autre technique connue consiste à envelopper la conduite d'une première couche d'un matériau poreux imbibé de paraffine par exemple dont le coefficient d'isolation thermique plus faible que ceux obtenus avec la technique de piégeage de gaz rappelée ci-dessus, et d'une deuxième couche d'un matériau réfractaire renforçant l'effet de la première couche. Une telle solution n'est cependant pas utilisable dans l'eau.

D'autres solutions existent convenant mieux pour des utilisations à des profondeurs d'immersion élevées. On peut utiliser par exemple :

- des revêtements en matériaux polymères massifs quasi-incompressibles à base de polyuréthane, polyéthylène, polypropylène etc. qui cependant présentent une conductivité thermique assez moyenne, insuffisante pour éviter les inconvénients en cas d'arrêts de production ; ou
- des revêtements en matériaux syntactiques constituées de billes creuses contenant un gaz et résistantes à la pression extérieure, noyées dans des liants tels que du béton, une résine époxy, etc., dont la conductivité est plus faible que celle des matériaux compacts mais qui sont nettement plus coûteux.

On peut également protéger la conduite où circulent les fluides par une conduite extérieure résistant à la pression hydrostatique. Dans l'espace annulaire entre elles, on interpose par exemple un calorifuge à faible conductivité thermique laissé à la pression atmosphérique ou mis sous vide avec des cloisonnements placés à intervalles réguliers pour des raisons de sécurité.

Il est également connu d'interposer, entre la conduite et une enveloppe de protection déformable, une matrice absorbante gainant la conduite, imprégnée d'un matériau quasi incompressible à changement de phase liquide/solide à une température de fusion supérieure à celle du milieu environnant et inférieure à celles des fluides circulant dans la conduite

Les matériaux à changement de phase (PCM) se comportent comme des accumulateurs de chaleur. Ils restituent cette énergie au cours de leur solidification (cristallisation) ou absorbent cette énergie au cours de leur fusion et ce, de manière réversible. Ces matériaux peuvent donc permettre d'augmenter la durée des arrêts de production sans risquer le colmatage des conduites par refroidissement prématuré de leur contenu.

Comme exemples connus de matériaux à changement de phase, on peut citer les composés chimiques de la famille des alcanes $C_nH_{2n+2,}$ tels que par exemple des paraffines (C_{12} à C_{60}), qui présentent un bon compromis entre les propriétés thermiques et thermodynamiques (température de fusion, chaleur latente de fusion, conductivité thermique, capacité calorifique) et le coût. Ces composés sont stables thermiquement dans la gamme des températures d'utilisation envisagées et ils sont compatibles avec une utilisation en milieu marin du fait de leur insolubilité dans l'eau et de leur très faible niveau de toxicité. Ils sont donc par exemple bien adaptés à l'isolation thermique des conduites pour grands fonds.

La température de changement d'état de ces matériaux à changement de phase est liée au nombre de carbones de la chaîne hydrocarbonée et est donc adaptable à une application particulière. Pour obtenir un changement de phase autour de 30°C, on pourra par exemple utiliser un mélange de paraffines majoritaire en C_{18} tel que le Limpar 18-20 commercialisé par la société CONDEA Augusta S.p.A..

L'utilisation de cires, de normal paraffines, d'isoparaffines à chaîne longue (C_{30} - C_{40}) très faiblement ramifiées (1 ou 2 ramifications), d'alkylcycloalcanes branchés à chaîne longue ou d'alkylaromatiques branchés à chaîne longue également faiblement ramifiés, d'alcools gras ou d'acides gras peut également être considérée.

Au-dessus de leur température de fusion Tf, les matériaux à changement de phase (PCM) sont en phase liquide et leur viscosité est faible. Pour corriger ce défaut particulièrement gênant dans certaines applications, notamment dans la fabrication de récipients à double paroi ou de poches de stockage d'énergie, il est connu de leur ajouter un agent épaississant tel que de la silice pour les solidifier et éviter les fuites.

Les matériaux à changement de phase (PCM) présentent également l'inconvénient que leur état liquide visqueux favorise les pertes thermiques par convection.

Suivant un aspect préféré, l'invention concerne un procédé pour fabriquer un matériau à base de matériaux à changement de phase (PCM), présentant une faible conductivité thermique, caractérisé en ce qu'il comporte la combinaison avec un matériau à changement de phase,

- d'un agent épaississant dispersé dans le matériau à changement de phase, ledit agent épaississant étant choisi parmi les agents

épaississants inorganiques, les agents épaississants organiques, les agents épaississants organo-métalliques, les polyurées aromatiques et les pigments colorés; ou

- d'un agent épaississant formant avec le matériau à changement de phase une structure gélifiée, ledit agent épaississant étant choisi parmi
  - soit les savons métalliques, cette combinaison étant obtenue par action de bases sur des acides gras ou des corps gras,
  - soit les savons complexes d'aluminium, de calcium ou de lithium obtenus par neutralisation *in situ* d'acides dissymétriques;

l'agent épaississant étant choisi pour réduire très fortement la convection thermique à une température supérieure à la température de fusion du matériau à changement de phase.

Suivant un autre aspect préféré, l'invention concerne un matériau à base de matériaux à changement de phase (PCM) présentant une faible conductivité thermique à une température supérieure à la température de fusion du matériau à changement de phase, caractérisé en ce qu'il comporte en combinaison un matériau à changement de phase (PCM) et un agent épaississant choisi pour réduire très fortement la convection thermique à une température supérieure à la température de fusion du matériau à changement de phase, ledit agent épaississant étant :

- choisi parmi les agents épaississants inorganiques, les agents épaississants organiques, les agents épaississants organo-métalliques. les polyurées aromatiques et les pigments colorés, ou
- choisi parmi

- soit les savons métalliques, cette combinaison étant obtenue par action de bases sur des acides gras ou des corps gras, ou

- soit les savons complexes d'aluminium, de calcium ou de lithium obtenus par neutralisation *in situ* d'acides dissymétriques, ces agents formant avec le matériau à changement de phase une structure gélifiée.

Il comporte la combinaison, avec un matériau à changement de phase, d'un agent épaississant choisi pour réduire très fortement la

convection thermique à une température supérieure à la température de fusion du matériau à changement de phase.

Suivant un mode de mise en en œuvre, le procédé comporte la combinaison d'un agent épaississant dispersé dans le matériau à changement de phase.

Suivant un autre mode de mise en en œuvre, le procédé comporte la combinaison d'un agent épaississant formant avec le matériau à changement de phase une structure gélifiée.

Le produit à base de matériaux à changement de phase (PCM) présentant une faible conductivité thermique selon l'invention, comporte en combinaison un agent épaississant choisi pour réduire très fortement la convection thermique à une température supérieure à la température de fusion du matériau à changement de phase.

Suivant un mode de réalisation le produit comporte en combinaison un matériau à changement de phase (PCM) et au moins un savon métallique, cette combinaison étant obtenue par action de bases sur des acides gras ou des corps gras.

Suivant un autre mode de réalisation le produit comporte en combinaison un matériau à changement de phase (PCM) et des savons complexes d'aluminium, de calcium ou de lithium obtenus par neutralisation in situ d'acides dissymétriques.

Suivant un autre mode de réalisation le produit comporte en combinaison un matériau à changement de phase (PCM) et au moins un épaississant inorganique (graphite, gel de silice hydrophobe, silico-aluminates rendus oléophiles, etc.).

Suivant un autre mode de réalisation, le produit comporte en combinaison au moins un épaississant organique ou organo-métallique de type polyurée aromatique ou des pigments colorés, dispersé dans un matériau à changement de phase (PCM).

Le produit pourra éventuellement inclure des agents anti-oxydants ou antibactériens, des inhibiteurs de corrosion ou une charge insoluble destinée à ajuster sa densité ou sa conductivité thermique, des additifs destinés à améliorer sa stabilité ou encore un solvant destiné à contrôler la viscosité.

Suivant un autre aspect préféré, l'invention concerne des applications pour l'isolation thermique en général. Suivant un autre aspect préféré, l'invention concerne l'application d'un matériau tel que défini précédemment, pour:

- l'isolation thermique de conduites d'acheminement de fluides, le produit étant utilisé comme revêtement des conduites;
- l'isolation thermique de conduites d'acheminement de fluides, le produit étant utilisé comme revêtement des conduites et interposé entre elles et une enveloppe extérieure de protection;
- l'isolation thermique de conduites d'acheminement de fluides, par injection du matériau dans l'intervalle entre les conduites et une enveloppe extérieure de protection; ou
- l'isolation thermique de conduites sous-marines en mer profonde pour l'acheminement de fluides, par injection du matériau dans l'intervalle entre les conduites et une enveloppe extérieure de protection.

Il peut être appliqué en particulier pour l'isolation thermique de conduites d'acheminement d'hydrocarbures, où il est utilisé comme revêtement direct ou interposé (injecté) entre les conduites et une enveloppe extérieure de protection.

D'autres caractéristiques et avantages du procédé et du matériau produit selon l'invention, ainsi que des exemples d'application seront décrits ci-après.

DESCRIPTION DETAILLEE

Le procédé de fabrication comme on l'a vu, consiste à disperser, dans un matériau à changement de phase (ci-après PCM), un agent épaississant ou gélifiant insoluble choisi pour diminuer à la fois la viscosité du PCM et la convection thermique du PCM à l'état liquide, de manière à former une substance isolante à convection bloquée ayant une consistance semi-fluide à solide.

Le composant liquide, constituant la phase continue, peut être un mélange de composés chimiques de la famille des alcanes C_nH_{2n+2} tels que par exemple les paraffines (C_{12} à C_{60}) ou des cires, des normales paraffines,

des isoparaffines à chaîne longue (C_{30} - C_{40}) très faiblement ramifiées (1 ou 2 ramifications), des alkylcycloalcanes branchés à chaîne longue ou des alkylaromatiques branchés à chaîne longue, des alcools gras ou des acides gras. Le composant liquide représente de préférence de 70% à 99.5% de la masse du produit.

L'agent épaississant constituant la phase solide dispersée, peut être de nature organique (urées aromatiques), organométalliques (savons alcalins ou alcalino-terreux) ou purement inorganique (silice, silico-aluminates (bentonite) rendus oléophiles par greffage d'une chaîne organique comprenant de préférence de 12 à 24 atomes de carbone.

Les épaississants se présentent généralement sous la forme de fibres, cristaux ou particules lamellaires ou sphériques, de dimensions très variables suivant leur nature chimique et leur mode d'obtention.

Selon la nature des épaississants, on obtient une composition à structure gélifiée ou dispersée.

Dans le cas d'une structure gélifiée, les particules élémentaires de l'agent épaississant, forment au sein du produit, un réseau tridimensionnel cohérent (enchevêtrement de fibres), avec établissement de forces de liaisons internes. Le matériau à changement de phase liquide (PCM) est maintenu dans le réseau par capillarité.

Dans le cas d'une structure dispersée, les particules élémentaires de l'agent épaississant sont en suspension dans le PCM. La dispersion est de type colloïdale. La stabilité de la suspension de l'épaississant dépend des dimensions et de la densité des particules, de la viscosité du milieu et surtout des forces inter-particules qui permettent de maintenir le système en équilibre.

L'efficacité d'un matériau à changement de phase à convection bloquée (PCM-CB) dépend donc de quatre principaux paramètres : la concentration en agent épaississant, les dimensions élémentaires de l'épaississant, le pouvoir solvant du PCM vis-à-vis de l'épaississant et les forces de dispersion. Une combinaison judicieuse de ces paramètres permet d'optimiser le pouvoir isolant du PCM-CB aux températures supérieures à la température de fusion Tf du PCM. Différentes combinaisons sont également possibles.

Exemples de compositions selon la nature des agents épaississants

1- Les PCM à convection bloquée peuvent être formés à base de savons métalliques : savons de lithium, savons de calcium, savons de sodium, savons d'aluminium, ou savons mixtes lithium/calcium ou calcium/sodium. Ils sont obtenus en présence de PCM liquides, soit par neutralisation d'acides gras, soit par saponification de corps gras par les bases suivantes : chaux, lithine, soude ou hydroxyde d'aluminium par exemple.

2- Les PCM à convection bloquée peuvent être formés également à base de savons complexes d'aluminium, de calcium ou de lithium, qui sont obtenus par neutralisation in situ d'acides dissymétriques en présence de PCM liquide.

3- Les PCM à convection bloquée peuvent être formés également sans savon à partir :

3a- d'épaississants inorganiques tels que du graphite ou du noir de carbone, un gel de silice hydrophobe ou des silico-aluminates oléophiles (montmorillonite, bentonite, etc.) ;

3b- d'épaississants organiques ou organo-métalliques tels que du téréphtalate de sodium ou des polyurées aromatiques ou des pigments colorés (indanthrène, phtalocyanine de cuivre).

Ces compositions obtenues sans savon sont formées par dispersion de composés inorganiques ou organiques dans le PCM liquide. Ces composés sont insolubles dans la phase liquide (PCM) à toutes températures.

Additifs

Pour apporter certaines propriétés spécifiques, les composés suivants peuvent également être également inclus dans les compositions pour certaines applications.

1- Additifs solubles :

a) Des additifs antioxydants peuvent être ajoutés essentiellement lorsque le produit (PCM à convection bloquée) est soumise à une élévation de température en service. Les plus fréquemment rencontrés sont les dérivés phénoliques (dibutylparacrésol, etc.), les dérivés phénoliques contenant du soufre et les amines aromatiques (phényl • ou • naphtylamine ou les diphényles amines alkylées). Ces antioxydants retardent le processus d'oxydation, grâce à leur action inhibitrice de formation de radicaux libres ou destructive vis-à-vis des hydropéroxydes formés.

b) des agents antibactériens

c) des inhibiteurs de corrosion

c1) solubles dans le PCM liquide, sont constitués de composés chimiques à caractère polaire qui s'adsorbent facilement sur la surface

métallique en formant un film hydrophobe (amines grasses, sulfonate d'alcalino-terreux, etc.)

c2) solubles dans l'eau et agissant par passivation de la phase eau (nitrite de sodium par exemple).

d) des additifs modificateurs de structures à caractère polaire (eau, acétone, glycérol, etc.) qui sont destinés à rigidifier la structure de l'enchevêtrement des fibres de savons ou d'épaississant et à améliorer la stabilité de la dispersion de l'agent gélifiant dans le PCM.

2- Charges

Des charges insolubles telles que microbilles de verres creuses, cendres volantes, macrobilles, fibres creuses, etc, peuvent être ajoutées au PCM-CB pour ajuster sa densité et/ou sa conductivité thermique.

3- Solvants

Pour fluidifier le PCM à convection bloquée, on peut utiliser des hydrocarbures d'origine pétrolière tels que des solvants hydrocarbonés, des coupes de distillation, des huiles à prédominance aromatique, naphténique ou paraffinique obtenues par procédés d'extraction au solvant ou par procédés d'hydrotraitement profond, des solvants ou des coupes obtenus par procédé d'hydroisomérisation d'extraits paraffiniques d'origine pétrolière ou de synthèse de type Fischer Tropsch, des solvants et des composés obtenus par synthèse, comme par exemple des composés oxygénés de type ester, des hydrocarbures de synthèse tels les polyoléfines hydrogénées, etc.

Le PCM à convection bloquée est donc constitué d'une combinaison de 70 à 99.5 % en masse de PCM liquide et de 0.5 à 30% d'épaississant, à laquelle on ajoute éventuellement des additifs (<10%), des charges (5 à 60%) et des solvants (0.2 à 5 %).

Exemples de formulation :

Comme PCM à convection bloquée, on peut utiliser le produit suivante formée de 90% PCM, 9,5 % de savon de lithium et 0,5% d'antioxydant. Une autre composition peut comporter par exemple 90% d'huile, 2,5% de dispersant (eau, acétone, produits polaires), 7% de bentone oléophile et 0,5% d'antioxydant.

Applications

Les PCM à convection bloquée qui ont été décrits peuvent être utilisés par exemple pour l'isolation thermique de conduites sous-marines.

Dans la demande de brevet publiée sous le no. FR 2788100 le 7 juillet 2000, déjà citée, est décrit un dispositif d'isolation thermique de conduites sous-marines destinées à être posée sur le fond à grande profondeur. Le dispositif comporte un revêtement extérieur composé d'un matériau à changement de phase liquide/solide (PCM) quasiment incompressible ayant une température de fusion intermédiaire entre la température des effluents circulant dans la ou les conduites et la température du milieu extérieur, et d'une matrice absorbante entourant au plus près la ou les conduites. Les conduites et leur revêtement sont placées dans une enveloppe de protection résistant et déformable.

Le revêtement extérieur constitué de la matrice imprégnée de PCM décrite dans le document antérieur, pourra ici être avantageusement remplacé par l'un des PCM à convection bloquée qui viennent d'être décrits, avec comme résultat, une amélioration de l'isolation thermique des conduites et une simplification des opérations de mise en place autour de la ou des conduite(s), par pompage par exemple à une température supérieure à la température de fusion Tf, très appréciable quand l'assemblage de conduites à isoler est complexe.

On a décrit des applications du matériau à l'isolation thermique de conduites d'acheminement de fluides et notamment d'hydrocarbures. Il est bien évident cependant qu'un tel matériau peut servir dans tout autre application où l'on recherche une très faible conductivité thermique associée à une restitution d'énergie.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour fabriquer un matériau à base de matériaux à changement de phase (PCM), présentant une faible conductivité thermique, caractérisé en ce qu'il comporte la combinaison avec un matériau à changement de phase,

- d'un agent épaississant dispersé dans le matériau à changement de phase, ledit agent épaississant étant choisi parmi les agents épaississants inorganiques, les agents épaississants organiques, les agents épaississants organo-métalliques, les polyurées aromatiques et les pigments colorés; ou

- d'un agent épaississant formant avec le matériau à changement de phase une structure gélifiée, ledit agent épaississant étant choisi parmi
  - soit les savons métalliques, cette combinaison étant obtenue par action de bases sur des acides gras ou des corps gras,
  - soit les savons complexes d'aluminium, de calcium ou de lithium obtenus par neutralisation *in situ* d'acides dissymétriques;

l'agent épaississant étant choisi pour réduire très fortement la convection thermique à une température supérieure à la température de fusion du matériau à changement de phase.

2. Matériau à base de matériaux à changement de phase (PCM) présentant une faible conductivité thermique à une température supérieure à la température de fusion du matériau à changement de phase, caractérisé en ce qu'il comporte en combinaison un matériau à changement de phase (PCM) et un agent épaississant choisi pour réduire très fortement la convection thermique à une température

supérieure à la température de fusion du matériau à changement de phase, ledit agent épaississant étant :

- choisi parmi les agents épaississants inorganiques, les agents épaississants organiques, les agents épaississants organo-métalliques. les polyurées aromatiques et les pigments colorés, ou
- choisi parmi

  - soit les savons métalliques, cette combinaison étant obtenue par action de bases sur des acides gras ou des corps gras, ou

  - soit les savons complexes d'aluminium, de calcium ou de lithium obtenus par neutralisation *in situ* d'acides dissymétriques, ces agents formant avec le matériau à changement de phase une structure gélifiée.

3. Matériau selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comporte en outre au moins un additif soluble agissant comme antioxydant ou antibactérien ou un inhibiteur de corrosion ou une substance modifiant sa structure.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 2 à 3, caractérisé en ce qu'il comporte en outre au moins une charge insoluble destinée à ajuster sa densité ou sa conductivité thermique.

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisé en ce qu'il comporte en outre au moins un solvant destiné à contrôler la viscosité.

6. Application du matériau défini à l'une quelconque des revendications 2 à 5, pour l'isolation thermique de conduites d'acheminement de fluides, le produit étant utilisé comme revêtement des conduites.

7. Application selon la revendication 6, caractérisée en ce que le fluide consiste en des hydrocarbures.

8. Application du matériau défini à l'une quelconque des revendications 2 à 5, pour l'isolation thermique de conduites d'acheminement de fluides, le produit étant utilisé comme revêtement des conduites et interposé entre elles et une enveloppe extérieure de protection.

9. Application selon la revendication 8, caractérisée en ce que le fluide consiste en des hydrocarbures.

10. Application du matériau défini à l'une quelconque des revendications 2 à 5, pour l'isolation thermique de conduites d'acheminement de fluides, par injection du matériau dans l'intervalle entre les conduites et une enveloppe extérieure de protection.

11. Application selon la revendication 10, caractérisée en ce que le fluide consiste en des hydrocarbures.

12. Application du matériau défini à l'une quelconque des revendications 2 à 5, pour l'isolation thermique de conduites sous-marines en mer profonde pour l'acheminement de fluides, par injection du matériau dans l'intervalle entre les conduites et une enveloppe extérieure de protection.

13. Application selon la revendication 12, caractérisée en ce que le fluide consiste en des hydrocarbures.