

(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  
16 avril 2009 (16.04.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2009/047407 A2**

(51) Classification internationale des brevets :

*B65D 90/02* (2006.01)    *B32B 1/02* (2006.01)  
*B65D 65/40* (2006.01)    *B32B 15/08* (2006.01)  
*B65D 85/84* (2006.01)    *B29C 41/04* (2006.01)

**Benoît** [FR/FR]; Lotissement Pré-Grand, F-46120 Leyme (FR). **PUECH, Florian** [FR/FR]; 30, avenue des Bourious, F-81660 Pont de L'Arm (FR). **CANCES, Cécile** [FR/FR]; Plagnes, F-46120 Molières (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2008/001114

(74) Mandataire : **MORELLE, Guy**; Cabinet Morelle & Bardou, SC, Parc Technologique du Canal, 9, Avenue de l'Europe - BP 72253, F-31522 Ramonville Saint Agne (FR).

(22) Date de dépôt international : 25 juillet 2008 (25.07.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0705488                      26 juillet 2007 (26.07.2007)    FR

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **SA JULIEN LACAZE** [FR/FR]; Z.I. - BP 2, F-46120 Leyme (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **LACAZE,**

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: TANK HAVING A COMPOSITE WALL INCLUDING AN ORGANIC LAYER

(54) Titre : CUVE A PAROI COMPOSITE COMPRENANT UNE COUCHE ORGANIQUE

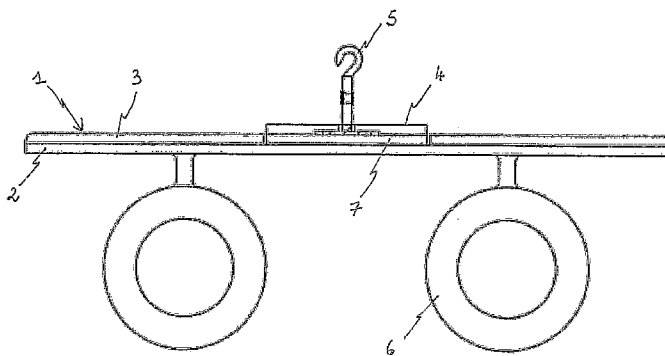


FIGURE 1

(57) Abstract: The invention relates to a tank which can be used to house corrosive liquids, for example for hot water production, the wall of which is insensitive to chemical attack, and, in particular, to oxidation and chlorine. More specifically, the invention relates to a tank having a composite wall including a steel outer shell, an organic layer and an inner layer based on a thermoplastic polymeric compound modified by 10 % - 50 % of a diacid. Advantageously, the polymeric compound includes electronegative polar groups. For example, one such composite wall can include a steel outer shell, an intermediate epoxy resin layer and an inner layer comprising maleic anhydride-modified polypropylene. The invention also relates to a method for producing a composite walled tank, in which known techniques are used to apply an organic layer to the inner face of the steel shell in order to form an intermediate layer and subsequently the polymeric powder compound is melted in the metallised shell driven by a biaxial rotation system until a continuous polymeric layer is formed, which solidifies on cooling.

[Suite sur la page suivante]

WO 2009/047407 A2



(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

**Publiée :**

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

---

(57) **Abrégé :** La présente invention se rapporte à une cuve utile pour recevoir des liquides corrosifs, par exemple pour la production d'eau chaude, dont la paroi, est insensible aux agressions chimiques et plus particulièrement à l'oxydation et au chlore. Elle a pour objet une cuve possédant une paroi composite qui comprend une coque externe en acier, une couche organique, et une couche interne à base d'un composé polymérique thermoplastique modifié par 10 % à 50 % d'un diacide. De manière avantageuse, le composé polymérique comporte des groupements polaires à caractère électronégatif. Une telle paroi composite peut par exemple comprendre une coque externe en acier, une couche intermédiaire en résine époxy et une couche interne en polypropylène modifié par P anhydride maléique. Est également revendiqué un procédé de fabrication d'une cuve à paroi composite, consistant à réaliser par des techniques connues l'application d'une couche organique sur la face interne d'une coque en acier afin de former une couche intermédiaire, puis à fondre le composé polymérique en poudre dans la coque métallisée mue par un système de rotation biaxial, jusqu'à formation d'une couche polymérique continue, qui se solidifie en refroidissant.

## CUVE A PAROI COMPOSITE COMPRENANT UNE COUCHE ORGANIQUE

5 La présente invention appartient au domaine des équipements destinés à contenir des fluides potentiellement corrosifs, notamment destinés à la production d'eau chaude.

10 Elle a pour objet une cuve dont la paroi est fabriquée à partir d'un matériau composite comprenant trois couches associées, qui assure à la fois la rigidité due à une grande adhésion de la paroi et sa stabilité physique et chimique vis-à-vis d'un fluide corrosif ou pouvant l'être dans certaines conditions d'utilisation. Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une telle paroi composite.

15 Les ballons servant à alimenter en eau chaude les équipements individuels ou collectifs sont généralement fabriqués à partir d'une coque en acier, recouverte d'un matériau isolant thermique. La surface interne doit être traitée de façon à résister à la corrosion car l'eau chaude domestique contient des impuretés et des produits de traitement agressifs vis-à-vis de l'acier, d'autant plus que température est maintenue à un niveau élevé afin d'être distribuée à 65°C. Non seulement l'installation se détériore, ce qui est un problème en soi, mais aussi la corrosion favorise l'encrassement biologique par le développement bactérien sur la paroi intérieure. Il est bien évident que la production d'eau chaude, destinée  
20 notamment à un usage alimentaire, ne peut être soumise à ce genre d'aléas.

25 Pour lutter contre la corrosion, on a recours à un traitement consistant à déposer une matière protectrice sur la surface interne de la coque d'acier en contact avec le liquide. Le matériau déposé doit être choisi de telle sorte que son coefficient de dilatation soit voisin de celui de l'acier afin que la couche de protection reste solidaire de la coque en acier lors des variations de température du système. Il est par exemple connu de projeter un matériau métallique en fusion sur la coque dont la surface a été préalablement rendue rugueuse. Cette technique aussi appelée "métallisation" du fait de l'apport de matière est réalisée  
30 sous forme de fines gouttelettes métalliques vaporisées et refroidies, est communément mise en œuvre avec l'aluminium, qui offre en plus l'avantage d'une protection cathodique de l'acier.

35 Cependant, les techniques de projection de matériaux donnent des surfaces poreuses, qui présentent encore une certaine susceptibilité à la corrosion et à l'encrassement biologique. En effet, des microfissures intragranulaires peuvent se former à l'intérieur de la couche déposée, et d'autre part, lorsque les projections sont réalisées dans l'air, ce qui est la méthode la moins onéreuse, les particules métalliques projetées et le substrat sont soumis

aux phénomènes d'oxydation. Cette fragilité qui restait marginale dans les conditions d'utilisation habituelles, est maintenant devenue un inconvénient majeur.

5 En effet, les installations de production d'eau chaude sont soumises depuis quelques années à des contraintes sanitaires accrues, suite à l'apparition de plusieurs cas de légionellose, notamment dans des établissements d'hébergement collectif. Des mesures strictes ont été prises pour s'assurer que les installations sont exemptes de tout germe, en réalisant un traitement préventif périodique particulièrement puissant. Il consiste à  
10 augmenter pendant quelques heures la concentration en chlore et à porter le fluide à une température supérieure à 72°C, la légionelle résistant jusqu'à des températures voisines de 70°C. La conjugaison du chlore et de la chaleur constitue un traitement efficace, mais qui répété chaque mois est agressif pour les parois des cuves et conduit à une dégradation accélérée des installations.

15 Il était donc nécessaire de proposer un moyen pour améliorer la résistance du corps de chauffe à cette corrosion accrue. La solution apportée par la présente invention consiste à enduire la face interne des cuves à l'aide d'un matériau résistant à la corrosion, tel qu'une matière plastique. La réalisation de ce principe pose néanmoins un certain nombre de problèmes, liés à l'exigence de cohésion de cette couche avec la paroi métallique.  
20

En effet, les parois des cuves sont communément en acier, matériau qui apporte la rigidité et la résistance mécanique nécessaire à un prix de revient modéré. Or, d'une part l'acier ne présente pas d'affinité particulière pour les matières plastiques, et d'autre part, il présente un coefficient de dilatation important dans l'intervalle de températures concernées,  
25 pouvant aller de -20°C à 100°C lors des différentes manipulations, stockage, transport et fonctionnement, alors que les matières plastiques ont un coefficient de dilatation très différent. Sur des cuves de volume important, la dilatation peut entraîner des écarts de plusieurs millimètres, conduisant à la dissociation du revêtement et à la détérioration de la paroi. Il est donc impératif d'assurer une cohésion forte du revêtement avec la paroi.

30 Il a été trouvé que des composés polymériques thermoplastiques pouvaient être employés comme revêtement intérieur anticorrosion des cuves, quand ils sont appliqués sur une coque en acier métallisé, c'est-à-dire que la face interne de la coque a été traitée par projection d'un matériau métallique en fusion, ce qui a pour effet de rendre la surface  
35 poreuse. La technique d'enduction employée s'inspire des techniques bien connues de rotomoulage et apporte un résultat inattendu. En effet, les propriétés thermoplastiques de nombreux polymères sont connues et mises en oeuvre pour réaliser toute sorte d'objets, par différentes techniques de moulage, et parmi elles le rotomoulage. Ce procédé de

transformation des matières plastiques est réalisé en trois étapes : remplissage d'un moule par un polymère thermoplastique sous forme de granulé ou de poudre, fusion de la matière plastique, puis solidification. Durant le refroidissement l'objet moulé se rétracte et se décolle de lui-même du moule. Or, ce phénomène est totalement contraire à l'objectif recherché, qui est d'obtenir une adhésion forte et durable du composé plastique à la paroi lui donnant sa forme. Néanmoins, les tests à l'arrachement qui ont été conduits par les inventeurs ont montré que l'enduction réalisée en s'appuyant sur la technique du rotomoulage d'une couche mince d'un polymère thermoplastique sur une surface métallisée, conduisait au résultat recherché. La paroi obtenue, peut ainsi être considérée comme une paroi composite, et le procédé de fabrication nouveau, peut recevoir le nom de "rotoenduction".

De manière surprenante, une alternative à cette technique de rotoenduction a été mise au point par les inventeurs, celle-ci ne faisant pas appel à une étape de métallisation. Il a en effet été trouvé qu'en recouvrant la coque en acier d'une couche organique, l'adhésion de ladite coque en acier pour un polymère thermoplastique était au moins aussi bonne que dans le cas d'une rotoenduction, sinon meilleure.

Un objectif de la présente invention est donc d'offrir une cuve utile pour recevoir des liquides corrosifs, par exemple pour la production d'eau chaude, dont la paroi, tout en conservant ses propriétés mécaniques antérieures, est insensible aux agressions chimiques et plus particulièrement à l'oxydation et au chlore, ceci sans recourir à une étape de métallisation. Un autre objectif de l'invention est de fournir une cuve dont la paroi résiste aux contraintes due à la dilatation thermique. Un autre objectif de la présente invention est de fournir une cuve répondant aux exigences ci-dessus durant des périodes de plusieurs années, et avec un coût de fabrication modéré. Un autre objectif de l'invention, est de proposer un procédé de fabrication desdites cuves qui soit fiable et facile à mettre en œuvre.

Finalement en réalisant ces objectifs, la présente invention permet d'offrir aux établissements tels que les hôtels ou les centres hospitaliers, un moyen de distribuer l'eau chaude en toute sécurité, sans surcoût significatif d'équipement ou de fonctionnement.

Plus précisément, la présente invention a pour objet une cuve destinée à contenir un fluide corrosif, originale en ce qu'elle possède une paroi composite comprenant une coque externe en acier, une couche intermédiaire organique, et une couche interne à base d'un composé polymérique thermoplastique modifié par 10 % à 50 % d'un diacide.

La coque externe est l'élément assurant la résistance mécanique de la paroi composite. Elle confère sa forme à la cuve et sert également de support aux autres couches. Elle est communément en acier. On peut utiliser par exemple des aciers de construction non alliés laminés à chaud, répondant aux normes en vigueur. Son épaisseur est choisie en fonction de la pression d'utilisation et du diamètre de la cuve, conformément au code des appareils à pression et/ou à la réglementation en vigueur dans le pays d'utilisation. Elle peut ainsi être comprise entre 2 mm et 15 mm, plus fréquemment entre 4 mm et 8 mm. Les fabricants d'équipement de chauffage connaissent bien ces normes et les qualités d'acier à mettre à œuvre.

De préférence, afin de réaliser un bon accrochage mécanique de la couche intermédiaire, la surface de la pièce à revêtir est préalablement préparée pour éliminer les oxydes et les calamines, augmenter sa rugosité et permettre aux particules de s'ancrer dans les irrégularités de la surface. De nombreux procédés sont connus des professionnels et peuvent être valablement mis en œuvre. Par exemple, le procédé appelé traitement par impact peut être employé. Il consiste à projeter un abrasif naturel ou artificiel sur la surface à traiter. La projection peut se faire par air comprimé, soit par un système à dépression (aspiration, suction, effet Giffard), soit par un système à pression directe (surpression). Selon la taille des particules abrasives projetées on parle de sablage (particules fines) ou de grenailage (particules plus grosses). Là encore, ces techniques étant communément employées en métallurgie, l'homme de l'art est à même de choisir sans difficulté les modes opératoires adaptés. On estime que la profondeur du profil de rugosité se situe entre 5% et 25% de l'épaisseur du revêtement ultérieur, avec une valeur optimale autour de 25 % ce qui a pour effet d'augmenter la surface de contact d'un facteur 3 ou 4.

Ainsi dans la cuve selon l'invention, la face intérieure de la coque en acier présente avantageusement une rugosité Ra correspondant à l'écart moyen arithmétique par rapport à la ligne moyenne de la surface, comprise entre 10  $\mu\text{m}$  et 150  $\mu\text{m}$ , de préférence d'environ 15  $\mu\text{m}$ . Elle est totalement recouverte par la couche intermédiaire qui y adhère par un phénomène mécanique avec une force pouvant varier de 20 à 115 MPa après sablage, suivant les procédés et les matériaux.

La couche intermédiaire de la paroi selon l'invention est une couche de composé organique. Elle peut être constituée d'un époxy c'est à dire d'une résine aux propriétés thermodurcissables bien connues de l'homme du métier.

Elle peut être obtenue par une des techniques de traitement thermique avec apport de matière à la disposition de l'homme de l'art. On peut par exemple avoir recours à une décharge électrique d'une électrode (effet Corona) ou par friction (effet triboélectrique). Dans ce cas, un substrat (ici la coque en acier) est préchauffé. Les espèces chimiques réactives (résine époxy ou autre à apporter) sont alors adsorbées sur la surface, se dissocient et diffusent dans la matrice du substrat en phase solide ou liquide, ou bien s'accumulent et conduisent à la formation d'une couche d'époxy.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la paroi de la cuve peut comprendre en outre une sous-couche d'accrochage entre la coque en acier et la couche intermédiaire. En effet, dans certains cas, la rugosité de la coque doit être renforcée.

La paroi de la cuve selon la présente invention comporte une troisième couche, la plus interne, destinée à être en contact avec un fluide corrosif et ainsi à protéger les couches plus externes des agressions chimiques. Elle est fabriquée à base d'un polymère thermoplastique, c'est-à-dire pouvant être ramolli par chauffage et durcissant par refroidissement sans réaction chimique. Il existe de nombreux composés utilisés dans l'industrie que l'on peut se procurer sous différentes formes, par exemple sous forme de poudres ou de granulés, pouvant être commodément mis en œuvre dans les procédés de plasturgie.

Ils sont souvent mélangés à des additifs ou à des aides technologiques, tels qu'une charge pouvant aller jusqu'à 40 % en masse (talc ou carbonate de calcium par exemple), des additifs de renforcement, par exemple de fibre de verre ou de mica à hauteur de 20 à 30 % en masse.

De manière avantageuse, pour la réalisation de la couche interne de la cuve selon l'invention, ledit composé polymérique comporte des groupements polaires à caractère électronégatif. Il a en effet été observé que le choix de tels polymères conduit à une cohésion encore plus forte entre la couche interne et la couche intermédiaire. Ces groupements peuvent être originellement présents dans le polymère choisi ou apportés par une réaction chimique appropriée, par exemple par greffage de fonctions ou par modification chimique du polymère.

Qu'il comprenne des groupements polaires ou non, le composé polymérique utilisé pour la couche interne selon l'invention peut par exemple être choisi parmi les polymères d'éthylène, les polymères de propylène, les résines fluorocarbonées, les polyoxyméthylènes.

On peut employer un polyéthylène pris parmi les nombreux types existant, par exemple parmi les polyéthylènes basse densité (ou PEBD) dont la masse volumique est comprise entre 0,92 g/cm<sup>3</sup> et 0,94 g/cm<sup>3</sup>, ou parmi les polyéthylènes haute densité (PEHD), de masse volumique comprise entre 0,95 g/cm<sup>3</sup> et 0,97 g/cm<sup>3</sup>. On peut également employer des polypropylènes, ceux qui sont utilisés dans l'industrie étant quasiment toujours isotactiques. Ils sont souvent associés à un copolymère.

Les résines fluorocarbonées de formule  $[-CH_2-CF_2-]_n$  sont aussi utilisables pour la réalisation de la couche interne de la cuve selon l'invention. Les principales résines fluorocarbonées sont le PTFE (polytétrafluoroéthylène), le FEP (éthylène-propylène fluoré), le PFA (perfluoroalkoxy), le PVDF (polyfluorovinylidène), ETFE (copolymère modifié d'éthylène et de tétrafluoroéthylène) et l'ECTFE (éthylène/chlorotri-fluoroéthylène).

Sont également utilisables les composés de la famille des polyoxyméthylène (POM). Ce sont des thermoplastiques techniques qui se distinguent par une résistance à la rupture élevée, même à des températures de - 40 °C, un module de Young de l'ordre de 2 800 à 3 600 MPa, une très bonne stabilité dimensionnelle à chaud.

Dans le cas où le polymère n'est pas lui-même porteur de groupements électro-négatifs, il est possible de lui associer de tels groupements, par toute technique appropriée connue de l'homme de l'art. Par exemple, on peut utiliser des polypropylènes greffés avec l'acide acrylique, l'anhydride maléique ou le styrène, des polypropylènes réticulés avec des silanes qui sont ainsi fonctionnalisés selon les besoins. Cette liste est non exhaustive et concerne tous les thermoplastiques, y compris les sous-familles de thermoplastiques greffés.

Selon un mode de réalisation intéressant, le composé polymérique est un polymère modifié par un diacide. En particulier, le composé polymérique peut être un polypropylène modifié par l'anhydride maléique. Le taux d'insertion du motif anhydride peut être plus ou moins élevé. De préférence, selon l'invention, le composé polymérique est un polypropylène modifié par 10 % à 50 % d'anhydride maléique, en mole. De manière particulièrement préférée, le composé polymérique est un polypropylène modifié par 20 % d'anhydride maléique, en mole.



Pour remplir sa fonction de protection de manière satisfaisante, la couche intermédiaire doit avoir une épaisseur comprise entre quelques microns et 1 mm. Selon le mode de réalisation préféré de la présente invention, son épaisseur est d'environ 200 µm.

5 De manière particulièrement préférée, la cuve selon l'invention, destinée à contenir un fluide corrosif possède une paroi composite comprenant une coque externe en acier, une couche intermédiaire en résine époxy et une couche interne en polypropylène modifié par l'anhydride maléique.

10 La cuve selon l'invention peut être fabriquée par tout procédé connu permettant le dépôt de couches organiques d'une part et polymérique d'autre part. Toutefois, un procédé particulièrement adapté a été mis au point pour réaliser la paroi composite telle que décrite ci-dessus. Dans son principe, il consiste à réaliser le dépôt organique par les techniques employées couramment pour la fabrication des cuves classiques, puis à enduire cette  
15 surface par un procédé original.

Plus précisément, est revendiqué un procédé de fabrication d'une cuve destinée à contenir un fluide corrosif, ladite cuve possédant une paroi composite comprenant une coque externe en acier, une couche intermédiaire organique et une couche interne à base d'un  
20 composé polymérique thermoplastique, procédé qui comprend les étapes suivantes :

- i)- une étape préalable d'application de la couche organique intrinsèque aux matériaux appliqués, pour former ladite couche intermédiaire déposée sur la coque en acier, et
- ii)- une étape d'enduction consistant à :  
25 - introduire un composé polymérique en poudre, modifié par 10 % à 50 % d'un diacide, dans la coque en acier recouverte de la couche organique fixée à un système de rotation biaxial,  
- mettre la coque en acier recouverte de la couche organique contenant le composé polymérique en poudre en rotation biaxiale et chauffer à une température égale ou  
30 supérieure à la température de fusion du composé polymérique, jusqu'à formation d'une couche polymérique continue,  
- refroidir en poursuivant la rotation jusqu'à solidification de la couche polymérique.

35 De manière alternative, le procédé selon l'invention peut comprendre le mélange de la couche organique et du composé polymérique se présentant sous la forme d'une poudre ou d'une solution, au cours d'une étape préalable avant d'être appliqués dans la coque en acier.

Comme déjà indiqué, le dépôt de la couche intermédiaire sur la coque en acier peut être réalisé par une technique connue en soi. Selon la nature du composé organique choisi pour constituer la couche organique on s'orientera vers les procédés maîtrisés par l'homme du métier. De préférence, pour l'application d'une couche organique consistant en un composé époxy sous forme de poudre, on utilisera la technique de l'électropoudrage.

Lorsque la couche organique sera constituée d'un composé époxy sous forme liquide, celle-ci sera appliquée par les techniques les plus courantes comme par exemple la projection au moyen d'un pistolet bi ou mono-composant.

Selon une variante de réalisation du procédé selon l'invention, avant l'étape d'application, la coque en acier peut être soumise à un traitement par impact pour accroître sa rugosité. Ce traitement consiste à projeter un abrasif naturel ou artificiel sur la surface à traiter. Les conditions de mise en œuvre sont choisies aisément par l'homme du métier qui pratique déjà ces techniques de sablage (particules fines) ou de grenailage (particules plus grosses).

Selon une autre variante de réalisation, avant l'étape d'application, une sous-couche d'accrochage est appliquée sur la coque. Elle peut être réalisée selon le même procédé que celui qui est employé pour le dépôt de la couche intermédiaire, avec différents matériaux.

Une fois que l'application est réalisée, la troisième couche peut être appliquée. Il s'agit ici de reproduire la forme intérieure d'une cavité (la surface interne de la paroi de la cuve) qui peut aller de un à 100.000 litres. Pour cela, selon l'invention, on procède en trois phases, par analogie avec les procédés discontinus de transformation des matières plastiques : remplissage de la cavité, fusion de la matière polymérique, solidification de la matière polymérique.

Dans un premier temps, après un préchauffage éventuel, la cavité est chargée de poudre de matière polymère, dont le poids correspond à celui du revêtement à obtenir. La cuve est alors fermée et est mise en rotation grâce à un système mécanique qui permet de la faire tourner autour de deux axes orientés différemment, généralement perpendiculaires l'un par rapport à l'autre.

La cuve, tournant dans tous les sens, est alors chauffée jusqu'à la température de bonne fusion, la température de fusion des polymères thermoplastiques se situant généralement entre 150°C et 300°C. La poudre de matière plastique fondue ruisselle par gravité sur les

parois. Les vitesses de rotation étant faibles l'effet de la force centrifuge est négligeable. Selon une caractéristique particulièrement intéressante du procédé de fabrication, la fusion du composé polymérique en poudre est obtenue par chauffage de la coque métallisée le contenant, par un moyen de chauffage externe. Par exemple, l'apport de chaleur est réalisé au moyen d'un four, d'une rampe à gaz ou de panneaux infrarouges. Ainsi, la cuve chauffée transmet sa chaleur à la poudre dont les grains fondent et se collent sur la paroi. A la fin de la période de chauffage, la matière thermoplastique dont la température est supérieure à son point de fusion, a une consistance visqueuse. Le dispositif est retiré du four et mis à refroidir. Le refroidissement peut être accéléré en projetant sur la cuve de l'air frais et/ou un brouillard d'eau.

Différents types de polymères thermoplastiques peuvent être mis en œuvre dans le procédé tel qu'il vient d'être exposé. De manière préférée, les polymères employés dans le procédé selon l'invention sont choisis parmi ceux qui sont mis en œuvre dans la paroi de la cuve décrite plus haut.

Un mode de réalisation particulièrement avantageux du procédé selon l'invention met en œuvre un composé polymérique en poudre comportant des groupements polaires à caractère électronégatif.

Qu'il comprenne des groupements polaires ou non, le composé polymérique en poudre utilisé dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi les polymères d'éthylène, les polymères de propylène, les résines fluorocarbonées, les polyoxyméthylènes. De préférence, ledit composé polymérique en poudre est un polymère modifié par un diacide. De manière encore préférée, ledit composé polymérique en poudre est un polypropylène modifié par l'anhydride maléique.

La cuve telle que décrite et revendiquée dans la présente demande peut être fabriquée par le procédé objet de l'invention ou par tout autre procédé adéquat. Elle trouve une application dans différents domaines industriels, tels que la production d'eau chaude, mais aussi la production industrielle de substances chimiques ou biologiques en réacteurs, ou encore le transport routier ou ferroviaire de fluides corrosifs. Les fluides utilisés dans ces applications peuvent être à des températures faibles, moyennes à élevées et peuvent être plus ou moins agressifs. Les caractéristiques de la cuve permettent son utilisation dans toutes conditions sans dégradation à long terme.

Ainsi, un autre objet de la présente invention est un dispositif destiné à emmagasiner, transporter, stocker ou produire un fluide corrosif, comprenant une cuve à paroi composite

comprenant une couche organique telle que décrite précédemment. Plus particulièrement, est revendiqué un dispositif de production d'eau chaude comprenant une cuve à paroi composite selon l'invention.

## 5 **EXEMPLE 1**

### **Cuve à paroi composite destinée à la production d'eau chaude**

D'autres particularités et avantages de l'invention seront mieux compris à l'aide de l'exemple non limitatif ci-après. Il concerne la paroi composite d'une cuve destinée à la  
10 production d'eau chaude et son mode de fabrication.

Cette paroi a été réalisée à partir d'une coque en acier de construction non allié, répondant à la norme européenne portant le N° EN 10025:1993 (désignation symbolique : S235JR, désignation numérique :1.0037) et à la norme française N° NF A 35-501 (désignation : E  
15 24-2), d'épaisseur 3 mm, et formant une cuve cylindrique d'un volume de 50 litres.

La face interne a subi un traitement par impact à l'aide d'une sableuse munie d'une buse cylindrique projetant du corindon à pression d'air d'environ 7 bars. L'angle de projection est pratiquement tangentiel par rapport à la surface (30 à 40 degrés) La température  
20 ambiante est à 20°C pour éviter autant que possible l'oxydation. A l'issue du sablage, la face intérieure de la coque en acier présente une rugosité Ra de 15 µm, ce qui représente 25 % de l'épaisseur de la couche intermédiaire qui va être maintenant déposée.

La couche intermédiaire est en résine époxy. Elle est déposée par électropoudrage. Le  
25 pistolet de projection utilisé est réglé automatiquement. La charge statique est produite par décharge électrique d'une électrode (Effet Corona). La pièce à appliquer est reliée à une masse. La cuve est préchauffée à 150 °C afin d'augmenter l'épaisseur d'époxy. L'opération est réalisée en mode manuel à travers la trappe de visite à l'intérieur de la cuve. Une fois l'épaisseur de 200 µm déposé, la pièce est maintenue à la température de  
30 190 °C durant 14 min. Puis la cuve subit un refroidissement à l'air libre jusqu'à température ambiante.

La couche interne de la paroi est constituée d'un polypropylène modifié par l'anhydride maléique. Le taux d'insertion du motif anhydride est de 20 % en mole. Le point de fusion  
35 est de  $pF = 162$  °C. Un tel polypropylène modifié par l'anhydride maléique est obtenu par les procédés connus de fabrication des matières premières polymères.

Elle a été réalisée de la manière suivante. La cuve est montée sur un système mécanique qui permet de la faire tourner autour de deux axes perpendiculaires. L'ensemble est introduit dans un four et est préchauffé à 220°C pendant 20 minutes. Puis 1,4 kg de poudre de polypropylène modifié est introduit dans la cavité de la cuve et la cuve est fermée par des raccords rapides. Elle est mise en mouvement et est maintenue à la température de 220°C pendant 14 mn. Puis le dispositif est retiré du four et de l'air frais est projeté sur la cuve jusqu'à ce que la température atteigne 50 °C. Puis le refroidissement est poursuivi jusqu'à la température ambiante, deux heures au moins. La couche polymérique ainsi obtenue a une épaisseur constante d'environ 120 µm sur toute la surface interne de la cuve.

La paroi composite a été soumise à différents tests pour évaluer ses performances. Il a été constaté d'une part que lors de variations de température, les couches restent unies bien que leur coefficient de dilatation soit différents. On attribue par hypothèse ce résultat au fait que la couche intermédiaire absorbe la dilatation différentielle entre les matériaux des couches externe et interne de la paroi.

Il a par ailleurs été constaté que la couche polymérique est très fortement ancrée à son substrat, comme le montrent les tests détaillés à l'exemple 2.

## EXEMPLE 2

### Tests d'arrachement

Les tests d'arrachement ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction spécialement conçue à cet effet (représentée sur la Figure 1) sur des éprouvettes préparées avec les matériaux décrits à l'exemple 1 et dans des conditions analogues.

### Préparation des éprouvettes

Chaque éprouvette 1 est constituée d'une plaque d'acier recouvert du couche organique en époxy 2, recouverte d'une couche 3 de polypropylène modifié par fusion dans un four à 220°C. Lorsque le polymère est fondu, on retire l'éprouvette 1 du four et on dépose à sa surface une seconde plaque d'acier revêtu au préalable du couche d'époxy 4, identique à la précédente, et munie d'un crochet 5 placé perpendiculairement au plan de l'éprouvette 1. Puis le tout est replacé dans le four pendant 14 mn. Après refroidissement, on obtient une structure en sandwich avec une couche polymérique 3 fixée aux deux plaques composite 2, 4. La plaque inférieure 2 a une dimension de 200 mm x 100 mm, elle est en outre munie de moyens de suspension de masses, par exemple d'anneaux 6, alors que la

plaque supérieure 4 n'a une surface que de 50 mm x 50 mm. Leur épaisseur est de 3 mm environ, ainsi que celle de la couche polymérique.

### Mesure de la force d'arrachement

5 On tranche la couche 3 de polymère dans son épaisseur autour de la plaque supérieure 4, de manière à isoler latéralement un échantillon de revêtement polymérique 7 de 50 mm de côté centré sur l'axe du crochet 5. On suspend l'éprouvette 1 par le crochet 5 et on fixe des charges aux anneaux 6, de masse de plus en plus élevée (de 10 Kg en 10 kg). On mesure ainsi la masse nécessaire pour décoller l'échantillon 7 d'une au moins des plaques 10 2 ou 4, en moins d'une minute et on calcule la force correspondante, exprimée en daNcm<sup>-2</sup>.

### Résultats du test

Cinq éprouvettes identiques ont été préparées et soumises au test d'arrachement. Les résultats sont présentés dans le tableau 1

15 Selon les conventions habituellement retenues, on considère qu'un matériau est solidaire d'un autre quand la force d'arrachement nécessaire pour les séparer est supérieure à 0,8 MPa, soit 8 daNcm<sup>-2</sup>. Avec une valeur moyenne d'environ 44 daNcm<sup>-2</sup>, on peut affirmer que la paroi composite des éprouvettes E1 à E5 présente une cohésion très forte.

20 On note également que les cinq répétitions donnent le même résultat (écart type très faible), ce qui indique que le procédé de fabrication est reproductible et fiable et qu'il permet d'obtenir une paroi de cuve de qualité constante. Le fait que l'arrachement se produit aussi bien sur la plaque inférieure que supérieure va dans le même sens. Ceci est 25 est très important du point de vue de l'homogénéité de l'enduit déposé et de la longévité des cuves.

TABLEAU 1

Éprouvette	force d'arrachement (daNcm <sup>-1</sup> )
E1	45
E2	43,8
E3	44,5
E4	45,2
E5	45,5
Moyenne	44,8
Écart Type	0,60

## REVENDICATIONS

1- Cuve destinée à contenir un fluide corrosif *caractérisée en ce qu'elle* possède une paroi composite comprenant une coque externe en acier, une couche intermédiaire organique, et une couche interne à base d'un composé polymérique thermoplastique modifié par 10 % à 50 % d'un diacide.

2- Cuve selon la revendication 1 *caractérisée en ce que* le composé polymérique est choisi parmi les polymères d'éthylène, les polymères de propylène, les résines fluorocarbonées, les polyoxyméthylènes.

3- Cuve selon la revendication 1 ou 2 *caractérisée en ce que* le composé polymérique est un polypropylène modifié par l'anhydride maléique.

4- Cuve selon la revendication précédente *caractérisée en ce que* le composé polymérique est un polypropylène modifié par 20 % d'anhydride maléique, en mole.

5- Cuve selon l'une des revendications 1 à 4 *caractérisée en ce que* la couche intermédiaire organique est constituée d'une résine époxy.

6- Cuve selon l'une quelconque des revendications précédentes *caractérisée en ce que* la face intérieure de la coque en acier présente une rugosité comprise entre 10 et 150  $\mu\text{m}$ , de préférence 15  $\mu\text{m}$ .

7- Cuve selon l'une des revendications précédentes *caractérisée en ce qu'elle* comprend une sous-couche d'accrochage entre la coque en acier et la couche intermédiaire.

8- Cuve destinée à contenir un fluide aqueux selon la revendication 1 *caractérisée en ce qu'elle* possède une paroi composite comprenant une coque externe en acier, une couche intermédiaire organique et une couche interne en polypropylène modifié par 10 à 50 % d'anhydride maléique.

9- Procédé de fabrication d'une cuve destinée à contenir un fluide corrosif, possédant une paroi composite comprenant une coque externe en acier, une couche intermédiaire organique et une couche interne à base d'un composé polymérique thermoplastique *caractérisé en ce qu'il* comprend les étapes suivantes :

i)- une étape préalable d'application de la couche organique intrinsèque aux matériaux appliqués, pour former ladite couche intermédiaire déposée sur la coque en acier, et

ii)- une étape d'enduction consistant à :

5 - introduire un composé polymérique en poudre, modifié par 10 % à 50 % d'un diacide, dans la coque en acier recouverte de la couche organique fixée à un système de rotation biaxial,

10 - mettre la coque en acier recouverte de la couche organique contenant le composé polymérique en poudre en rotation biaxiale et chauffer à une température égale ou supérieure à la température de fusion du composé polymérique, jusqu'à formation d'une couche polymérique continue,

- refroidir en poursuivant la rotation jusqu'à solidification de la couche polymérique.

15 10- Procédé selon la revendication 9 *caractérisé en ce que* la couche organique et le composé polymérique en poudre ou en solution sont mélangés au cours d'une étape préalable avant d'être appliqués dans la coque en acier.

20 11- Procédé selon la revendication 9 *caractérisé en ce que* la couche intermédiaire est appliquée par électropoudrage.

12- Procédé selon la revendication 9 *caractérisé en ce que* la couche intermédiaire est appliquée pour des époxy liquides.

25 13- Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12 *caractérisé en ce que*, avant l'étape d'application, la coque en acier est soumise à un traitement par impact pour accroître sa rugosité.

30 14- Procédé selon l'une des revendications 9 à 13 *caractérisé en ce que*, avant l'étape d'application, une sous-couche d'accrochage est appliquée sur la coque.

15- Procédé selon l'une des revendications 9 à 14 *caractérisé en ce que* la fusion du composé polymérique en poudre est obtenue par chauffage de la coque recouverte de la couche organique le contenant, par un moyen de chauffage externe.

35 16- Procédé selon l'une des revendications 9 à 15 *caractérisé en ce que* ledit composé polymérique en poudre est choisi parmi les polymères d'éthylène, les polymères de propylène, les résines fluorocarbonées, les polyoxyméthylènes.



17- Procédé selon l'une des revendications 9 à 16 *caractérisé en ce que* ledit composé polymérique en poudre est un polypropylène modifié par l'anhydride maléique.

5 18- Dispositif destiné à emmagasiner, transporter, stocker ou produire un fluide corrosif *caractérisé en ce qu'*il comprend une cuve selon l'une des revendications 1 à 8.

19- Dispositif de production d'eau chaude comprenant une cuve selon l'une des revendications 1 à 8.

10

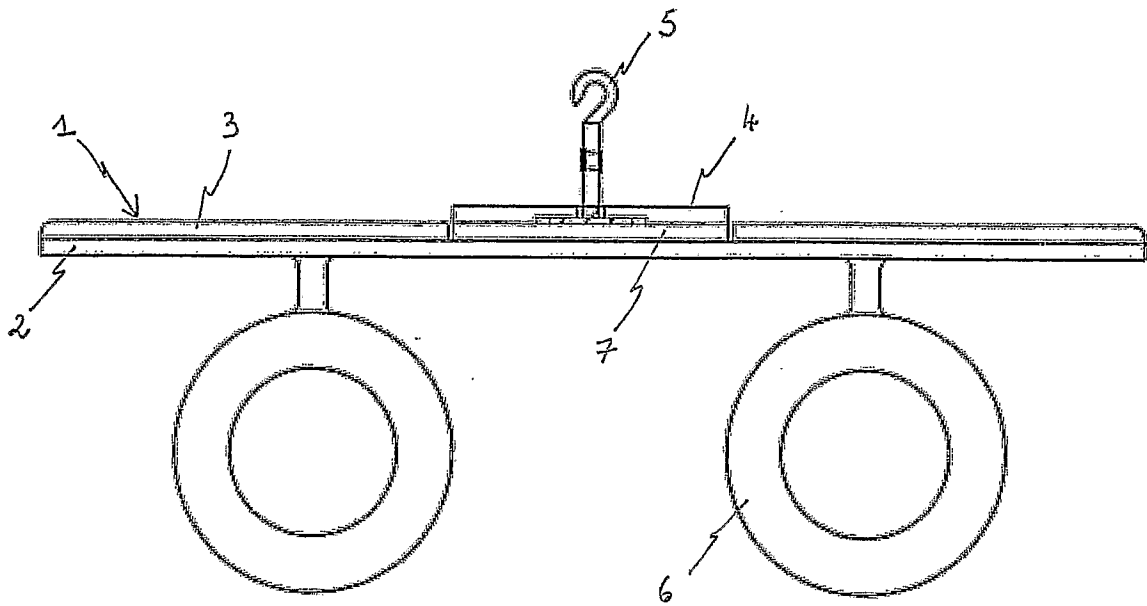


FIGURE 1