(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** ***2 987 367***

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **12 51797**

(51) Int Cl[8] : ***C 09 K 21/00*** *(2013.01), C 08 L 83/04, C 08 K 3/22, C 08 J 3/20, C 09 D 5/18, F 17 C 1/12*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 28.02.12.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 30.08.13 Bulletin 13/35.

(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) :** *COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** VILLALONGA STEPHANE, NONY FABIEN, YVERNES JEAN-LUC et GARONNE FRANCOIS.

(73) **Titulaire(s) :** COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES.

(74) **Mandataire(s) :** BREVALEX.

(54) MATERIAU DE PROTECTION AU FEU, RESERVOIR DE STOCKAGE HAUTE PRESSION REVETU D'UN TEL MATERIAU, LEURS PROCEDES DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS.

(57) La présente invention concerne un matériau résistant au feu comprenant une matrice en résine élastomère thermodurcissable dans laquelle sont incorporées des charges endothermiques ainsi qu'un réservoir de stockage haute pression revêtu dudit matériau, leurs procédés de préparation et leurs utilisations.

FR 2 987 367 - A1

MATÉRIAU DE PROTECTION AU FEU, RÉSERVOIR DE STOCKAGE HAUTE PRESSION REVÊTU D'UN TEL MATÉRIAU, LEURS PROCÉDÉS DE PRÉPARATION ET LEURS UTILISATIONS

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne le domaine technique des réservoirs de stockage haute pression et, plus particulièrement, le domaine de la protection au feu de tels réservoirs.

En effet, la présente invention propose un matériau permettant de protéger contre le feu un réservoir de stockage haute pression, ledit matériau étant une matrice en résine élastomère thermodurcissable comprenant des charges endothermiques.

La présente invention concerne également un réservoir de stockage haute pression revêtu par un tel matériau, un procédé pour préparer ce matériau ou ce réservoir revêtu et leurs utilisations.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Malgré le fait que les retardateurs de flamme n'offrent pas une protection absolue contre le feu, ceux-ci ont joué et continuent de jouer un rôle important dans la réduction de l'apparition et de l'intensité des feux.

Les retardateurs de flamme représentent une importante famille dans le commerce des additifs pour plastique et pour le traitement des textiles, avec plus de 4 billions de dollars de vente estimés pour 2008.

Les retardateurs de flammes représentent la famille d'additifs pour plastique la plus grandissante à travers le monde (d'Amico, E., Chem. Week (2008) (Oct. 13/20), p23).

De nos jours, il existe de nombreux produits retardateurs de flamme tels que des charges ignifugeantes, des systèmes intumescents ou des matériaux inertes, de nombreux fournisseurs (par exemple plus d'une centaine est référencée dans le livre « Flame Retardants for plastics and textiles – Practical applications » de Edward D. Weil), ainsi que de nombreuses applications.

Cependant, il n'existe que peu de travaux réalisés pour les réservoirs de stockage haute pression soumis à plusieurs centaines de bars. L'état de la technique présente peu de moyens et de procédés mis en œuvre pour protéger du feu et des incendies de tels réservoirs.

La demande internationale WO 99/03792 intitulée « Methods of making high-temperature glass fiber and thermal protective structures » et publiée le 28 janvier 1999 s'intéresse toutefois à la protection du feu de réservoirs de stockage. L'invention qui y est décrite concerne une fibre de verre capable de résister à des températures supérieures à 1900°F (i.e. 1038°C), produite par traitement d'une fibre de verre avec des acides puis avec un matériau organo-métallique. Les autres matériaux résistants au feu sont basés sur le principe de collage ou d'incorporation dans une surface de substrat d'un tissu pré-induit d'un matériau actif (intumescent ou sublimant).

Il existe donc un réel besoin pour un matériau et des procédés permettant de protéger du feu les réservoirs de stockage haute pression, qui soient faciles de mise en œuvre et qui tiennent compte des contraintes liées à ce type de réservoirs telles que leur stockage et les cycles de remplissage/vidange.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Les inventeurs ont résolu le problème technique exposé ci-dessus par la formulation d'un matériau de protection au feu et sa mise en œuvre notamment pour la protection au feu des réservoirs de stockage haute pression ainsi qu'une contribution à la protection contre les chocs et une meilleure intégration dans un système de stockage.

Plus particulièrement, la présente invention concerne un matériau résistant au feu comprenant une matrice en résine élastomère thermodurcissable dans laquelle sont incorporées des charges endothermiques. Avantageusement, le matériau résistant au feu est uniquement constitué par une matrice en résine élastomère thermodurcissable dans laquelle sont incorporées des charges endothermiques.

Par ce matériau, la présente invention permet non seulement d'apporter une protection thermique au réservoir de stockage haute pression sur lequel le matériau est disposé, mais aussi d'apporter une protection additionnelle contre les chocs et de proposer une grande liberté de forme externe pouvant être utilisée pour optimiser l'intégration du bloc (réservoir et protection) dans le sujet de stockage.

Ainsi, la formulation du matériau selon l'invention permet à ce dernier d'avoir une triple fonction, une fonction principale de protection thermique, et deux fonctions complémentaires et implicites de protection contre les chocs et de conformabilité pour avoir la meilleure intégration possible du réservoir dans un système de stockage.

Par « matrice en résine élastomère thermodurcissable », on entend la partie de base du matériau selon l'invention qui donne la forme à ce dernier.

La notion de « résine élastomère thermodurcissable » fait référence à une propriété de la résine/polymère qui est déformable de manière réversible et qui ne subit pas de dommages tels que fractures, déformations non élastiques ou ruptures, lorsqu'elle est déformée et qui, lorsqu'elle est réticulée, aboutit à un matériau insoluble et infusible.

Toute matrice en résine élastomère thermodurcissable connue de l'homme du métier est utilisable dans le cadre de la présente invention. La matrice en résine élastomère thermodurcissable mise en œuvre peut être notamment choisie parmi des résines époxydes, des résines polyuréthanes et des résines silicones.

Avantageusement, la matrice en résine élastomère thermodurcissable mise en œuvre dans l'invention présente une épaisseur comprise entre

100 µm et 10 cm, notamment entre 500 µm et 5 cm et, en particulier, entre 900 µm et 2 cm.

Les avantages du matériau selon l'invention qui sont la conséquence de la mise en œuvre d'une matrice en résine élastomère thermodurcissable sont nombreux. A titre d'exemples de tels avantages, on peut citer :

- un fort taux de charge permettant d'incorporer une quantité contrôlable et ajustable de charges endothermiques ;
- une épaisseur de protection et une forme externe modulables permettant de choisir la durée de résistance du matériau et les capacités du réservoir à être manipulé et intégré à des systèmes de stockage ;
- une structure monobloc ne nécessitant ni assemblage, ni joint ;
- une mise en œuvre simple qui permet d'avoir facilement tout type de géométries conformables et des cadences industrielles grâce au coulage dans un moule ou l'injection haute pression dans un moule de la formulation selon l'invention ;
- une résistance aux cycles de fatigue des réservoirs de stockage haute pression grâce à sa souplesse ;
- une facilité pour être réparé, retiré, découpé, recollé, replacé ou remplacé.

Dans le matériau selon la présente invention, des charges endothermiques sont incorporées, introduites, dispersées, enrobées et/ou encapsulées dans la matrice en résine élastomère thermodurcissable telle que précédemment définie.

Une charge endothermique est un composé qui, sous l'effet de la chaleur, réagit chimiquement en produisant, le plus souvent, de l'eau et refroidissant ainsi la structure. Les produits volatiles de cette réaction chimique permettent également de ralentir la combustion en diminuant la quantité de mélanges inflammables. Une telle charge est également connue sous l'appellation « retardateur de flamme ».

Toute charge endothermique connue de l'homme du métier est utilisable dans le cadre de la présente invention. Toutefois, l'homme du métier préfèrera, lors de la mise en œuvre de la présente invention, éviter les retardateurs de flamme émettant des fumées toxiques.

Les charges endothermiques mises en œuvre dans le cadre de la présente invention peuvent, plus particulièrement, être choisies parmi le trihydroxyde d'aluminium (ATH), le tétraborate disodique décahydraté (ou borax), le phosphate trisodique dodécahydraté, le dihydroxyde de magnésium (ou Brucite), la Colemanite, un monophosphate de mélamine, un pyrophosphate de mélamine, un polyphosphate de mélamine, le borate de zinc, l'hydromagnésite, un tripolyphosphate (TPP), le bis(diphenyl phosphate) de résorcinol (RDP), le bis(diphenyl phosphate) de bisphénol-A (BPADP) et leurs mélanges.

Plus particulièrement encore, les charges endothermiques mises en œuvre dans le cadre de la présente invention sont du trihydroxyde d'aluminium (ATH).

La quantité de charges endothermiques sera définie par l'utilisateur en fonction, sachant que l'utilisation d'une matrice en résine élastomère thermodurcissable permet d'utiliser de faibles comme d'importantes quantités de charges endothermiques. Avantageusement, la quantité de charges endothermiques exprimées en poids par rapport au poids total du matériau en résine élastomère thermodurcissable est compris entre 10% et 90%, notamment entre 15% et 80% et, en particulier, entre 40% et 70%.

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'un matériau selon la présente invention. Ce procédé comprend avantageusement les étapes suivantes consistant à :

a) préparer un mélange comprenant au moins un précurseur de la résine élastomère thermodurcissable et au moins une charge endothermique ;

b) éventuellement dégazer le mélange obtenu à l'étape (a) ;

c) ajouter, au mélange obtenu à l'étape (a) ou au mélange dégazé obtenu à l'étape (b), un agent permettant d'obtenir à partir dudit précurseur ladite résine élastomère thermodurcissable ;

d) éventuellement dégazer le mélange obtenu à l'étape (c) ;

e) mettre en forme le mélange obtenu à l'étape (c) ou le mélange dégazé obtenu à l'étape (d), moyennant quoi un matériau selon la présente invention est obtenu.

Lors de l'étape (a) du procédé selon la présente invention, l'homme du métier saura déterminer quel(s) précurseur(s) mettre en œuvre en fonction de la résine élastomère thermodurcissable recherchée, du (ou des) charge(s) utilisée(s), du taux de charge et du procédé de mise en forme envisagé tel que, à titre d'exemples non limitatifs, coulage, enduction, injection et transfert assisté par le vide. Un tel précurseur peut être un monomère, un mélange de monomères différents, un oligomère, un mélange d'oligomères différents, un prépolymère, un mélange de prépolymères différents, un polymère non reticulé, un mélange de polymères non réticulés différents ou un de leurs mélanges.

De plus, dans le mélange tel que préparé à l'étape (a) du procédé selon l'invention, la (ou les) charge(s) endothermique(s) sont avantageusement ajoutée(s) au(x) précurseur(s) de la résine élastomère thermodurcissable. Plus particulièrement, elles sont incorporées progressivement de manière à obtenir une dispersion la plus homogène possible.

Le (ou les) précurseur(s) de la résine élastomère thermodurcissable est(sont) avantageusement utilisé(s), lors de l'étape (a) du procédé selon l'invention, sous forme liquide. Lorsque plusieurs précurseurs de la résine élastomère thermodurcissable différents sont utilisés, ils peuvent être mélangés en une fois ou être ajoutés les uns après les autres ou par groupe, de façon à former un 1er mélange dans lequel la (ou les) charge(s) endothermique(s) sont ajoutée(s).

De même, la (ou les) charge(s) endothermique(s) peu(ven)t être utilisée(s), lors de l'étape (a) du procédé selon l'invention, sous forme solide ou sous forme liquide.

Le mélange lors de l'étape (a) est effectué sous agitation en utilisant un mélangeur, et peut être mis en œuvre à une température initiale comprise entre 10 et 80°C, avantageusement entre 12 et 50°C, en particulier entre 15 et 25°C et, plus particulièrement, à température ambiante (i.e. 23°C ± 5°C).

Le mélange obtenu suite à l'étape (a) peut se présenter sous forme liquide ou sous forme pâteuse. Avantageusement, le mélange obtenu suite à l'étape (a) est un mélange liquide.

Le dégazage optionnel lors de l'étape (b) permet d'éliminer, si nécessaire, l'air introduit, lors de l'étape (a), dans le mélange liquide.

Toute technique connue de l'homme du métier pour dégazer une solution peut être utilisée lors de l'étape (b) du procédé selon la présente invention. Avantageusement, le dégazage lors de l'étape (b) du procédé selon la présente invention est choisi parmi un dégazage sous vide notamment en plaçant le mélange de l'étape (a) sous pression réduite, en l'agitant sous pression réduite et/ou en le soniquant sous pression réduite ; un dégazage par ultrasonication du mélange de l'étape (a). Plus particulièrement, le dégazage lors de l'étape (b) du procédé selon la présente invention est un dégazage sous vide.

Tout ce qui a été précédemment indiqué pour le dégazage de l'étape (b) du procédé selon l'invention s'applique *mutatis mutandis* au dégazage de l'étape (d) de ce même procédé.

Lors de l'étape (c) du procédé selon la présente invention, l'homme du métier saura déterminer quel(s) agent(s) mettre en œuvre en fonction de la résine élastomère thermodurcissable recherchée et du (ou des) précurseur(s) utilisé(s) lors de l'étape (a). Un tel agent peut être un catalyseur de polymérisation, un activateur de polymérisation, un agent réticulant, ou un de leurs mélanges.

Le (ou les) agent(s) mis en œuvre lors de l'étape (c) du procédé selon la présente invention peu(ven)t être utilisé(s), sous forme liquide ou en solution dans un solvant adapté. Lorsque plusieurs agents différents sont utilisés, ils peuvent être mélangés ensemble avant d'être ajoutés au mélange obtenu à l'étape (a) ou à l'étape (b) ou être ajoutés les uns après les autres ou par groupe au mélange obtenu à l'étape (a) ou à l'étape (b).

Le mélange lors de l'étape (c) est effectué sous agitation en utilisant un mélangeur ou un homogénéisateur, et peut être mis en œuvre à une température initiale comprise entre 10 et 90°C, avantageusement entre 12 et 60°C, en particulier entre 15 et 30°C et, plus particulièrement, à température ambiante.

Le mélange obtenu suite à l'étape (c) ou suite à l'étape (d) est appelé dans la présente

« formulation » et se distingue du matériau selon la présente invention de par le fait qu'elle n'est pas mise en forme.

L'étape (e) du procédé selon la présente invention correspond à cette mise en forme. Cette dernière est avantageusement mise en œuvre par coulage dans un moule du mélange obtenu à l'étape (c) ou du mélange dégazé obtenu à l'étape (d) ou l'injection sous pression dans un moule du mélange obtenu à l'étape (c) ou du mélange dégazé obtenu à l'étape (d) ou le transfert assisté par le vide dans un moule du mélange obtenu à l'étape (c) ou du mélange dégazé obtenu à l'étape (d). Les moules mis en œuvre peuvent permettre que tout le réservoir soit recouvert de la formulation en une étape (moule complet) ou que seule la moitié du réservoir en soit recouverte, nécessitant la répétition de l'étape (e) pour que l'autre moitié du réservoir soit recouverte. Malgré la répétition de l'étape (e), cette variante offre l'avantage d'un démoulage facilité.

Ces techniques de coulage ou d'injection sous haute pression ou de transfert assisté par le vide sont des techniques connues de l'homme du métier. L'étape (e) du procédé permet de conférer au matériau selon l'invention la forme externe désirée. Cette dernière est entièrement modulable par exemple un revêtement d'épaisseur sensiblement identique et épousant la forme externe du réservoir à protéger ou, de protéger localement des zones sensibles par des épaisseurs plus importantes ou, de façon alternative, un

parallélépipède adapté pour emboîter des réservoirs protégés les uns contre les autres et avantageusement combler les espace libres par la formulation conférant de fait une résistance accrue au feu, aux chocs et aux vibrations.

La présente invention concerne l'utilisation d'un matériau selon la présente invention ou susceptible d'être préparé selon un procédé selon l'invention pour protéger un réservoir de stockage haute pression du feu.

Par « réservoir de stockage haute pression », on entend, dans le cadre de la présente invention, un réservoir contenant un fluide sous pression et, en particulier, un gaz sous pression. Un tel réservoir peut notamment être un réservoir composite tel qu'un réservoir de type IV.

Par « haute pression », on entend un fluide et notamment un gaz à une pression supérieure à la pression atmosphérique, notamment supérieure à 100 bars, avantageusement supérieure ou égale à 200 bars et, en particulier comprise entre 200 et 2000 bars. Le gaz stocké dans le réservoir selon l'invention est notamment du gaz naturel, de l'air comprimé, un gaz neutre ou inerte, de l'azote, de l'argon, de l'hydrogène gazeux, de l'hélium, de l'oxygène ou un de leurs mélanges.

Par « protéger du feu » ou « protéger au feu », on entend que le matériau selon la présente invention permet de protéger le réservoir de stockage haute

pression lors d'un incendie afin de retarder voire d'éviter leur éclatement.

La présente invention concerne en outre un réservoir de stockage haute pression dont tout ou partie de la surface externe est recouverte d'un matériau résistant au feu tel que précédemment défini.

Dans une 1ère forme de mise en œuvre, toute la surface externe du réservoir de stockage haute pression est recouverte ou revêtue par un matériau selon l'invention.

Dans une 2nde forme de mise en œuvre, seule une partie de la surface externe du réservoir de stockage haute pression est recouverte ou revêtue par un matériau selon l'invention.

Dans cette 2nde forme de mise en œuvre, la (ou les) zone(s) non recouverte(s) par le matériau selon l'invention sont soit laissée(s) en l'état i.e. non revêtue(s), soit revêtue(s) par un matériau, différent du matériau selon l'invention, et, notamment, par un matériau fusible. Ainsi, dans le cadre de la présente invention, une partie de la surface externe du réservoir de stockage haute pression est recouverte d'un matériau fusible.

Par « matériau fusible », on entend, un matériau, également connu sous l'appellation « matériau thermofusible », qui est susceptible de se liquéfier i.e. de fondre sous l'action de la chaleur et/ou dont le point de fusion est relativement bas. Un tel matériau est donc incapable de protéger la paroi du réservoir de stockage haute pression de la chaleur.

L'homme du métier connait différents matériaux fusibles utilisables dans le cadre de la présente invention. A titre d'exemples particuliers de tels matériaux fusibles, on peut citer des matériaux thermoplastiques et des alliages ou composés métalliques à bas point de fusion. En particulier, les matériaux fusibles seront choisis parmi les matériaux thermoplastiques à bas point de fusion tels que les polyoléfines et, plus particulièrement, le polyéthylène.

A la surface du réservoir de stockage haute pression, la (ou les) zone(s) de matériau fusible peu(ven)t être disposée(s) de façon aléatoire ou ordonnée, sous forme de bandes parallèles ou s'entrecroisant, dans l'axe ou dans la circonférence du réservoir. La Figure 1 présente différentes possibilités quant à la disposition du matériau fusible à la surface d'un réservoir selon l'invention.

Cette 2nde forme de mise en œuvre offre l'avantage, notamment dans le cas de réservoirs de stockage dont la structure est en un (ou plusieurs) matériau(x) fusible(s), d'accroître l'effet protecteur du matériau selon l'invention en évitant ou en retardant encore l'éclatement du réservoir. En effet, en cas d'incendie, les zones au niveau desquelles le revêtement (ou coating) n'est pas protecteur (i.e. zones sans revêtement ou avec un revêtement de matériau fusible) et les plus exposées à la chaleur fondent ou se dégradent rapidement. Ainsi, la paroi du réservoir peut être localement attaquée par l'incendie, permettant de la dégrader et/ou de la faire fondre localement et, en conséquence de quoi, le réservoir

peut fuir au plus vite par ces zones en minimisant les risques d'explosion mécanique. Le reste du revêtement en matériau selon l'invention est protecteur et permet de retarder la montée en pression du réservoir.

Que le matériau selon l'invention recouvre tout ou partie de la surface du réservoir de stockage haute pression et que cette surface présente en outre des zones de revêtement par un matériau fusible, le réservoir peut encore être recouvert d'une (ou plusieurs) protection(s) supplémentaire(s), cette(ces) dernière(s) étant disposée(s) au dessus de tout ou partie du matériau selon l'invention et/ou de tout ou partie du matériau fusible.

Ainsi, tout ou partie de la surface externe du réservoir selon la présente invention (i.e. revêtu du matériau résistant au feu selon l'invention et éventuellement de matériau fusible) est en outre recouverte d'un produit intumescent tel qu'une peinture ou un vernis intumescent(e). Un produit intumescent gonfle à la chaleur et ce, pour des températures supérieures à 200°C. Il permet, par conséquent, de protéger les sous-couches, dont le réservoir, des radiations thermiques. La durée de protection totale dépend également de l'épaisseur déposée et de la puissance thermique reçue par la protection. Il existe une synergie entre l'utilisation et la structuration des charges utilisées i.e. une synergie entre le matériau selon la présente invention et le produit intumescent. Par « produit intumescent », on entend,

dans le cadre de la présente invention, un vernis, une peinture ou un enduit intumescent(e).

Généralement, un système intumescent se compose de trois ingrédients qui sont (1) une source d'acide qui favorise la déshydratation de l'agent de charbonnement ; (2) un agent de charbonnement, généralement une macromolécule possédant des groupements hydroxyles et (3) un agent gonflant, qui se décompose et libère un gaz neutre, conduisant à l'expansion du polymère, constituant principal de la peinture ou du vernis et à la formation d'une couche composée de très nombreuses cellules creuses.

Tout produit connu de l'homme du métier est utilisable dans le cadre de la présente invention. A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs, on peut citer les produits commercialisés par les sociétés Artech, Chenguang, Clariant, Comus, Dahiachi, Thermal Science Inc., Innovative Fire Systems, Comus®, ITAC ou Lurie.

Dans le cas également d'un réservoir recouvert d'un matériau selon la présente invention et d'un produit intumescent, au moins une zone de produit intumescent est remplacée par un matériau fusible tel que précédemment défini. Avantageusement, au moins une zone du matériau résistant au feu et au moins zone de produit intumescent sont remplacées par un matériau fusible identique ou par des matériaux fusibles différents. En particulier, au moins une zone du matériau résistant au feu remplacée par un matériau fusible et au moins une zone de produit intumescent remplacée par un matériau fusible sont chevauchantes.

Plus particulièrement, toutes les zones du matériau résistant au feu remplacées par un matériau fusible et toutes les zones de produit intumescent remplacées par un matériau fusible sont chevauchantes deux à deux.

La présence d'un matériau fusible conjointement avec un matériau résistant au feu éventuellement revêtu de produit intumescent offre une protection accrue des réservoirs de stockage haute pression. Cette protection accrue des réservoirs permet aux éventuels fusibles thermiques présents sur le système de stockage d'augmenter sensiblement leur fiabilité en offrant une plage de déclenchement plus large pour dépressuriser le réservoir et éviter toute explosion.

En variante, tout ou partie de la surface externe du réservoir selon la présente invention est en outre recouverte d'un matériau inerte au feu et isolant et notamment d'un tissu ou d'une chaussette en matériau inerte au feu et isolant. En effet, un tel matériau est ininflammable, isolant et peut être utilisé sur le matériau selon la présente invention pour maximiser la protection au feu du réservoir. Il peut également être utilisé sur tout ou partie du réservoir dont au moins une partie est revêtue du matériau selon la présente invention. La couche de matériau inerte au feu et isolant peut être également recouverte d'une couche de produit intumescent.

A titre de matériau inerte au feu et isolant, on peut citer le basalte, le mica, le verre, le carbone et la silice. Le matériau inerte au feu et isolant mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est

produit à partir de fibres d'un tel matériau, comme, par exemple, de la laine de silice.

Une 1ère alternative consiste à draper, avec des tissus en matériau inerte au feu et isolant, le réservoir revêtu du matériau selon l'invention et éventuellement de rajouter, sur le matériau inerte au feu et isolant, un produit intumescent. Les tissus en matériau inerte au feu et isolant sont découpés pour être conformables à la forme du réservoir puis drapés autour du réservoir. Ils peuvent être cousus pour être maintenus autour du réservoir ou maintenus avec des bagues.

Une 2nde alternative consiste à fabriquer une chaussette en matériau inerte au feu et isolant et, une fois fabriquée, à l'enfiler autour du réservoir. L'utilisation d'une chaussette permet de recouvrir entièrement le réservoir et tout en restant à son contact. De plus, elle peut être facilement retirée et/ou échangée.

Tout produit à base de matériau inerte au feu et isolant connu de l'homme du métier est utilisable dans le cadre de la présente invention. A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs, on peut citer les produits commercialisés par la société Industries 3R Inc.

Comme le produit intumescent, le matériau inerte au feu et isolant joue un rôle synergique avec le matériau résistant au feu éventuellement combiné avec un matériau fusible dans la protection contre le feu du réservoir de stockage haute pression.

En résumé, un réservoir de stockage selon la présente invention peut être :

- un réservoir de stockage haute pression recouvert, dans sa totalité, par un matériau résistant au feu selon la présente invention ;

- un réservoir de stockage haute pression recouvert, en partie, par un matériau résistant au feu selon la présente invention et la (ou les) zone(s) non recouverte(s) par le matériau résistant au feu selon la présente invention est(sont) recouverte(s) par un matériau fusible tel que précédemment défini ;

- un réservoir de stockage haute pression recouvert, dans sa totalité ou en partie, par un matériau résistant au feu selon la présente invention et, dans le cas ou le matériau résistant au feu selon la présente invention recouvre en partie le réservoir, la (ou les) zone(s) non recouverte(s) par le matériau résistant au feu selon la présente invention est(sont) recouverte(s) par un matériau fusible tel que précédemment défini ; le réservoir ainsi revêtu étant recouvert, en totalité ou en partie, par un produit intumescent tel que précédemment défini ;

- un réservoir de stockage haute pression recouvert, dans sa totalité ou en partie, par un matériau résistant au feu selon la présente invention et, dans le cas ou le matériau résistant au feu selon la présente invention recouvre en partie le réservoir, la (ou les) zone(s) non recouverte(s) par le matériau résistant au feu selon la présente invention est(sont) recouverte(s) par un matériau fusible tel que précédemment défini ; le réservoir ainsi revêtu étant

recouvert, en totalité ou en partie, par un matériau inerte au feu et isolant tel que précédemment défini ;

- un réservoir de stockage haute pression recouvert, dans sa totalité ou en partie, par un matériau résistant au feu selon la présente invention et, dans le cas ou le matériau résistant au feu selon la présente invention recouvre en partie le réservoir, la (ou les) zone(s) non recouverte(s) par le matériau résistant au feu selon la présente invention est(sont) recouverte(s) par un matériau fusible tel que précédemment défini ; le réservoir ainsi revêtu étant recouvert, en totalité ou en partie, par un matériau inerte au feu et isolant tel que précédemment défini ; le matériau inerte au feu et isolant étant recouvert, en totalité ou en partie, par un produit intumescent tel que précédemment défini.

La présente invention offre à l'homme du métier une architecture ajustable selon le cahier des charges du réservoir avec l'utilisation du matériau résistant au feu selon l'invention et d'au moins un autre matériau choisi parmi le produit intumescent, le matériau inerte au feu et isolant et le matériau fusible tels que précédemment définis.

La présente invention concerne également un procédé pour préparer un réservoir de stockage protégé du feu tel que précédemment défini. Ce procédé peut être mis en œuvre sur un réservoir de stockage haute pression vide ou préalablement rempli par le fluide et notamment le gaz sous pression.

Ainsi, le procédé selon la présente invention comprend une étape consistant à appliquer, sur tout ou partie de la surface du réservoir de stockage haute pression, un matériau résistant au feu tel que précédemment défini ou préparé selon un procédé tel que précédemment défini. L'application du matériau résistant au feu correspond avantageusement à l'étape (e) telle que précédemment définie.

Le procédé selon la présente invention peut comprendre en outre une étape additionnelle consistant à appliquer, sur tout ou partie de la surface du réservoir revêtue par le matériau résistant au feu selon la présente invention, un produit intumescent tel que précédemment défini. Cette application peut être mise en œuvre au moyen d'un pinceau, d'un rouleau, d'une vaporisation ou d'une projection.

Le procédé selon la présente invention peut comprendre une étape additionnelle consistant à remplacer au moins une zone du matériau résistant au feu éventuellement revêtue de produit intumescent par un matériau fusible. Trois variantes différentes peuvent être envisagées pour cette étape additionnelle.

Dans une 1ère variante, suite à l'application du matériau résistant au feu et éventuellement suite à l'application du produit intumescent, le réservoir dont tout ou partie de la surface est revêtue d'une couche de matériau résistant au feu et éventuellement d'une couche additionnelle de produit intumescent peut subir un traitement visant à éliminer une (ou plusieurs)

zone(s) du matériau résistant au feu éventuellement revêtue(s) de produit intumescent et éventuellement à la (ou les) remplacer par un produit fusible tel que précédemment défini.

Ainsi, suite à l'application du matériau résistant au feu et éventuellement suite à l'application du produit intumescent, au moins une zone du matériau résistant au feu éventuellement revêtue de produit intumescent est éliminée et éventuellement remplacée par un produit fusible. Compte-tenu de la nature du matériau fusible résistant au feu, l'élimination lors de cette étape se fait par simple découpe du matériau éventuellement revêtu de produit intumescent.

L'homme du métier saura choisir la technique d'application du produit fusible en remplacement des zones éliminées. A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs, on peut citer une application au pinceau, au rouleau, par vaporisation ou par application d'un tissu enduit d'un matériau fusible tel que précédemment défini.

Dans une 2nde variante, avant l'application du matériau résistant au feu et éventuellement avant l'application du produit intumescent, le réservoir peut subir un traitement préalable visant à occuper une (ou plusieurs) zone(s) de sa surface par un produit fusible tel que précédemment défini.

Compte-tenu de la nature du matériau fusible résistant au feu, l'ajout du matériau fusible lors de cette étape se fait par simple collage ou coulées du

matériau fusible. L'homme du métier saura choisir la technique d'application du produit fusible dans les zones sélectionnées. A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs, on peut citer une mise en œuvre du matériau fusible par collage d'une ou plusieurs pièces découpées à la forme désirée, par coulée, par injection ou par transfert du matériau fusible dans un moule à la forme désirée.

Une fois le matériau fusible positionné, les zones du réservoir non recouvertes par le matériau fusible sont revêtues d'une couche de matériau résistant au feu et éventuellement d'une couche additionnelle de produit intumescent.

Dans une 3ème variante, avant l'application du matériau résistant au feu et éventuellement avant l'application du produit intumescent, le réservoir peut subir un traitement préalable visant à occuper une (ou plusieurs) zone(s) de sa surface par un produit différent d'un produit fusible. Ce produit joue un rôle de masque et est avantageusement choisi pour ne pas présenter d'affinité avec la surface du réservoir facilitant de fait son élimination ultérieure. A titre d'exemple, un tel masque peut être un morceau ou une bande de tissu.

Une fois le masque positionné, les zones du réservoir non recouvertes par ce masque sont revêtues d'une couche de matériau résistant au feu et éventuellement d'une couche additionnelle de produit intumescent. Puis, le masque est éliminé par arrachage ou décollage, libérant ainsi une zone qui est ensuite

remplie de matériau fusible tel que précédemment décrit et selon l'une quelconque des techniques envisagées dans le cadre de la 1ère variante (i.e. découpe du matériau éventuellement revêtu de produit intumescent).

Le procédé selon la présente invention peut également comprendre une étape additionnelle consistant à revêtir le réservoir dont tout ou partie de la surface est revêtue d'un matériau résistant au feu et éventuellement d'un matériau fusible par un matériau inerte au feu et isolant tel que précédemment défini. Les techniques quant au revêtement du réservoir par le matériau inerte au feu et isolant dépendront de la forme selon laquelle cette dernière se présente i.e. tissu en matériau inerte au feu et isolant ou chaussette en matériau inerte au feu et isolant ou enroulement filamentaire et sont telles que précédemment définies. Une fois, le matériau inerte au feu et isolant positionné, il peut être revêtu, en totalité ou en partie, par un produit intumescent tel que précédemment défini.

Enfin, dans le procédé selon la présente invention, préalablement à l'application du matériau résistant au feu et éventuellement du matériau fusible sur le réservoir et/ou préalablement à l'application du produit intumescent sur le matériau résistant au feu et éventuellement sur le matériau fusible ou sur le matériau inerte et isolant au feu, le réservoir, le matériau résistant au feu, le matériau fusible et/ou le matériau inerte et isolant au feu peuvent subir un

traitement facilitant l'accroche du matériau résistant au feu, du matériau fusible et/ou du produit intumescent par l'ajout d'un primaire d'adhésion et/ou par un traitement de surface adéquat. En d'autres termes, un primaire d'adhésion et/ou un traitement de surface adéquat est appliqué sur tout ou partie de la surface du réservoir et/ou sur tout ou partie de la surface du réservoir revêtu par le matériau résistant au feu, par le matériau fusible ou par le matériau inerte et isolant au feu.

Par « primaire d'adhésion », on entend un revêtement qui permet d'améliorer le collage, l'accroche ou l'adhérence du matériau résistant au feu, du matériau fusible et/ou du produit intumescent. Différents primaires d'adhésion existent dans l'état de la technique. L'homme du métier saura choisir lequel utiliser en fonction de la nature de la surface du réservoir de stockage haute pression, en fonction de la nature du matériau résistant au feu et, notamment, en fonction de la résine élastomère thermodurcissable qui le constitue, en fonction du matériau fusible et/ou en fonction du produit intumescent. Il sera également choisir si nécessaire un traitement de surface adéquat. A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs, on peut citer les primaires d'adhésion suivants : WACKER G790,G783,FD, DOW-CORNING 1200OS,1205,P, GE SILICON SS4004, PRIMAIRE RHODIA RHODORSIL, PM820, Organosilanes, Organotitanates, Organophosphates….

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront encore à l'homme du

métier à la lecture des exemples ci-dessous donnés à titre illustratif et non limitatif, et faisant référence aux figures annexées.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La Figure 1 présente différentes façons de disposer à la surface du réservoir de stockage haute pression un coating fusible, non protecteur au feu (zone hachurée) permettant de faire fuir localement le réservoir pour minimiser sa pression maximale en début de fuite et minimiser toute explosion.

La Figure 2 est photographie d'un réservoir de stockage haute pression revêtu d'un matériau résistant au feu selon l'invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

I. Matériel.

Le matériau selon la présente invention a été préparé à partir de silicone formant la matrice résine élastomère thermodurcissable et d'ATH en tant que charge endothermique.

L'ATH largement utilisé dans de nombreuses applications pour des raisons de coût agit en se décomposant endothermiquement à des températures comprises entre 80 et 200°C, ce qui a pour conséquence d'abaisser la température du matériau et donc de diminuer sa vitesse de dégradation. De plus, sa décomposition libère de la vapeur d'eau qui dilue les mélanges inflammables et forme un écran à la pénétration de l'oxygène vers la surface du matériau.

L'ATH et le silicone utilisés dans le présent mode de réalisation sont respectivement l'ATH SH150 Rio Tinto Alcan et la résine Elastosil RT601 de chez Wacker Chemie AG.

II. <u>Procédé de préparation du matériau selon l'invention</u>.

La formulation consiste à réaliser les étapes suivantes :

- la résine est pesée, 360 g, puis placée dans un récipient sous un mélangeur ;

- les charges sont pesées, 600 g, puis incorporées petit à petit dans la résine à l'aide de l'hélice du mélangeur ;

Cette étape est assez primordiale car il faut que la dispersion des charges soit la plus homogène possible. Plus le taux de charges est important, plus la dispersion est difficile.

- une fois le mélange résine - charges obtenu, un premier dégazage peut être nécessaire ;

En effet, lors de l'ajout des charges, l'hélice incorpore dans le mélange une quantité d'air qu'il faut éliminer du mélange pour la mise en œuvre ultérieure.

- une fois le mélange dégazé, il reste à peser la quantité adéquate de durcisseur, 40 g, et à mélanger de nouveau pour que le mélange soit homogène.

- un second dégazage peut alors permettre d'éliminer les bulles d'air incorporées lors du deuxième mélange.

Une fois cette dernière étape terminée, une formulation est obtenue, à savoir un produit fini qui nécessite d'être mis en forme par coulée.

III. <u>Mise en forme du matériau selon l'invention</u>.

La mise en œuvre sur réservoir consiste à couler la formulation obtenue au point II au fond d'un moule.

Le réservoir de stockage haute pression de forme bouteille est ensuite placé et poussé dans cette formulation, la matière se répartissant alors sur la moitié du réservoir. La matière est ensuite laissée pour polymériser à température ambiante ou en étuve pour avoir un réservoir protégé sur une demi-surface.

Il faut ensuite recommencer le procédé pour avoir une protection sur tout le réservoir. Les deux demi-protections sont alors tenues entre elles par collage naturel du silicone. Ainsi, un réservoir de stockage haute pression revêtu d'un matériau en silicone dans lequel est incorporé du ATH est obtenu (Figure 2).

IV. <u>Traitement additionnel du réservoir revêtu du matériau selon l'invention</u>.

De la peinture intumescente telle que la peinture Pacfire de Innovative Fire Systems peut être placée sur le réservoir de stockage haute pression revêtu du matériau selon la présente invention.

Cette peinture permet d'obtenir une barrière protectrice en créant une couche carbonée expansée, possédant donc un effet barrière thermique très marqué.

La mise en œuvre de la peinture se fait par simple application au pinceau en ayant pris soin d'utiliser au préalable le GE SILICON SS4004, un primaire favorisant l'adhésion. Ce primaire peut être également utile pour maximiser le collage entre le silicone et le composite du réservoir.

REVENDICATIONS

1) Matériau résistant au feu comprenant une matrice en résine élastomère thermodurcissable dans laquelle sont incorporées des charges endothermiques.

2) Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite résine élastomère thermodurcissable est choisie parmi des résines époxydes, des résines polyuréthanes et des résines silicones.

3) Matériau selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que lesdites charges endothermiques sont choisies parmi le trihydroxyde d'aluminium (ATH), le tétraborate disodique décahydraté (ou borax), le phosphate trisodique dodécahydraté, le dihydroxyde de magnésium (ou Brucite), la Colemanite, un monophosphate de mélamine, un pyrophosphate de mélamine, un polyphosphate de mélamine, le borate de zinc, l'hydromagnésite, un tripolyphosphate (TPP), le bis(diphenyl phosphate) de résorcinol (RDP), le bis(diphenyl phosphate) de bisphénol-A (BPADP) et leurs mélanges.

4) Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité desdites charges endothermiques exprimées en poids par rapport au poids total du matériau en résine élastomère thermodurcissable est compris entre 10% et 90%,

notamment entre 15% et 80% et, en particulier, entre 40% et 70%.

5) Procédé de préparation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes consistant à :

a) préparer un mélange comprenant au moins un précurseur de la résine élastomère thermodurcissable et au moins une charge endothermique ;

b) éventuellement dégazer le mélange obtenu à l'étape (a) ;

c) ajouter, au mélange obtenu à l'étape (a) ou au mélange dégazé obtenu à l'étape (b), un agent permettant d'obtenir à partir dudit précurseur ladite résine élastomère thermodurcissable ;

d) éventuellement dégazer le mélange obtenu à l'étape (c) ;

e) mettre en forme le mélange obtenu à l'étape (c) ou le mélange dégazé obtenu à l'étape (d), moyennant quoi un matériau résistant au feu comprenant une matrice en résine élastomère thermodurcissable dans laquelle sont incorporées des charges endothermiques est obtenu.

6) Utilisation d'un matériau tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou susceptible d'être préparé selon un procédé tel que défini à la revendication 5 pour protéger un réservoir de stockage haute pression du feu.

7) Réservoir de stockage haute pression dont tout ou partie de la surface externe est recouverte d'un matériau tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou susceptible d'être préparé selon un procédé tel que défini à la revendication 5.

8) Réservoir de stockage haute pression selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'une partie de la surface externe dudit réservoir est recouverte d'un matériau fusible.

9) Réservoir de stockage haute pression selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que tout ou partie de la surface externe dudit réservoir est en outre recouverte d'un produit intumescent.

10) Réservoir de stockage haute pression selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'au moins une zone de produit intumescent est remplacée par un matériau fusible.

11) Réservoir de stockage haute pression selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que tout ou partie de la surface externe dudit réservoir est en outre recouverte du matériau inerte au feu et isolant et notamment d'un tissu ou d'une chaussette en matériau inerte au feu et isolant, ledit matériau inerte pouvant éventuellement être recouvert par un produit intumescent.

12) Procédé pour protéger un réservoir de stockage haute pression comprenant les étapes consistant à appliquer, sur tout ou partie de la surface dudit réservoir, d'un matériau tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou susceptible d'être préparé selon un procédé tel que défini à la revendication 5.

13) Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit procédé comprend en outre une étape additionnelle consistant à appliquer sur tout ou partie de la surface du réservoir revêtue par le matériau résistant au feu un produit intumescent.

14) Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce qu'il comprend une étape additionnelle consistant à remplacer au moins une zone du matériau résistant au feu éventuellement revêtue de produit intumescent par un matériau fusible.

15) Procédé selon la revendication 12 ou 14, caractérisé en ce que ledit procédé comprend une étape additionnelle consistant à revêtir le réservoir dont tout ou partie de la surface est revêtue d'un matériau résistant au feu et éventuellement d'un matériau fusible, par du matériau inerte au feu et isolant.

16) Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisé en ce qu'un primaire d'adhésion et/ou un traitement de surface adéquat est appliqué sur tout ou partie de la surface

du réservoir et/ou sur tout ou partie de la surface du réservoir revêtu par le matériau résistant au feu, par le matériau fusible ou par le matériau inerte et isolant au feu.

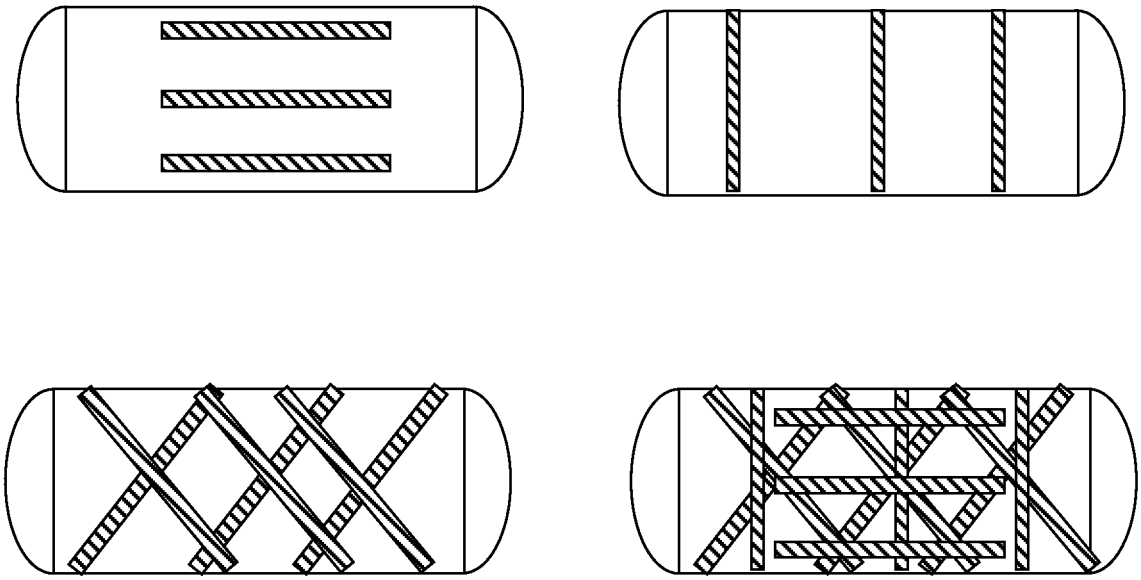


FIG.1

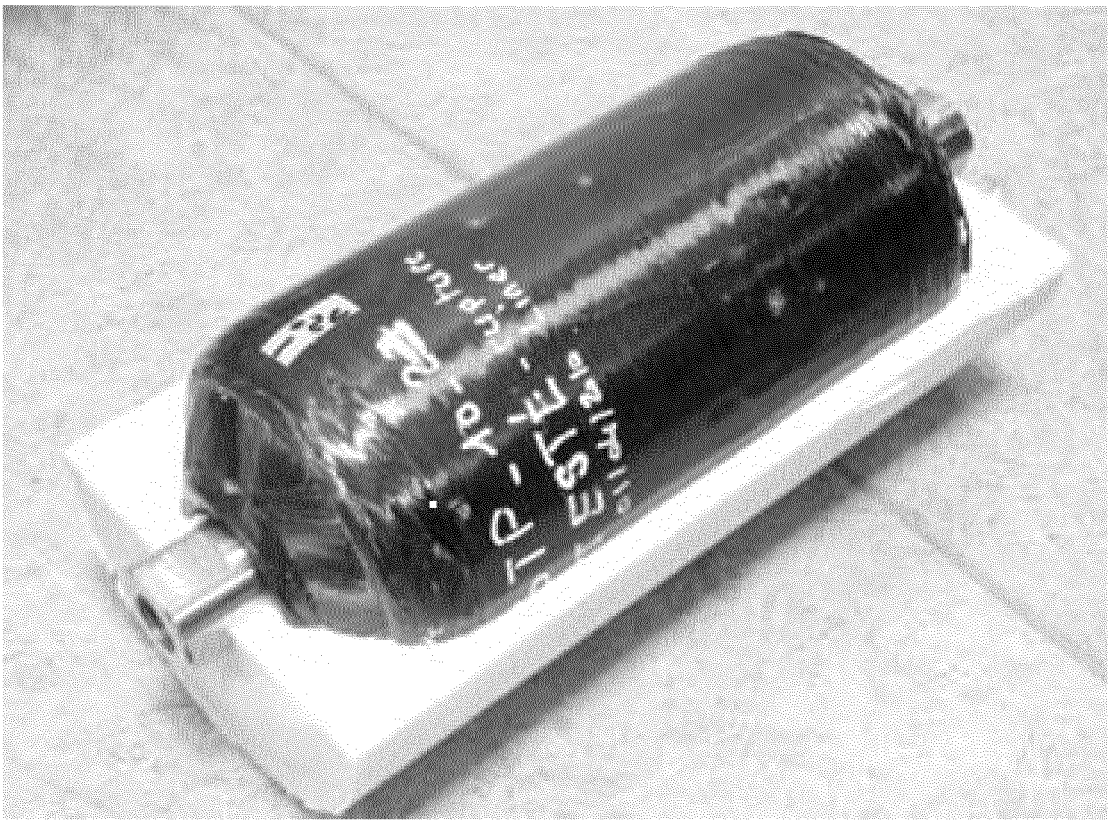


FIG.2

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 762247
FR 1251797

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DATABASE WPI Week 201148 Thomson Scientific, London, GB; AN 2011-G44269 XP002686353, & CN 102 040 841 A (DONGGUAN PUCA PLASTIC TECHNOLOGY CO LTD) 4 mai 2011 (2011-05-04) * abrégé * -----	1-16	C09K21/00 C08L83/04 C08K3/22 C08J3/20 C09D5/18 F17C1/12
X	US 2002/006263 A1 (MEHL ALFRED [DE]) 17 janvier 2002 (2002-01-17) * alinéas [0003], [0004], [0010], [0011], [0015] - [0020] * -----	1-16	
X	WO 97/17570 A1 (UNIV DELFT TECH [NL]; BEUKERS ADRIAAN [NL]; JONG THEO DE [NL]) 15 mai 1997 (1997-05-15) * page 1, ligne 1 - page 2, ligne 12 * * page 4, ligne 9-16 * * page 5, ligne 7-23 * * page 6, ligne 4-6 * * page 7, ligne 19-32 * -----	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C09K F17C C09D
X	AT 1 849 U1 (JOS HEISER VORMALS J WINTER S [AT]) 29 décembre 1997 (1997-12-29) * page 2, ligne 1 - page 4, ligne 21 * * page 5, ligne 11 - page 6, ligne 32; exemple 1 * -----	1-16	

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
1 novembre 2012	Martinez Marcos, V

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

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

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1251797 FA 762247

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 01-11-2012
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
CN 102040841	A	04-05-2011	AUCUN		
US 2002006263	A1	17-01-2002	AT	258204 T	15-02-2004
			DE	50005081 D1	26-02-2004
			DK	1167429 T3	08-03-2004
			EP	1167429 A1	02-01-2002
			ES	2209780 T3	01-07-2004
			US	2002006263 A1	17-01-2002
WO 9717570	A1	15-05-1997	AT	265651 T	15-05-2004
			AU	7344096 A	29-05-1997
			BR	9611348 A	28-12-1999
			CA	2235012 A1	15-05-1997
			DE	69632342 D1	03-06-2004
			DE	69632342 T2	13-01-2005
			DK	879381 T3	30-08-2004
			EP	0879381 A1	25-11-1998
			ES	2223066 T3	16-02-2005
			JP	2000500845 A	25-01-2000
			US	6176386 B1	23-01-2001
			WO	9717570 A1	15-05-1997
AT 1849	U1	29-12-1997	AUCUN		

EPO FORM P0465