

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 25841 A1** (51) Cl. internationale : **C08G 12/76; F16L 59/14; C08L 75/14; C08G 18/69**  
(43) Date de publication : **01.07.2003**

---

(21) N° Dépôt : **27101**

(22) Date de Dépôt : **08.04.2003**

(30) Données de Priorité : **27.10.2000 FR 00/13809**

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/FR01/03339 26.10.2001**

(71) Demandeur(s) :  
• **ARKEMA FRANCE, 420 rue d'Estienne d'Orves 92700 Colombes (FR)**  
• **SARTOMER TECHNOLOGY COMPANY INC., 202, 103 FOULK ROAD, WILMINGTON DELAWARE 19803 (US)**

(72) Inventeur(s) : **EGRET, Hélène ; BONNET, Evelyne ; MARTIN, Laurent**

(74) Mandataire : **CABINET AKSIMAN**

---

(54) Titre : **COMPOSITION ISOLANTE A BASE DE GEL ELASTOMERE POLYURETHANE ET SON UTILISATION**

(57) Abrégé : COMPOSITION ISOLANTE A BASE DE GEL ELASTOMERE POLYURETHANE ET SON UTILISATION L'INVENTION CONCERNE L'UTILISATION D'UNE COMPOSITION D'ISOLATION THERMIQUE SOUS FORME DE GEL ÉLASTOMÈRE POLYURÉTHANE RÉTICULÉ, OBTENU PAR LA RÉACTION D'AU MOINS UN POLYOL, ET D'AU MOINS UN POLYISOCYANATE EN PRÉSENCE D'AU MOINS UNE CHARGE ORGANIQUE INERTE, POUR L'ISOLATION THERMIQUE DESCANALISATIONS CONTENUES DANS UNE CONDUITE DE TRANSFERT DE PRODUITS.

- 1 -

COMPOSITION ISOLANTE A BASE DE GEL ELASTOMERE POLYURETHANE  
ET SON UTILISATION.

La présente invention se rapporte au domaine de  
l'isolation thermique, particulièrement à l'isolation  
5 thermique de conduits de transport ou de transfert de  
matériaux. Elle décrit l'utilisation d'une composition  
isolante, sous la forme d'un élastomère polyuréthane  
réticulé, obtenu par la réaction d'un polyol et d'un  
polyisocyanate en présence d'une charge organique  
10 chimiquement inerte vis à vis des isocyanates, laquelle  
charge est de préférence au moins un liquide isolant  
thermique.

La présente invention trouve son application dans les  
domaines techniques mettant en œuvre des conduits ou des  
15 canalisations de transfert, d'évacuation ou de transport  
de matériaux liquides plus ou moins visqueux et  
nécessitant la conservation de la température des  
matériaux pendant leur transport, ou de limiter les pertes  
de chaleur ou le réchauffement des conduits de transport  
20 en cas d'arrêts. On peut citer par exemple le domaine de  
transport de produits pétroliers à partir d'un puit  
terrestre ou sous-marin, de conduites d'eau chaude pour le  
chauffage urbain, de conduites de réchauffage ou de  
refroidissement de lignes industrielles, le domaine de la  
25 climatisation et les installations nécessitant la  
conservation et la chaleur ou du froid, l'isolation  
bâtiment.

Dans ces domaines, on est souvent confrontés aux  
problèmes d'échange thermique et de la conservation de la  
30 température des produits transportés. En effet, une  
mauvaise isolation peut causer divers ennuis. Par exemple,  
les produits visqueux sont transportés à plus ou moins  
haute température. Une mauvaise isolation avec le milieu  
environnant moins chaud provoque une baisse de  
35 température, une augmentation de la viscosité du produit  
transporté, un ralentissement du débit, pouvant aller  
jusqu'à un dépôt de matière, ou la gélification et le

258  
01 JUIN 2003

7

-2-

bouchage du conduit, avec des conséquences graves s'il y a arrêt de production en ligne.

On peut noter aussi qu'une augmentation de température d'un produit transporté peut détruire les propriétés de ce produit et éventuellement le dégrader entièrement, en cas de transport de produits volatils, créer des surpressions et des risques de détérioration des conduits et des risques d'explosion.

Il est donc nécessaire d'isoler thermiquement les conduits servant pour le transport ou le transfert de matériaux, en particulier les matériaux liquides plus ou moins visqueux, avec des matériaux isolants faciles à mettre en œuvre sur le lieu même d'application, en particulier faciles à mouler entre les parois de l'enveloppe et de la conduite, avec une bonne adhésion et une bonne étanchéité de l'ensemble et avec des performances élevées de résistance à la compression, plus particulièrement dans les conditions de transport par pipes sous-marins en grande profondeur.

Pour résoudre les problèmes évoqués précédemment, l'invention de la demanderesse propose d'isoler les conduits à l'aide d'un gel polyuréthane d'isolation thermique obtenu par la réaction d'au moins un polyol avec au moins un polyisocyanate, en présence d'au moins une charge organique chimiquement inerte vis à vis des isocyanates, ladite charge organique étant de préférence à base d'au moins un liquide isolant thermique.

En effet, la demanderesse a trouvé que l'isolation avec ce type de gel permet de :

- 30 - obtenir des  $\lambda$  (lambda : conductivité thermique) très faibles, avec une résistance élevée à la compression. Ce qui n'est pas le cas des élastomères chargés de matériaux solides tels que billes de verre creux, fibres, liège ... En fait, le comportement du gel est proche de celui d'un liquide incompressible
- 35 - pouvoir moduler facilement le module élastique ou la densité

X


- offrir des modes de mise en œuvre aisée tels que l'injection ou le prémoulage
- fabriquer des conduits de transfert, plus ou moins souples, thermiquement isolés et enroulables sur bobines, avec une parfaite adhésion du matériau isolant moulé et une étanchéité garantie de l'ensemble.

Le conduit de transport peut se présenter sous différentes formes, mais de préférence tubulaire, de même que l'enveloppe autour du conduit de transport. Le conduit de transport, tout comme l'enveloppe extérieure peuvent être en métal, comme le fer, l'acier, le cuivre, l'aluminium et les alliages métalliques mais peuvent être également en matières synthétiques polymériques comme le polypropylène, le polyéthylène, le PVC, les polyamides, les polyuréthanes ou tout autre polymère transformable en tubes, en plaques ou en enveloppes. L'option d'enveloppes en matières polymères citées plus haut est une option d'autant plus pratique et efficace que la solution de l'invention, permettant l'obtention d'un gel ayant des performances d'incompressibilité équivalentes à un liquide, rend possible l'utilisation de matériaux d'enveloppe moins rigides, plus légers et moins difficiles à mettre en œuvre et, par conséquent, moins coûteux globalement.

L'enveloppe extérieure peut être de préférence une couche épaisse plus ou moins rigide, de quelques millimètres à plusieurs centimètres d'épaisseur, mais peut se présenter aussi sous forme de film souple ou semi rigide.

L'espace libre entre le conduit de transport et l'enveloppe extérieure, où sera appliqué le gel isolant, peut être variable et sera défini en fonction du degré d'isolation souhaité, calculé à partir du coefficient d'isolation du gel et des températures à maintenir.

D'autres matériaux isolants peuvent être utilisés en combinaison avec le gel isolant, par superposition ou intercalage de différentes couches d'isolation.



On peut combiner le gel polyuréthane avec une mousse isolante, telle que les mousses en polyuréthane rigide isolantes, les mousses syntactiques, les mousses de polyoléfines, le polystyrène expansé ou des isolants minéraux, comme la laine de verre ou la laine de roche. Ces matériaux compacts ou expansés, pouvant constituer l'enveloppe extérieure, à l'intérieur de laquelle se trouve le gel appliqué sur ce conduit de transport. Le gel isolant de la présente invention présente vis-à-vis de ces matériaux isolants courants au moins l'avantage essentiel de résistance à la compression. Tous les matériaux isolants courants ont l'inconvénient de s'écraser sous compression s'il n'y a pas la protection d'une enveloppe rigide entourant la matériau isolant.

Un autre avantage de l'invention est de pouvoir mettre en œuvre la composition sous forme liquide, sur les lieux mêmes de l'utilisation, ou sous forme de gel réticulé prémoulé.

Par exemple, le liquide, avant réticulation et transformation en gel, peut être coulé ou injecté entre le conduit de transport et l'enveloppe extérieure, la réticulation s'opérant in situ, mais aussi l'isolant peut être appliqué sous forme de gel réticulé prémoulé, sous forme de plaques, de bandes ou d'objets moulés aux dimensions définies par l'objectif d'isolation à atteindre.

L'avantage de la composition de l'invention sous forme de gel, outre les très bonnes performances d'isolation thermique, est l'aptitude du gel à remplir tous les espaces vides et interstices, à adhérer sur de nombreux substrats par effet de tack, à se déformer sous contrainte, en répartissant les pressions, avec un comportement équivalent à celui d'un liquide incompressible. Les gels, tels que décrits dans l'invention, possèdent une très bonne reprise élastique et retrouvent leur forme initiale, une fois les contraintes éliminées. La résistance aux hautes pressions et la facilité de mise en œuvre in situ, sur le lieu même

d'utilisation, sont des avantages particuliers pour l'isolation thermique de conduites de transport sous-marines.

Les gels élastomères de l'invention assurent en plus de l'isolation une fonction d'étanchéité aux liquides et aux gaz.

La présente invention a donc pour objet l'utilisation d'une composition d'isolation thermique, sous la forme d'un gel isolant, pour l'isolation de canalisations contenues dans une conduite de transfert de produits. Le gel isolant étant obtenu à partir d'une composition réticulable contenant au moins un polyol, au moins un polyisocyanate et au moins une charge organique chimiquement inerte, de préférence liquide.

La composition isolante réticulable, selon la présente invention, comprend donc au moins un polyol, au moins un polyisocyanate de fonctionnalité  $\geq 2$ , éventuellement un catalyseur de réticulation et une quantité suffisante d'au moins une charge organique chimiquement inerte, de préférence liquide.

Après réticulation, la composition selon la présente invention se trouve sous la forme d'un solide homogène caoutchouteux présentant une très faible exsudation ou absence d'exsudation.

Selon la présente invention, on utilisera une quantité pondérale de charge organique chimiquement inerte, vis-à-vis des polyisocyanates, supérieure à 20% en poids, de préférence une quantité de 50 à 95% et plus préférentiellement de 60 à 90% en poids du total de la composition isolante réticulable.

Selon la présente invention, la charge organique chimiquement inerte vis-à-vis des polyisocyanates, est un liquide isolant, compatible avec les polyols et les polyisocyanates. Cette charge liquide isolant peut être choisie parmi les plastifiants, tels que les huiles, résines et dérivés hydrocarbonés, les hydrocarbures ou carburants, les alkylbenzènes et les esters liquides.

7

Plus particulièrement, elle est choisie parmi :

- 1) les paraffines amorphes ou semi-cristallines (à point de fusion  $\leq 50^{\circ}\text{C}$ ), y compris les cires animales, les cires végétales (par exemple Candilla, Carnauba majoritairement composées d'un mélange d'esters aromatiques et aliphatiques), les paraffines minérales et les paraffines de synthèse (cires de polyéthylène, paraffines chlorées ...). Celles qui intéressent le plus l'invention sont les paraffines "minérales" : dérivées du pétrole. Elles sont principalement constituées de n-alcane. Les paraffines sont microcristallines, fragiles et composées à 40-90% en poids de paraffines normales, le reste étant constitué d'isoalcane et cycloalcane en  $\text{C}_{18}\text{-C}_{36}$ . Elles sont obtenues par distillation du brut. Ensuite, une décoloration est opérée généralement par hydrogénation ou percolation. Plus préférentiellement sont choisies parmi les paraffines : les n- ou iso-paraffines en  $\text{C}_{18}\text{-C}_{20}$  et leurs mélanges ou les paraffines chlorées. Des exemples typiques de paraffines sont :
  - le n-heptadécane, le n-octadécane, le n-nonadécane, le n-eicosane, le n-heneicosane, le n-docosane ou des mélanges de ces paraffines, comme le LINPAR 18-20 de la société CONDEA
- 2) les résines ou huiles naphténiques, plus particulièrement en  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  : les huiles naphténiques sont aussi des dérivés du pétrole qui sont des dérivés liquides en  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  hydrogénés. Une huile minérale est en effet constituée de paraffines, de naphténes, d'aromatiques et de polyaromatiques. Comme décrit ci-dessus, les paraffines sont des n-alcane ou alcane branchés. La structure naphténiq ue est en fait un cycloalcane avec au moins un cycle à 6 carbones (voir 5 ou 7). Enfin dans les dérivés aromatiques, on distingue les aromatiques ou polyaromatiques. On distingue généralement parmi les huiles de brut deux types : les huiles naphténiques

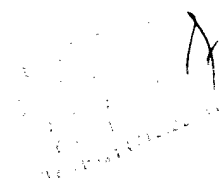
AX

- 7 -

et les huiles aromatiques. Le NYFLEX 820 produit par NYNAS est un exemple typique d'huile naphténique. Il possède un taux d'aromatiques de 16%.

- 3) les carburants, lourds et légers et plus particulièrement le kérosène, diesel, etc. Cette famille de produits est plus particulièrement préférée.
  - 4) les alkylbenzènes tels que les décylbenzènes, les docécybenzènes.
  - 5) les esters qui sont par exemple des produits de réaction d'alcools polyvalents tels que le pentaérythritol avec des acides carboxyliques monovalents tels que l'acide n-heptanoïque ; les phtalates d'alkyle tels que le phtalate de dibutyle et de diéthyle.
  - 6) les composés alkylpolyaromatiques comme : le mélange d'isomères du dibenzyltoluène (DBT), le monoisopropylbiphényle (MIPB), les phénylxylyléthanes (PXE) ; les mélanges de benzyltoluènes et dibenzyltoluènes tels que ceux décrits notamment dans le brevet européen n° 136230-B1 ; les mélanges de mono- et bis (méthylbenzyl)xylènes tels que ceux décrits dans la demande de brevet européen n° 0500345 ; les mélanges de benzyltoluène et de diphényléthane.
  - 7) les huiles végétales telles que les huiles de colza et les huiles de maïs, ainsi que la combinaison d'au moins deux des liquides isolants précédemment mentionnés.
- De préférence, on utilisera comme charge organique chimiquement inerte les huiles naphténiques ou les n-paraffines ou des mélanges de n-paraffines ou les carburants. Les carburants et plus particulièrement les carburéacteurs comme le kérosène sont encore plus préférés.

Selon la présente invention, le polyisocyanate utilisé peut être choisi parmi les polyisocyanates aromatiques, aliphatiques, cycloaliphatiques et ceux qui





contiennent dans leur molécule un cycle isocyanurate, ayant au moins deux fonctions isocyanate dans leur molécule, susceptibles de réagir avec des fonctions hydroxyle d'un polyol pour former un réseau polyuréthane tri-dimensionnel provoquant la réticulation de la composition.

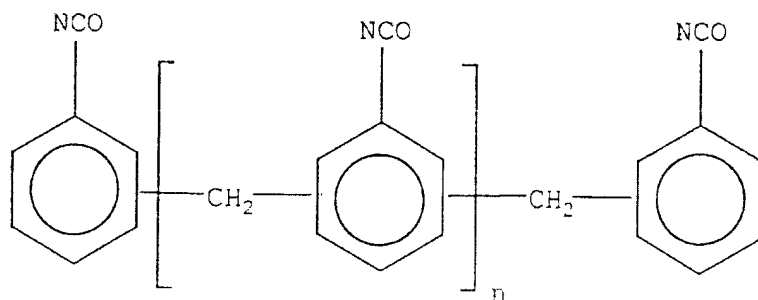
A titre d'illustration de polyisocyanates aromatiques utilisables selon la présente invention, on citera le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate (MDI), les MDI polymériques, le triphényl-méthane triisocyanate.

A titre d'illustration de polyisocyanate aliphatique utilisable selon la présente invention, on citera le biuret du diisocyanate-1,6 hexane.

A titre d'illustration de polyisocyanates cycloaliphatiques, on citera l'isophorone diisocyanate (IPDI), le cyclohexyldiisocyanate (CHDI), le 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate.

Un polyisocyanate polymère peut aussi être utilisé, qui comprend dans sa chaîne au moins deux motifs portant chacun au moins une fonction isocyanate.

Avantageusement, on utilise comme polyisocyanate polymère le produit de formule :



25

CAS Reg. Number (n° d'enregistrement CHEMICAL ABSTRACT) : 9016-87-9  
qu'on désigne par PMDI.

La quantité de polyisocyanate selon la présente invention est choisie d'une façon telle que le rapport molaire NCO/OH est compris entre 0,5 et 2 et de préférence allant de 0,65 à 1,20.

30

Handwritten signature and date: 1992.11.11

Selon la présente invention, le polyol est choisi parmi les polydiènes polyols, les polyesters polyols, les polyéthers polyols pris séparément ou en mélange.

5 Selon la présente invention, le polydiène polyol est de préférence un oligomère de diènes conjugués hydroxytéléchélique qui peut être obtenu par différents procédés tels que la polymérisation radicalaire de diènes conjugués ayant de 4 à 20 atomes de carbone en présence d'un amorceur de polymérisation tel que le peroxyde  
10 d'hydrogène ou un composé azoïque tel que l'azobis-2,2[méthyl-2, N-(hydroxy-2éthyl)propionamide] ou la polymérisation anionique de diène conjugué ayant de 4 à 20 atomes de carbone en présence d'un catalyseur tel que le naphthalène dilithium.

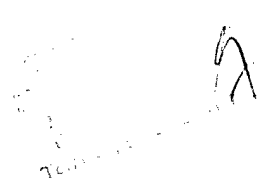
15 Selon la présente invention, le diène conjugué du polyol polydiénique est choisi dans le groupe comprenant le butadiène, l'isoprène, le chloroprène, le 1,3-pentadiène et le cyclopentadiène.

20 On ne sortirait pas de l'invention si on utilisait des oligomères hydroxytéléchéliques de diènes conjugués époxydés sur la chaîne ainsi que des oligomères hydrogénés hydroxytéléchéliques de diènes conjugués.

Selon la présente invention, les polyols polydiéniques peuvent avoir des masses molaires moyennes  
25 en nombre au plus égales à 7 000 et de préférence comprises entre 1 000 et 3 000. Ils présentent des fonctionnalités allant de 1 à 5 et de préférence allant de 1,8 à 3 et une viscosité dynamique mesurée à 30°C au moins égale à 600 mPa.s.

30 A titre d'illustration de polyols polydiéniques, on citera les polybutadiènes hydroxylés commercialisés par la Société ATOFINA sous les dénominations Poly Bd<sup>®</sup> R 45 HT et Poly Bd<sup>®</sup> R 20 LM.

35 Selon la présente invention, la composition peut comprendre en plus du polyol ou des polyols cités un ou plusieurs polyols de faible masse molaire.



Par polyol de faible masse molaire, on entend des polyols ayant des masses molaires allant de 50 à 800.

A titre d'illustration de tels polyols, on peut citer l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le dipropylène glycol, les polyétherpolyols, le butane diol-1,4, l'hexane diol-1,6, l'éthyl-2 hexane diol-1,3, le N,N bis(hydroxy-2 propyl)aniline, le méthyl-3 pentanediol-1,5, le triméthylol propane, le pentaérythritol, le bis phénol A propoxylé commercialisé par la Société AKZO sous la dénomination DIANOL 320 et le mélange d'au moins deux polyols précités.

Dans l'éventualité où l'on utilise un polyol de faible masse molaire, le rapport molaire NCO/OH devra être calculé en tenant compte des fonctions hydroxyles apportées par ledit polyol de faible masse molaire.

Dans l'éventualité où l'on utilise un catalyseur de réticulation, celui-ci peut être choisi dans le groupe comprenant des amines tertiaires, des imidazoles et des composés organométalliques.

A titre d'illustration d'amines tertiaires, on peut citer le diaza-1,4bicyclo[2.2.2]octane (DABCO), la N,N,N',N'',N''-pentaméthyl-diéthylène triamine.

A titre d'illustration de composés organométalliques, on peut citer le dibutyldilaurate d'étain, le dibutylacétate d'étain, les dérivés organiques du bismuth.

La composition réticulable de la présente invention peut être réalisée par mélangeage des divers constituants par tous moyens d'agitation suffisants pour assurer une bonne dispersion des constituants. Les composants peuvent être chauffés, si nécessaire, pour une meilleure homogénéisation. La composition peut contenir un ou plusieurs additifs tels que des antioxydants ou des inhibiteurs de corrosion.

La composition réticulable de l'invention présente l'avantage d'assurer une fonction d'isolation thermique de la ou des canalisation(s) passant dans la conduite du fait de sa faible conductivité thermique et d'empêcher toute convection. En outre, compte tenu de sa résistance à la

- 11 -

pression hydrostatique, la composition de la présente invention peut être utilisée tout particulièrement pour l'isolation thermique de canalisations contenues dans une conduite sous-marine de transfert. En effet, la densité de  
5 la composition réticulable de l'invention peut être ajustée de façon à être proche voire inférieure à celle de l'eau de mer des fonds sous-marins.

La composition réticulable de l'invention, liquide lors de sa mise en œuvre, possède un très faible retrait  
10 lors de sa réticulation, ce qui permet d'assurer une bonne interface entre le gel et les canalisations à enrober et un remplissage total des vides à l'intérieur de l'enveloppe contenant le gel, avec une très bonne adhésion de ce gel sur les parois de la conduite et de l'enveloppe.

15 Ci-après est décrite une coupe transversale d'une conduite afin d'illustrer l'invention.

De manière générale, une conduite comprend :

- une enveloppe qui est généralement en acier et peut être revêtue extérieurement par un revêtement anti-  
20 corrosion ;
- diverses canalisations véhiculant les produits, éventuellement une canalisation dite de service ; ces canalisations pouvant être également revêtues extérieurement par un revêtement anti-corrosion, et
- 25 • un espace rempli par le matériau de remplissage qui est constitué par la composition isolante réticulable de l'invention.

La composition d'isolation réticulable peut être mise en place par tous moyens appropriés.

30 Notamment, il est possible dans un mode de réalisation de l'invention d'injecter dans un tronçon une composition réticulable préalablement préparée et présentant une fluidité suffisante pour permettre le remplissage total dudit tronçon contenant la (ou les)  
35 canalisation(s). De préférence, la composition possède une viscosité inférieure à 200 mPa.s à la température de mise en œuvre qui est au plus égale à 80°C.

A

Ensuite, on laisse réticuler ladite composition. La composition isolante réticulée est caractérisée par une conductivité thermique  $\lambda$  (lambda) inférieure à 0,25 W/m.k.

Le temps de prise, qui est le temps nécessaire pour que la composition selon la présente invention soit totalement réticulée, peut varier dans une large mesure. Cependant, ce temps de prise doit être ajusté d'une façon telle que la composition selon la présente invention puisse remplir totalement la conduite (sous-marine) et puisse mouiller parfaitement la (ou les) canalisation(s) à l'intérieur de ladite conduite pour assurer leur isolation.

L'homme de l'art ajustera donc les proportions des constituants de ladite composition et, éventuellement, les quantités de catalyseur de réticulation à utiliser pour obtenir le temps de prise adéquat.

La composition de la présente invention peut être également utilisée pour parfaire l'isolation thermique de canalisations comportant déjà un revêtement d'isolation primaire.

Un deuxième objet de la présente invention concerne une conduite sous-marine de transfert de produits comprenant au moins une canalisation, éventuellement au moins une canalisation dite de service, une enveloppe tubulaire de protection dans laquelle passent lesdites canalisations et un remplissage en un matériau d'isolation thermique mécaniquement caractérisée en ce que le matériau d'isolation thermique est constitué par une composition isolante sous la forme d'un gel obtenu à partir d'une composition réticulable telle que définie pour l'utilisation selon la présente invention.

Un troisième objet de la présente invention concerne une conduite de chauffage urbain, comprenant au moins une canalisation en PVC, transportant de l'eau chaude de la centrale thermique vers les habitations, une enveloppe tubulaire en matière plastique, PVC ou polyéthylène, de protection dans laquelle passent lesdites canalisations et un remplissage en un matériau d'isolation thermique

9X

mécaniquement caractérisée en ce que le matériau d'isolation thermique est constitué par une composition isolante sous la forme d'un gel élastomère polyuréthane, telle que définie pour l'utilisation selon la présente invention.

Un quatrième objet de la présente invention concerne un procédé d'isolation thermique de conduit pour le transport de matériaux liquides à partir d'une composition isolante réticulable, telle que définie pour l'utilisation selon la présente invention, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) Mélange intime du composant polyol et du composant charge isolante liquide de ladite composition isolante
- b) Ajout au mélange de l'étape a) du composant polyisocyanate de ladite composition isolante, avec mélange intime de tous les composants
- c) Moulage par coulée ou injection du mélange résultant de l'étape b) dans l'interstice formé entre la surface extérieure du conduit et la surface intérieure de l'enveloppe protectrice
- d) Réticulation et solidification in situ pour obtenir le conduit isolé thermiquement prêt à l'emploi sur son lieu d'utilisation

Une variante de ce procédé consiste à réaliser les étapes c) et d) dans un moule pour obtenir des pièces prémoulées d'isolation thermique de conduit pour transport de matériaux, avec assemblage autour du conduit.

Un dernier objet de la présente invention concerne des pièces prémoulées d'isolation thermique de conduit, obtenues selon ladite variante de procédé, avant assemblage autour du conduit.

Ci-après, nous donnons des exemples de réalisation de compositions réticulables utilisables selon la présente invention.

Les compositions ont été préparées en utilisant les constituants suivants :

74

- 14 -

- Poly Bd<sup>®</sup> 45 HT (ci-après désigné par Poly Bd<sup>®</sup>) : polybutadiène hydroxylé de masse moléculaire moyenne en nombre Mn égale à 2800 (déterminée par chromatographie d'exclusion stérique), présentant un indice d'hydroxyle I<sub>OH</sub> exprimé en milliéquivalents par gramme de résine (meq/g) égal à 0,83, une viscosité égale à 5 000 mPa.s à 30°C et une densité égale à 0,90.
- Un mélange de n-paraffines dont le composant principal est le n-octadécane (LINPAR 18-20 de CONDEA).
- Une résine naphénique, type Nyflex 820, produite et commercialisée par NYNAS.
- Un prépolymère tel que l'UREFLEX MU 55 commercialisé par Baulé.
- Isonate M 143 (ci-après désigné par Isonate) commercialisé par la Société DOW CHEMICAL : MDI polymérique présentant une teneur en NCO égale à 29,16%, une fonctionnalité égale à 2,2 et une viscosité à 20°C égale à 130 mPa.s.
- Dibutyldilaurate d'étain (catalyseur de réticulation) ci-après désigné par DBTL (FASCAT 4220CL).
- "No Air" liquide antimousse commercialisé sous ce nom par la Société BARLOCHER.

### Exemples

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

#### 1. Formulations :

Des exemples de formulations réalisées sont donnés dans le tableau suivant :

A

- 15 -

	Compo- sition 1	Compo- sition 2	Compo- sition 3	Compo- sition 4	Compo- sition 5
Poly Bd R 45 HT	100	100	100	100	100
Mélange de n- paraffine, avec n-octadécane > 60% LINPAR de CONDEA	250	-			
Kérosène (Kedrul 212 de TOTALFINAELF)			200	200	500
NYFLEX 820	-	200			
FASCAT 4220 CL (Dilaurate de dibutyl étain)	0,1	0,025	0,1	0,1	0,1
"No Air" liquid	-	0,5	0,5	0,5	0,5
Isonate M 143 % NCO = 29,16	12,7	-		12,7	12,7
Ureflex MU 55 % NCO = 5,25		47,04	47,04		
NCO/OH	1,05	0,7	0,7	1,05	1,05

Mode opératoire :Composition 1 :

5 Le mélange Poly Bd R 45 HT / paraffine LINPAR 18-20 est dégazé à 80°C pendant 1 heure sous vide. Le mélange est ensuite refroidi à 50°C pour ajouter l'isocyanate Isonate M 143 puis laissé à 50°C pour que la réticulation se produise.

10

Composition 2 :

Le mélange Poly Bd R 45 HT / NYFLEX 820 est dégazé pendant 1 heure sous vide à température ambiante. Le prépolymère polyisocyanate est ensuite ajouté et la  
15 réticulation s'opère à température ambiante.

Compositions 3-5 :

On mélange le Poly Bd R 45 HT et le kérosène sous agitation à température ambiante. Le prépolymère



- 16 -

polyisocyanate est ensuite ajouté et la réticulation s'opère à température ambiante.

2. Mesures de la conductivité thermique :

5

Les essais sont réalisés sur un appareillage de mesure de conductivité thermique de type FOX série 300 (DELTA) ou SOFT-K conformément à l'ASTM C518 et ISO 2581. Les mesures sont réalisées sur des échantillons de taille 10 30x30x2 cm placés entre la section supérieure (plaque froide) et la section inférieure (plaque chaude) de l'appareillage.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

15

	Plaque froide / Plaque chaude Température °C	Composi- tion 1	Composi- tion 2	Composi- tion 3	Composi- tion 4	Composi- tion 5
Lambda à 10°C W/m.k	0°C / 20°C	0,1276	0,136		0,139	0,125
Lambda à 25°C W/m.k	10°C / 40°C		0,1385	0,115	0,135	0,128

3. Conclusion :

20

Les valeurs de conductivité thermique obtenues montrent l'efficacité dans l'isolation thermique des compositions réticulables de l'invention.

Revendications

1. Utilisation d'une composition sous la forme de gel élastomère polyuréthane, pour l'isolation thermique de conduit pour le transport de matériaux, obtenu à partir d'une composition réticulable, par la réaction d'au moins un polyol et d'au moins un polyisocyanate en présence d'au moins une charge organique liquide chimiquement inerte vis-à-vis des polyisocyanates.
2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisée en ce que la charge organique inerte est supérieure à 20% en poids du total de la composition.
3. Utilisation selon la revendication 2 caractérisée en ce que la charge organique inerte représente de 50 à 95% en poids du total de la composition.
4. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la charge organique inerte est choisie parmi les huiles et résines et dérivés hydrocarbonés tels que :
  - les n- ou iso-paraffines en C<sub>18</sub>-C<sub>20</sub>, les paraffines chlorées,
  - les carburants lourds ou légers
  - les résines ou huiles naphténiques en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>
  - les composés aromatiques et polyaromatiques substitués ou non, renfermant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes
5. Utilisation selon la revendication 4 caractérisée en ce que la charge organique neutre est une n-paraffine ou un mélange de n-paraffines.
6. Utilisation selon la revendication 4 caractérisée en ce que la charge organique neutre est une résine naphténique comme le NYFLEX 820.
7. Utilisation selon la revendication 4 caractérisée en ce que la charge organique neutre est un carburéacteur comme le kérosène.
8. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le polyol est choisi

41

parmi les polyesters polyols, les polyéthers polyols et les polydiènes polyols.

9. Utilisation selon la revendication 8 caractérisée en ce que le polyol est un polydiène polyol.

5 10. Utilisation selon la revendication 9 caractérisée en ce que le polydiène polyol a une masse molaire moyenne en nombre au plus égale à 7 000 et, de préférence comprise entre 1 000 et 3 000, et présente une fonctionnalité allant de 1 à 5 et, de préférence, allant de 1,8 à 3.

10 11. Utilisation selon la revendication 9 ou 10 caractérisée en ce que le polydiène polyol est un oligomère de diène conjugué hydroxytélchélique.

12. Utilisation selon la revendication 9 ou 10 caractérisée en ce que le diène conjugué est le butadiène.

15 13. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisée en ce que le polyisocyanate est un polyisocyanate aromatique ou cycloaliphatique ou un prépolymère d'isocyanate.

20 14. Utilisation selon la revendication 13 caractérisée en ce que le polyisocyanate est le 4,4'-diphényl-méthane diisocyanate (MDI) ou un MDI polymérique.

15. Utilisation selon la revendication 12 caractérisée en ce que le polyisocyanate est un prépolymère d'oligomère de diène conjugué hydroxytélchélique.

25 16. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la composition réticulable comprend en plus un ou plusieurs polyols de faible masse molaire.

30 17. Utilisation selon la revendication 16 caractérisée en ce que ledit polyol de faible masse molaire a une masse molaire allant de 50 à 800.

35 18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le rapport molaire NCO/OH est compris entre 0,5 et 2 et de préférence allant de 0,65 à 1,20.

19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la composition isolante comprend un catalyseur de réticulation.

g  
X

20. Utilisation selon la revendication 19 caractérisée en ce que le catalyseur de réticulation est le dilaurate de dibutyl étain.
21. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la composition isolante réticulée a un coefficient d'isolation thermique inférieur à 0,25 W/m.k.
22. Conduite sous-marine de transfert de produits comprenant au moins une canalisation, éventuellement au moins une canalisation dite de service, une enveloppe tubulaire de protection dans laquelle passent lesdites canalisations et un remplissage en un matériau d'isolation thermique caractérisée en ce que le matériau d'isolation thermique est constitué par une composition isolante sous la forme d'un gel obtenu à partir d'une composition réticulable telle que définie pour l'utilisation selon l'une des revendications 1 à 21.
23. Conduite de chauffage urbain, comprenant au moins une canalisation en PVC, transportant de l'eau chaude de la centrale thermique vers les habitations, une enveloppe tubulaire en matière plastique, PVC ou polyéthylène, de protection dans laquelle passent lesdites canalisations et un remplissage en un matériau d'isolation thermique caractérisée en ce que le matériau d'isolation thermique est constitué par une composition isolante sous la forme d'un gel élastomère polyuréthane, composition telle que définie pour l'utilisation selon l'une des revendications 1 à 21.
24. Procédé d'isolation thermique de conduit pour le transport de matériaux à partir d'une composition isolante réticulable telle que définie pour l'utilisation selon l'une des revendications 1 à 21, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- a) Mélange intime du composant polyol et du composant charge isolante liquide de ladite composition isolante

97

- 20 -

- b) Ajout au mélange de l'étape a) du composant polyisocyanate de ladite composition isolante, avec mélange intime de tous les composants
- 5 c) Moulage par coulée ou injection du mélange résultant de l'étape b) dans l'interstice formée entre la surface extérieure du conduit et la surface intérieure de l'enveloppe protectrice
- 10 d) Réticulation et solidification in situ pour obtenir le conduit isolé thermiquement prêt à l'emploi sur son lieu d'utilisation
25. Procédé selon la revendication 24 dans lequel les étapes c) de moulage et d) de réticulation sont réalisées dans un moule pour obtenir des pièces prémoulées d'isolation thermique pour conduit de transport de 15 matériaux liquides, et comprenant une étape e) d'assemblage de ces pièces prémoulées autour dudit conduit.
26. Pièces prémoulées d'isolation thermique de conduit 20 obtenues suivant les étapes a), b), c) et d) du procédé défini selon la revendication 25.
- 