

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 713 051 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
13.01.1999 Bulletin 1999/02

(51) Int Cl.⁶: **F17C 1/10, F17C 3/12,
B65D 90/02**

(21) Numéro de dépôt: **95440075.0**

(22) Date de dépôt: **14.11.1995**

(54) **Revêtement de protection pour réservoir métallique du type citerne à gaz**

Schutzüberzug für Metallbehälter insbesondere für Gasbehälter

Protective coating for metallic containers in particular for gas containers

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL PT

(30) Priorité: **15.11.1994 FR 9413808**
03.03.1995 FR 9502677

(43) Date de publication de la demande:
22.05.1996 Bulletin 1996/21

(73) Titulaire: **SCHNEIDER INDUSTRIE S.I.**
Société Anonyme dite :
67240 Bischwiller (FR)

(72) Inventeurs:
• **Petit, Michel**
F-28600 Luisant (FR)
• **Wendling, Sonia**
F-67410 Drusenheim (FR)

(74) Mandataire: **Rhein, Alain**
Cabinet Bleger-Rhein
10, rue Contades
67300 Schiltigheim (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 487 438 **EP-A- 0 601 947**
US-A- 4 948 007 **US-A- 5 024 342**

EP 0 713 051 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

L'invention a trait à un réservoir métallique, du type citerne à gaz, contenant un fluide sous pression et destiné à être enterré, comportant des moyens de protection anti-corrosion se décomposant en une protection du type cathodique et en un revêtement comprenant au moins une première couche d'une matière synthétique thermodurcissable.

La présente invention trouvera une application au moins dans le domaine des réservoirs métalliques susceptibles d'être enterrés, tels que les citernes à gaz.

Parmi les citernes destinées à contenir du gaz, l'on distingue les citernes dites aériennes en raison de leur disposition hors sol, des citernes enterrées ou semi-enterrées, dans la mesure où la protection externe anti-corrosion diffère souvent dans l'un et l'autre cas.

Tout particulièrement, la protection adoptée, habituellement, pour les citernes enterrées, correspondant au cas d'espèce plus particulièrement visé par la présente invention, est une protection du type cathodique.

Ainsi, la citerne métallique, après une opération de préparation de surface reçoit une ou plusieurs couches d'époxy de manière à atteindre une épaisseur de l'ordre de 600 à 1000 micromètres suivant les caractéristiques diélectriques visées. Lorsque la citerne est enterrée, des anodes en magnésium sont raccordées à cette dernière de manière à la maintenir à une tension inférieure à une valeur seuil au-delà de laquelle se produit l'oxydation non souhaitée. En fait, plus la citerne est convenablement protégée au travers de son revêtement en époxy, moins l'anode aura besoin de débiter pour que les conditions préalablement mentionnées soient respectées et, par conséquent, plus l'on rallonge la durée de vie de cette anode, sans compter que l'on diminue, pour autant, les risques de corrosion prématurés de la citerne.

Cependant, l'époxy est un produit considéré comme onéreux, de sorte que l'application d'une épaisseur de l'ordre de 700 micromètres sur des réservoirs métalliques a une répercussion non négligeable sur le coût de revient de ces derniers. De plus, une couche de protection d'époxy, en raison de sa dureté, est particulièrement sensible aux chocs qui, pourtant, sont inévitables lors du transport de la citerne ou au moment de l'enfouissage. Par ailleurs, l'époxy est sensible à l'air et aux ultra-violets et en cas de stockage prolongé d'un réservoir avant enfouissement cette couche d'époxy s'altère, phénomène dénommé le farinage.

Par ailleurs, il est connu, selon le document EP-A-0.601.947, un revêtement de protection pour citerne à gaz destinée à être enterrée comportant une couche d'un mélange d'au moins une charge minérale, telle que du sable ou autre, et d'une matière synthétique thermodurcissable ou thermoplastique, appliquée selon une épaisseur d'au moins 300 micromètres. En réalité, il est prévu d'appliquer ce revêtement sur une première couche de matière synthétique thermodurcissable de l'or-

dre de 100 à 200 micromètres d'épaisseur. Cette sous-couche a pour fonction de contribuer à la protection anti-corrosion et d'améliorer l'adhérence du revêtement correspondant au mélange charge minérale - matière synthétique.

Finalement, étant donné qu'il est préconisé d'utiliser en tant que matière synthétique, que ce soit au niveau de la sous-couche ou encore du revêtement comportant la charge minérale, de la résine d'époxy, la protection contre les chocs de ces citernes ne peut être obtenue que par l'application d'une dernière couche en matière thermoplastique d'une épaisseur comprise entre 500 à 700 micromètres.

Il est évident qu'un tel revêtement multicouches est, non seulement, onéreux, mais, en outre, tend à conférer à la citerne une protection diélectrique à ce point importante que l'on peut estimer qu'elle est disproportionnée par rapport à sa fonction réelle. En effet, il faut se rappeler que, quelle que soit la qualité de cette protection diélectrique obtenue au travers du revêtement appliqué sur la citerne, celle-ci n'est pas dispensée de la protection cathodique qui permet de palier à toutes les défaillances éventuelles que peut présenter un tel revêtement, que ce soit dès l'origine, lors de son application, ou suite à des incidents quelconques se produisant ultérieurement.

En outre, en cas d'une protection diélectrique très importante il est difficile de contrôler le fonctionnement du système de protection cathodique lorsque celui-ci s'effectue en mesurant l'intensité de débit des anodes. Dans un tel cas de figure, il est tout particulièrement difficile de faire la distinction, lors de la mesure, entre un réservoir parfaitement isolé au travers de son revêtement en parfait état et une anode dessoudée. Jusqu'à présent l'on avait tendance à faire abstraction d'un tel risque qui est pourtant réel et qui peut être à l'origine d'un accident grave. En effet, la mesure d'un potentiel réduit lors des contrôles périodiques signifie pour l'opérateur que le réservoir est intact alors qu'il peut-être totalement corrodé.

La présente invention se veut à même de répondre à l'ensemble de ces problèmes au travers d'un revêtement de protection qui, tout en étant d'un coût de revient avantageux, est en mesure de satisfaire aux conditions de protection diélectriques du réservoir, telle qu'une citerne à gaz destinée à être enterrée, mais, en outre, d'offrir une très bonne résistance de ce réservoir contre les chocs, tels que ceux inévitablement subis au moment d'ensevelir ladite citerne. En fait, ce revêtement se présente sous forme d'un nouvel alliage avec les propriétés mécaniques et diélectriques qui en découlent. De plus, dans certaines conditions d'application (préchauffage du réservoir et post cuisson), il peut constituer une enveloppe microporeuse qui conserve les caractéristiques mécaniques exceptionnelles d'un alliage sans conduire à une protection diélectrique excessive permettant un réel contrôle du débit des anodes et du fonctionnement en général de ces dernières.

A cet effet, l'invention concerne un réservoir métallique, du type citerne à gaz, contenant un fluide sous pression et destiné à être enterré comportant des moyens de protection anti-corrosion se décomposant en une protection de type cathodique et en un revêtement comprenant au moins une première couche d'une matière synthétique thermodurcissable, caractérisé par le fait que sur cette première couche est appliquée une seconde couche constituée d'un mélange respectant les conditions suivantes :

- une charge minérale comprise entre 10 % et 30 % en poids du mélange ;
- une matière synthétique thermoplastique sous forme de polyéthylène et/ou polypropylène basse densité comprise entre 35 % et 55 % en poids du mélange ;
- une matière synthétique thermodurcissable sous forme d'époxy comprise entre 25 % et 45 % en poids du mélange ;
- leur addition représentant 100 % du mélange.

Avantageusement, cette seconde couche est appliquée selon une épaisseur comprise entre 300 et 700 micromètres.

A ce propos et selon une autre caractéristique de l'invention, la première couche d'une matière synthétique thermodurcissable est appliquée selon une épaisseur comprise entre 200 et 400 micromètres, cette matière étant, préférentiellement, de l'époxy.

Les avantages découlant de la présente invention consistent, essentiellement, en ce que la première couche d'époxy, appliquée selon une épaisseur finalement réduite, confère au réservoir métallique une bonne protection diélectrique. Cette première couche est protégée, efficacement, par une seconde couche d'une résistance mécanique particulièrement élevée au travers de la charge minérale et de l'alliage que constitue le mélange polyéthylène et/ou polypropylène avec de l'époxy. Cette seconde couche appliquée selon une épaisseur, également réduite, peut contribuer à la protection diélectrique du réservoir, d'une manière limitée car elle peut être microporeuse favorisant, ainsi, le contrôle de l'efficacité de la protection cathodique.

En réalité, cette microporosité de la seconde couche de protection permet d'adapter, avec précision, cette protection diélectrique conférée au réservoir métallique, ceci en fonction des contraintes réelles que doit subir ce dernier ou encore par rapport à un cahier de charges spécifique.

D'autres buts et avantages de la présente invention apparaîtront au cours de la description qui va suivre se rapportant à un mode de réalisation donné à titre d'exemple.

La compréhension de cette description sera facilitée

en se référant à la figure unique jointe en annexe et représentant, de manière schématisée et en coupe, un réservoir métallique, du type citerne à gaz, comprenant des moyens de protection anti-corrosion conformes à l'invention.

En fait, la présente invention s'attache à des réservoirs métalliques destinés, à être enterrés et qui, par conséquent, sont soumis à des risques de corrosion importants.

Aussi, un tel réservoir 1 comporte des moyens de protection anti-corrosion constitués, tout d'abord, par une protection du type cathodique 2. Il s'agit, habituellement, d'une anode, notamment en magnésium 3, raccordée à ce réservoir 1 en vue de le maintenir à un potentiel inférieur à une valeur seuil évitant l'oxydation.

En théorie, une telle protection cathodique suffit pour protéger le réservoir contre la corrosion. Cependant, sans autre protection, il n'en résulterait une consommation particulièrement importante d'anodes qui, étant habituellement en magnésium, sont d'un coût de revient non négligeable.

Aussi, ces moyens de protection anti-corrosion sont complétés par un revêtement appliqué sur le réservoir 1 comprenant au moins une première couche 4 constituée par une matière synthétique thermodurcissable, préférentiellement d'époxy.

Selon l'invention, cette première couche de matière synthétique thermodurcissable est appliquée selon une épaisseur moyenne comprise entre 200 et 400 micromètres.

En outre, selon l'invention, il est prévu d'appliquer sur cette première couche 4 une seconde couche 5 qui, elle, est constituée d'un mélange de charge minérale, d'une matière synthétique thermodurcissable et d'une matière synthétique thermoplastique.

Selon l'invention, la charge minérale, préférentiellement des billes et/ou fibres de verre, représente de l'ordre de 10 % à 30 % en poids du mélange tandis que la matière synthétique thermodurcissable et la matière synthétique thermoplastique représentent, chacune, de l'ordre de 35 % à 45 % en poids de ce mélange, leur addition représentant, bien entendu, 100 %. En fait, l'on a pu s'apercevoir que de bons résultats peuvent être obtenus en respectant les proportions suivantes :

- charge minérale 20 % ;
- matière synthétique thermoplastique 40 % ;
- matière synthétique thermodurcissable 40 %.

La matière thermodurcissable entrant dans la composition du mélange est de l'époxy. Quant à la matière synthétique thermoplastique elle peut se présenter sous forme de polyéthylène et/ou de polypropylène basse densité.

En fait, l'invention a su démontrer qu'en associant ces deux matériaux dans les proportions indiquées ci-

dessus, l'on obtient les caractéristiques d'un alliage, c'est-à-dire que le matériau qui découle, en définitive, de ce mélange allie les caractéristiques intéressantes des deux matériaux initiaux. Ainsi, cette seconde couche est, à la fois, suffisamment souple pour amortir les chocs, tout en étant suffisamment résistante pour éviter qu'elle ne se perce aisément. Elle présente, également, une parfaite résistance à l'arrachement qui est l'une des faiblesses du polyéthylène ou encore de polypropylène et l'une des qualités de l'époxy.

Selon l'invention, le mélange destiné à constituer cette seconde couche se présente, initialement, sous forme d'une poudre permettant son application par effet électrostatique, tribologique, airless ou bain fluidisé, sur son support préchauffé.

Par ailleurs, cette application s'effectue selon une épaisseur comprise entre 400 et 700 micromètres, préférentiellement de l'ordre de 500 micromètres, ceci de manière à obtenir de bons résultats du point de vue de la résistance mécanique.

Selon le procédé d'application de cette seconde couche 5, il est encore prévu d'effectuer une cuisson de réservoir, une fois recouvert de la poudre ceci en vue de favoriser la polymérisation des matériaux.

A ce propos, cette cuisson est effectuée à une température de l'ordre de 200°C (entre 180° et 220°C) pendant un laps de temps d'environ deux à cinq minutes.

En fait, l'alliage résultant après polymérisation a ceci de particulier, qu'il peut être rendu microporeux tout en gardant ses qualités physiques en retenant une température de cuisson plus faible et/ou un temps de cuisson plus court et/ou une température d'application plus basse. Finalement, grâce à cette microporosité, il est possible de contrôler, avec précision, l'importance de la protection diélectrique résultant du revêtement appliqué sur le réservoir 1.

De plus, en limitant, quelque peu, cette protection diélectrique du revêtement, les contrôles du fonctionnement de la protection cathodique 2 sont facilités. Il convient de se rappeler, en effet, que ces contrôles, qui s'effectuent sous forme d'une mesure de potentiel et/ou d'intensité de débit d'anodes, doivent être effectués fréquemment. Par exemple, pour les citernes à gaz, un contrôle triennal doit être effectué.

Revendications

1. Réservoir métallique du type citerne à gaz, contenant un fluide sous pression et destiné à être enterré, comportant des moyens de protection anti-corrosion se décomposant en une protection de type cathodique (2) et en un revêtement comprenant au moins une première couche (4) d'une matière synthétique thermodurcissable, caractérisé par le fait que, sur cette première couche (4) est appliquée une seconde couche (5) constituée d'un mélange respectant les proportions suivantes :

- une charge minérale comprise entre 10 % et 30 % en poids du mélange ;
- une matière synthétique thermoplastique sous forme de polyéthylène et/ou polypropylène comprise entre 35 % et 55 % en poids du mélange ;
- une matière synthétique thermodurcissable sous forme d'époxy comprise entre 25 % et 45 % en poids du mélange ;
- leur addition représentant 100 % du mélange.

2. Réservoir métallique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le mélange composé d'une charge minérale de polyéthylène et/ou de polypropylène et d'époxy se présente sous forme d'une poudre à appliquer par effet électrostatique, tribologique, airless ou bain fluidisé sur un support préchauffé et dont la polymérisation est effectuée sous une température de l'ordre de 180°C à 220°C pendant une durée comprise entre deux et cinq minutes.

3. Réservoir métallique selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le mélange respecte les proportions suivantes :

- charge minérale 20 % ;
- matière synthétique thermoplastique et matière synthétique thermodurcissable 40 % respectivement.

4. Réservoir métallique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la seconde couche (5) est appliquée selon une épaisseur comprise entre 300 et 700 micromètres préférentiellement 500 micromètres.

5. Réservoir métallique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la matière synthétique thermodurcissable constituant la première couche (4) est de l'époxy.

6. Réservoir métallique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que les charges minérales sont constituées par des billes de verre et/ou des fibres de verre.

Claims

1. Metallic container, such as gas container, containing a pressurized fluid and aimed at being buried, including corrosion-proof means comprised of a cathodic-type protection (2) and a coating comprising

at least a first layer (4) of a thermosetting synthetic material, characterized in that onto this first layer (4) is applied a second layer (5) formed of a mixture meeting the following proportions:

- a mineral filler, from 10% to 40% in weight of the mixture;
- a thermoplastic synthetic material in the form of polyethylene and/or polypropylene, from 35% to 55% in weight of the mixture;
- a thermosetting synthetic material in the form of epoxy, from 25% to 45% in weight of the mixture;
- their sum representing 100% of the mixture.

2. Metallic container according to claim 1, characterized in that the mixture comprised of a mineral filler of polyethylene and/or polypropylene and epoxy is in the form of a powder to be applied by electrostatic, tribologic effect, airless or fluidized bath onto a preheated support and the polymerisation of which occurs at a temperature in the range of 180°C to 220°C for a period from two to five minutes.

3. Metallic container according to claim 1, characterized in that the mixture meets the following proportions:

- mineral filler, 20%;
- thermoplastic synthetic material and thermosetting synthetic material, 40%, respectively.

4. Metallic container according to any of claims 1 to 3, characterized in that the second layer (5) is applied in a thickness from 300 to 700 micrometers, preferably of 500 micrometers.

5. Metallic container according to any of claims 1 to 4, characterized in that the thermosetting synthetic material forming the first layer (4) is epoxy.

6. Metallic container according to any of claims 1 to 5, characterized in that the mineral filler is comprised of glass balls and/or fibreglass.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

- einem Mineralfüllstoff, von 10% bis 40% in Gewicht der Mischung;
- einem thermoplastischen Kunststoff in der Form von Polyäthylen und/oder Polypropylen, von 35% bis 55% in Gewicht der Mischung;
- einem thermohärtenden Kunststoff in der Form von Epoxyd, von 25% bis 45% in Gewicht der Mischung;
- wobei deren Gesamtmenge 100% der Mischung entspricht.

2. Metallbehälter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus einem Mineralfüllstoff aus Polyäthylen und/oder Polypropylen und Epoxyd in der Form eines Pulvers ist, das durch elektrostatisches, tribologisches Effekt, Airless oder ein fluidisiertes Bad auf einen vorverwärmten Träger anzubringen ist und dessen Polymerisierung bei einer Temperatur der Größenordnung von 180°C bis 220°C während einer Zeit von zwei bis fünf Minuten erfolgt.

3. Metallbehälter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung die nachstehenden Mengen umfaßt:

- Mineralfüllstoff, 20%;
- thermoplastischen Kunststoff und thermohärtenden Kunststoff, respektive 40%.

4. Metallbehälter nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Schicht (5) in einer Dicke von 300 bis 700 Mikrometern, vorzugsweise 500 Mikrometern, angebracht wird.

5. Metallbehälter nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der die erste Schicht (4) bildende, thermohärtende Kunststoff Epoxyd ist.

6. Metallbehälter nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Mineralfüllstoff aus Glaskugeln und/oder Glasfasern besteht.

Patentansprüche

1. Metallbehälter, insbesondere Gasbehälter, beinhaltende ein unter Druck stehendes Fluidum und für unterirdische Aufstellung, umfassende Korrosionsschutzmittel, die aus einem katodischem Schutz (2) und aus einer Verkleidung bestehen, die wenigstens eine erste Schicht (4) eines thermohärtenden Kunststoffs umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß auf diese erste Schicht (4) eine zweite Schicht (5) angebracht wird, die aus einer Mischung mit den nachstehenden Mengen besteht:

50

55

