

Description

Titre de l'invention : Bloc de mousse polyuréthane/polyisocyanurate d'un massif d'isolation thermique d'une cuve et son procédé de préparation

[0001] L'invention a pour objet les blocs de mousses de polyuréthane (PUR) et/ou polyisocyanurate (PIR) fibrées montés dans un massif d'isolation thermique qui doivent présenter, compte tenu de leurs applications spécifiques, des caractéristiques mécaniques et thermiques très particulières, tout en étant le plus économique possible à produire, lesdits blocs de mousses étant utilisés au sein d'une cuve, intégrée dans une structure à membranes (également dénommée cuve intégrée) ou autoporteuse/semi-porteuse de type A, B ou C, servant à accueillir des fluides extrêmement froids, dits cryogéniques, tels que notamment du Gaz Naturel Liquéfié (GNL) ou du Gaz de Pétrole Liquéfié (GPL).

[0002] La présente invention concerne plus particulièrement une cuve étanche et thermiquement isolante utilisant de telles mousses, un navire équipé d'au moins une telle cuve, un procédé de chargement/déchargement d'un tel navire et un système de transfert pour un produit liquide contenu dans un tel navire.

[0003] La présente invention concerne également un procédé de préparation de ces blocs de mousses à partir d'au moins un polyisocyanate et d'au moins un polyol.

[0004] La mousse de polyuréthane PUR est un isolant alvéolaire, composé de fines cellules emmagasinant un gaz pouvant être à faible conductivité thermique. La mousse PUR est utilisée dans de très nombreuses applications telles que l'industrie automobile en tant que mousse PUR souple ou dans l'isolation thermique en tant que mousse PUR rigide. La formation des mousses de type polyuréthane est bien connue de l'homme du métier. Sa formation implique une réaction multi-composants entre un polyol (composé porteur d'au moins deux groupements hydroxy), un polyisocyanate (composé porteur d'au moins deux fonctions isocyanate —NCO) et un agent d'expansion, également désigné par l'expression « agent gonflant ». Cette réaction de condensation est notamment catalysée par des composés à caractères basiques et/ou nucléophiles tels que les amines tertiaires ou les complexes de coordination métal-carboxylate tels que

les sels d'étain ou de bismuth. Les polyols couramment utilisés dans la fabrication des mousses PUR sont des polyols polyéther ou des polyols polyester. Ainsi, un grand nombre de composés sont nécessaires à la formation de mousse PUR.

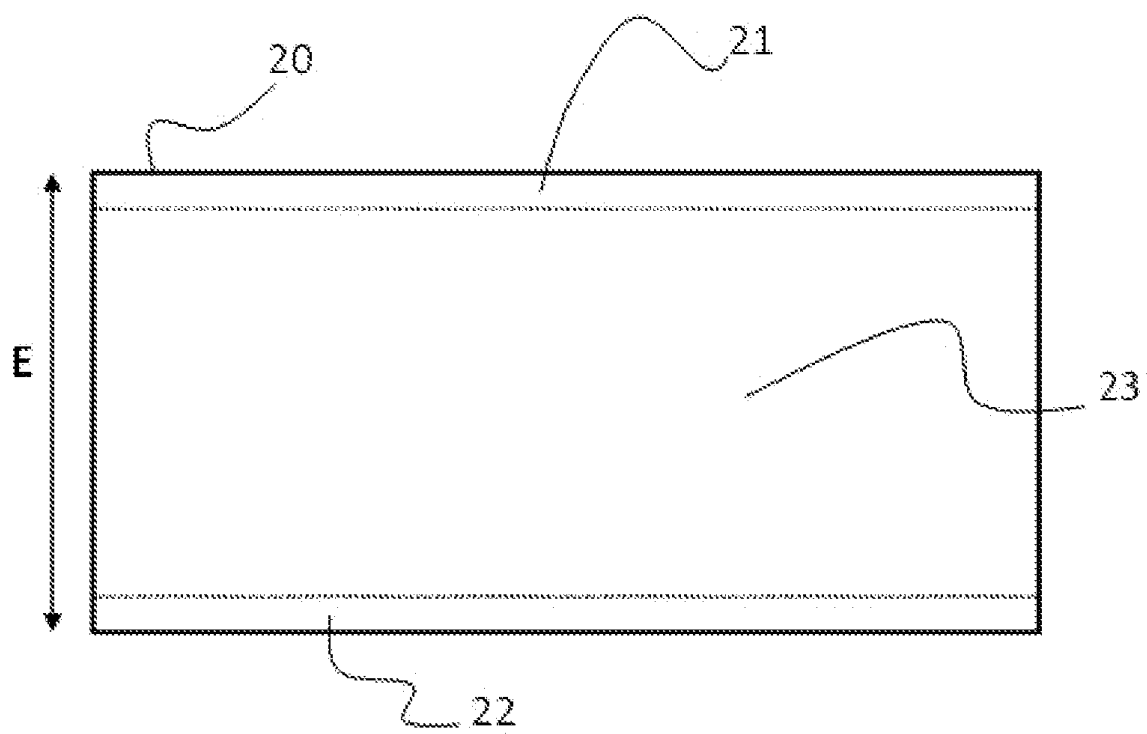
[0005] Les mousses de polyisocyanurate (PIR) et de polyuréthane/polyisocyanurate (PUR-PIR) sont également utilisées dans le bâtiment (la construction/rénovation) et présentent l'avantage d'apporter de meilleures propriétés anti-feu ainsi qu'une résistance à la compression plus élevée que les PUR. Le procédé de formation de ces mousses est similaire au procédé de formation des mousses PUR. En effet, l'obtention des mousses PUR, PIR et PUR-PIR dépend du ratio isocyanate/polyol.

[0006] Les mousses PUR, PIR et PUR-PIR sont bien connues de l'homme du métier, néanmoins l'ajout de fibres implique des problèmes techniques spécifiques, tels que la nécessité d'une bonne imprégnation des fibres, de sorte qu'il n'existe pas à l'heure actuelle de telles mousses présentant au moins localement un taux relativement conséquent de fibres.

[0007] Or, dans le domaine technique propre à l'utilisation de telles mousses pour un massif d'isolation thermique d'une cuve, ledit massif est soumis à des températures très froides sur sa face exposée à l'espace interne de la cuve, par exemple de l'ordre de -160°C dans le cas du GNL, alors que l'espace externe de la cuve, classiquement la coque d'un navire, présente souvent une température d'environnement très supérieure, au moins égale, voire très largement supérieure, à celle de l'air ambiant ou de la mer considérée aux alentours de 20°C .

[0008] Ainsi, le bloc de mousse PUR, PIR et PUR-PIR utilisé dans le massif d'isolation thermique d'une telle cuve subit, lors du chargement du fluide extrêmement froid, dit cryogénique, un gradient de température très significatif dans son épaisseur ce qui provoque des phénomènes de contraction hétérogène du bloc de mousse. Cette contraction hétérogène du bloc de mousse induit un effet bilame qui conduit à un fléchissement du bloc suivant son axe longitudinal – les deux extrémités ayant tendance à se relever significativement - en raison de la contraction non uniforme du bloc dans l'épaisseur. Le bloc de mousse étant

[Fig.3]



[0013] Pour pallier à ce problème de distorsions ou d'instabilité géométrique entre ces deux états du bloc de mousse, on réalise à l'heure actuelle des blocs de mousse de forme spéciale, notamment intégrant des entailles, ou de dimensions réduites, de manière à limiter la distorsion thermique de chacun des (petits) éléments de volume ou (petits) blocs de mousse dans une plage acceptable. La nécessité de réaliser ces petits blocs de mousse entraîne de très nombreuses opérations de découpe, de mise en place et de jointement de ces derniers les uns aux autres, ce qui représente des coûts conséquents. Par ailleurs, la présence de nombreux joints de dilatation dégrade très significativement les performances thermiques de la cuve.

[0014] En outre, dans certains modes de réalisation des massifs d'isolation thermique de cuves, les blocs de mousse existants sont placés dans un contenant, typiquement une boîte, en contreplaqué de bois, par exemple en sapin, bouleau ou en hêtre. Dans ces modes d'exécution, les faces inférieure et supérieure du bloc de mousse sont collées à la surface interne du contenant de manière à positionner correctement les blocs. Or, lors de la mise en froid, c'est-à-dire lorsque la cuve est en condition d'utilisation/service (la cuve contenant un liquide cryogénique), la partie centrale ou à cœur du bloc de mousse se contracte significativement alors que les zones supérieure et inférieure du bloc sont contraintes par leur collage aux parois internes du contenant. Du fait que le coefficient de contraction thermique de la mousse est bien supérieure à celui du contreplaqué, ce phénomène conduit à une distorsion de la forme du bloc, lorsqu'il est en condition d'utilisation/service, dont les extrémités latérales présentent un profil sensiblement en arc de cercle, de forme en arc) ou contre-arc (, créant ainsi des espaces vides entre le bloc de mousse et ses voisins adjacents ou les parois latérales du contenant en contreplaqué. Ces espaces vides de mousse peuvent conduire à l'apparition de phénomènes de convection thermique non souhaités car détériorant d'autant les qualités d'isolation thermique du massif d'isolation de la cuve.

[0015] La présente invention entend également apporter une solution à ce problème spécifique à certains modes d'utilisation du bloc de mousse de polyuréthane (PUR) et/ou polyisocyanurate (PIR).

[0016] C'est dans ce contexte que la demanderesse est parvenue à mettre au point un procédé de production de mousses de polyuréthane (PUR) et/ou polyisocyanurate (PIR) contenant des fibres en quantité significative permettant à la fois l'obtention d'une mousse fibrée présentant d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques, tout en conservant, sur l'ensemble du bloc de mousse, l'intégrité de sa forme/structure, lorsque le bloc est en condition d'utilisation, c'est-à-dire dans un environnement thermique très différent entre ses deux faces, supérieure et inférieure.

[0017] La présente invention entend ainsi remédier aux lacunes de l'état de la technique en proposant une solution particulièrement efficace pour obtenir industriellement une mousse de PUR/PIR fibrée, possiblement de (très) grandes dimensions, dont les propriétés mécaniques/thermiques sont optimales et au moins sensiblement similaires entre son état initial - au repos, le bloc de mousse se trouvant dans un environnement thermique sensiblement homogène - et son état d'utilisation/service dans lequel le bloc de mousse se trouve dans un environnement thermique très hétérogène, la différence de température entre sa face supérieure (côté contenu de la cuve) et sa face inférieure (côté extérieur à la cuve), considérées suivant l'épaisseur du bloc, étant au moins égale à 80°C, voire au moins égale à 100°C.

[0018] Il a été découvert par la demanderesse, après diverses études et analyses, un bloc de mousse de polyuréthane (PUR) et/ou polyisocyanurate (PIR) fibrée, et sa préparation, apte à résoudre les problèmes techniques liés à la modification très significative de l'environnement thermique du bloc de mousse de PUR/PIR lors de son utilisation.

[0019] De façon avantageuse, il est également possible, selon un mode d'exécution préféré, de diminuer très significativement le coût de production d'une telle mousse fibrée en réduisant très significativement la perte de matière du bloc de mousse, classiquement nécessaire selon l'art antérieur lors de la découpe du bloc de mousse pour l'obtenir aux dimensions (parallélépipédiques) souhaitées.

[0020] Ainsi, la présente invention concerne un bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée d'un massif d'isolation thermique d'une cuve étanche et thermiquement isolante, la masse volumique du bloc de mousse

fibrée est comprise entre 30 et 300 kg/m³, le bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée présentant une densité moyenne en fibres T_f comprise entre 1% et 60% en masse de fibres, et présentant une largeur L d'au moins dix centimètres, avantageusement comprise entre 10 et 500 centimètres, et une épaisseur E, depuis la face inférieure dudit bloc jusqu'à sa face supérieure, d'au moins dix centimètres, avantageusement comprise entre 10 et 100 centimètres, le bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée étant composé de cellules emmagasinant un gaz, avantageusement à faible conductivité thermique.

[0021] Le bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée est constitué, à au moins 95% en masse dudit bloc, de cellules emmagasinant un gaz, avantageusement à faible conductivité thermique, de la mousse polyuréthane/polyisocyanurate et des fibres.

[0022] Le bloc de mousse selon l'invention est constitué (uniquement) de la mousse de polyuréthane (PUR) et/ou polyisocyanurate (PIR), des fibres, qui sont de préférence d'une seule nature telles que des fibres de verre, et du gaz pris au piège dans les cellules, et éventuellement d'une part minime par exemple de charges ou d'autres adjuvants fonctionnels, soit pour ces derniers un maximum de 5% en masse, voire de préférence un maximum de 2% ou de 1% en masse du bloc de mousse selon l'invention (le bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée est alors constitué, à au moins 98% ou 99% en masse dudit bloc, de cellules emmagasinant un gaz, de la mousse polyuréthane/polyisocyanurate et des fibres). En effet, le bloc de mousse selon l'invention est obtenu :

- en une seule opération de préparation de la mousse (mélange des ingrédients réactionnels, éventuellement des charges/adjuvants, avec les fibres), de préférence dans un lamineur double bande (DBL) ;
- en l'opération ci-dessus complétée par une opération de découpe, classiquement de la face supérieure du bloc, pour le collage d'une zone périphérique telle que décrite ci-dessous.

[0023] Le bloc de mousse selon l'invention se caractérise en ce que :

- le bloc de mousse comporte, suivant son épaisseur E, deux zones périphériques, l'une dite supérieure s'étendant à partir de la face supérieure du bloc et l'autre dite inférieure s'étendant à partir de la face inférieure du bloc, ces deux zones représentant chacune au plus 20% suivant l'épaisseur E du bloc et étant séparée par une zone dite intermédiaire ; et
- les zones périphériques, supérieure et inférieure, présentent respectivement une densité en fibres $T_{f\text{ sup.}}$ et $T_{f\text{ inf.}}$ de telle sorte que : $2/3 \leq (T_{f\text{ sup.}} / T_{f\text{ inf.}}) \leq 3/2$; et
- la densité en fibres $T_{f\text{ int.}}$ de la zone intermédiaire est inférieure aux densités des zones périphériques, soit : $T_{f\text{ int.}} < T_{f\text{ sup.}}$ et $T_{f\text{ int.}} < T_{f\text{ inf.}}$.

[0024] La présente invention entend s'appliquer en particulier, mais non exclusivement, au cas où le bloc de mousse est installé au niveau de la couche secondaire, classiquement désigné le « secondaire ». Dans cette application, de préférence, le bloc de mousse présente une épaisseur d'au moins vingt-cinq (25) centimètres (cm), voire de façon encore privilégiée d'au moins 30 ou 35 cm.

[0025] On entend par les termes de « supérieure » et « inférieure » un sens ou une direction donné au bloc de mousse une fois ce dernier en position dans le massif d'isolation thermique d'une cuve. Ainsi, la partie ou la face supérieure du bloc de mousse est celle située à proximité ou du côté du contenant de la cuve, lorsque le massif d'isolation thermique est disposé dans la cuve, tandis que la partie ou la face inférieure du bloc de mousse est celle située vers ou du côté de l'extérieur de la cuve, c'est-à-dire notamment vers la coque d'un navire dans le cas où la cuve est intégrée ou montée dans un navire de transport et/ou de stockage de liquide cryogénique.

[0026] On comprend ainsi que, lors de la fabrication ou de la préparation du bloc de mousse, ces notions ou termes de « supérieure » ou « inférieure » n'ont pas encore de sens puisque le bloc de mousse n'est pas encore installé dans le massif d'isolation thermique d'une cuve. Autrement dit, on pourra parfaitement préparer les blocs de mousse selon l'invention de telle sorte qu'ils soient obtenus, en sortie de leur ligne de préparation/fabrication, avec une position inverse à celle de leur montage/assemblage final dans le massif d'isolation thermique d'une cuve.

[0027] On entend par l'expression « suivant son épaisseur E » relativement aux différentes zones, périphériques, intermédiaire voire médianes/centrale comme décrit dans la suite, le fait que ces zones représentent chacune un volume du bloc de mousse de polyuréthane (PUR) et/ou polyisocyanurate (PIR) fibrée considéré en prenant une coupe suivant la section d'épaisseur E, telle que représentée notamment sur les figures 3 et 4, pour former une portion de bloc présentant la même largeur L et la même longueur – seule l'épaisseur étant différente – que le bloc de mousse selon l'invention.

[0028] On entend par l'expression « cellules emmagasinant un gaz » le fait que la mousse de polyuréthane/polyisocyanurate présente des cellules fermées enfermant un gaz, de préférence présentant une faible conductivité thermique, provenant d'un gaz injecté lors d'une étape de nucléation du mélange réactionnel ou provenant, directement ou indirectement, de l'agent d'expansion chimique ou physique.

[0029] On entend par le terme de « fibre(s) » ou l'expression « renfort de fibre(s) » le fait que les fibres peuvent se présenter sous deux formes distinctes :

- soit sous la forme d'au moins un tissu de fibres, dans lequel les fibres sont parfaitement alignées selon au moins une direction, autrement dit les fibres présentent au moins une direction privilégiée de fibres. L'expression de « tissu de fibres » renvoie per se à une définition technique claire et connue pour l'homme du métier,
- soit sous la forme d'au moins un mat de fibres, dans lequel les fibres ne présentent pas d'orientation définie, autrement dit ces fibres sont orientées de façon isotrope essentiellement suivant le plan principal de la couche du mat. A nouveau, l'expression de « mat de fibres » renvoie per se à une définition technique claire et connue pour l'homme du métier.

[0030] Selon un mode d'exécution, on entend par l'expression un « gaz (avantageusement) à faible conductivité thermique » le gaz provenant de l'agent gonflant, soit par réaction chimique de celui-ci lorsque cet agent est dit « chimique », classiquement du dioxyde de carbone (CO₂) lorsque l'agent gonflant chimique consiste en de l'eau, soit par un agent gonflant physique tels que par

exemple le diazote (N_2), le dioxygène (O_2), le dioxyde de carbone, les hydrocarbures, les chlorofluorocarbures, les hydrochlorocarbures, les hydrofluorocarbures, les hydrochlorofluorocarbures, et leurs mélanges, ainsi que les éthers d'alkyle correspondants. Les agents gonflants physiques tels que l'azote moléculaire N_2 , le dioxygène O_2 ou le CO_2 se trouvent sous forme de gaz. Ces gaz sont dispersés ou solubilisés dans la masse liquide de copolymère par exemple sous haute pression à l'aide d'un mélangeur statique. En dépressurant le système, la nucléation et la croissance des bulles génèrent une structure cellulaire.

[0031] On entend par l'expression « densité moyenne T_f en fibres » la densité en fibres exprimée en masse de fibres par rapport à la masse totale du bloc de mousse fibrée, sans considération des pourcentages locaux (au sein du bloc) variables de ces fibres.

[0032] Ainsi, le bloc de mousse fibrée est compatible avec une utilisation dans les cuves intégrées dans une structure porteuse mais également les cuves autoporteuse/semi-porteuse de type A, B ou C selon la réglementation (IMO) IGC, c'est-à-dire en tant qu'isolant externe associé aux cuves autoporteuses pour le stockage et/ou le transport de liquide très froid tels que le GNL ou le GPL.

[0033] Enfin, les propriétés thermiques du bloc de mousse fibrée sont au moins égales à celles des blocs de mousse non fibrée de l'état de la technique, plus précisément le bloc de mousse présente, dans l'épaisseur E , une conductivité thermique inférieure à 30 mW/m.K (milliwatt par mètre par Kelvin), soit 0,03 W/m.K, de préférence inférieure à 25 mW/m.K, de manière encore plus préférée inférieure à 23 mW/m.K, mesurée à 20°C, et une conductivité thermique inférieure à 20 mW/m.K lorsque la face supérieure du bloc se trouve à -160°C, le bloc de mousse étant alors en condition d'utilisation, la cuve dans laquelle il est logé contenant du GNL.

[0034] D'autres caractéristiques avantageuses de l'invention sont présentées succinctement ci-dessous :

[0035] De préférence, les deux susdites zones périphériques représentent chacune au plus 10% suivant l'épaisseur E du bloc.

- [0036] Selon un mode d'exécution préféré de l'invention, la zone intermédiaire comprend une zone centrale, entourée de deux zones médianes, représentant au plus 20% suivant l'épaisseur E, de préférence au plus 10% suivant l'épaisseur E, la densité en fibres $T_{f\text{ cen.}}$ de cette zone centrale étant au moins une fois et demi supérieure à celle des zones médianes $T_{f\text{ méd.}}$, soit $T_{f\text{ cen.}} \geq 1,5 T_{f\text{ méd.}}$.
- [0037] Ce mode d'exécution est présenté sur la figure 4 annexée et permet d'adresser plus spécifiquement le problème du retrait de la mousse au niveau du cœur, c'est-à-dire de la zone centrale, tout en évitant le phénomène de bilame grâce aux zones périphériques de densité en fibres plus élevée.
- [0038] Selon une autre caractéristique propre à ce mode d'exécution, la densité en fibres $T_{f\text{ cen.}}$ de la zone centrale est définie par rapport à la densité en fibres $T_{f\text{ sup.}}$ et $T_{f\text{ inf.}}$ des zones périphériques, supérieure et inférieure, de telle sorte que $0,5 \leq T_{f\text{ cen.}} / (T_{f\text{ inf.}} \text{ ou } T_{f\text{ sup.}}) \leq 2$.
- [0039] De préférence, la masse volumique du bloc de mousse fibrée est comprise entre 50 et 250 kg/m³, de préférence entre 90 et 210 kg/m³. Il faut noter ici que pour les blocs de mousse utilisés dans une cuve de type autoporteuse (types B, C) ou semi-porteuses (type A), la gamme de masse volumique du bloc de mousse fibrée est située de préférence entre 30 et 90 kg/m³ tandis que dans le cas d'une membrane, la gamme de masse volumique encore préférée se situe entre 90 et 210 kg/m³.
- [0040] Avantageusement, au moins 60%, de préférence au moins 80%, des susdites cellules emmagasinant un gaz, avantageusement à faible conductivité thermique, présentent une forme allongée ou étirée suivant un axe parallèle à l'axe d'une épaisseur E du bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée.
- [0041] Selon une possibilité offerte par l'invention, les fibres consistent en de la fibre de verre ou en de la fibre de basalte, de préférence en de la fibre de verre.
- [0042] De préférence, les fibres sont des fibres longues à continues.
- [0043] On entend par l'expression « les fibres étant longues à continues » (ou « fibres longues à continues ») le fait que les fibres, ou le cas échéant une agglomération d'un ensemble de fibres (fibres collées ou fixées les unes autres), présentent toutes – soit au moins 90% des fibres, considérées seule ou

agglomérées formant l'équivalent d'une unique fibre, en masse totale desdites fibres - une longueur d'au moins cinq (5) centimètres (cm).

[0044] De préférence, la densité moyenne en fibres T_f est comprise entre 2% et 25%, de préférence 6% et 20%.

[0045] De préférence, le bloc de mousse selon l'invention se présente sous une forme parallélépipédique ou cubique.

[0046] Il est bien entendu ici que ce bloc de mousse, présentant une telle forme parallélépipédique ou cubique, pourra présenter une ou plusieurs protubérances locales, par exemple sous la forme des ancrages présentés dans la suite, ou encore à l'inverse des portions vides ou creuses, tout en pouvant toujours être qualifié de forme parallélépipédique ou cubique.

[0047] Avantageusement, la face inférieure et/ou la face supérieure dudit bloc présente(nt) des ancrages aptes à venir en prise avec un moyen de prise du massif d'isolation thermique (non représenté sur les figures annexées) afin de fixer ou d'ancrer le bloc de mousse audit massif, de préférence lesdits ancrages étant constitués en une matière différente de la mousse ou des fibres.

[0048] Ces ancrages sont avantageusement des éléments métalliques (ces ancrages peuvent également être réalisés en plastique/polymères ou composites alliant un ou plusieurs polymères avec des matériaux céramiques et/ou métalliques), par exemple présentant une patte d'accrochage, en forme de L, ou une fente/ouverture par exemple en L de manière à venir en prise avec un élément ou une partie du massif d'isolation thermique enfermant ou logeant le bloc de mousse fibrée. Cette partie du massif d'isolation thermique pourra consister en une membrane métallique d'étanchéité au contenant, par exemple en acier inoxydable ou à base de manganèse, dans le cas d'une cuve à membranes ou en un pare-vapeur (ayant pour fonction technique d'assurer une étanchéité au milieu environnant extérieur à la cuve) dans le cas des cuves autoporteuse ou semi-porteuse du type A, B ou C. Dans une possibilité offerte par l'invention, cet élément ou cette partie du massif d'isolation thermique (dans une cuve à membranes) présente une encoche ou analogue destinée à autoriser la prise avec une portion d'un ancrage pour le maintien ou la retenue mécanique

du bloc de mousse fibrée aux autres éléments de massif d'isolation thermique. Bien entendu, ces ancrages pourront également avoir pour fonction d'ancrer le bloc de mousse à la coque, dans le cas d'une cuve à membranes, à la structure autoporteuse dans le cas d'une cuve autoporteuse du type A, B ou C, étant entendu que ces ancrages sont alors ceux présents sur la face inférieure du bloc de mousse.

[0049] Dans le cadre de la présente invention, ces ancrages sont insérés au moins en partie dans les renforts de fibres, ceux constituant la couche inférieure ou supérieure de l'empilement de renfort de fibres, de sorte à permettre leur localisation sur les faces une fois le bloc de mousse préparé/fini, sans toutefois être protubérant de ladite face.

[0050] Avantageusement, le bloc de mousse fibrée selon l'invention comporte un retardateur de flamme dans une proportion comprise entre 0,1% et 5% en masse, du type organophosphoré, avantageusement le triéthylphosphate (TEP), le tris(2-chloroiso-propyl) phosphate (TCPP), du tris(1,3-dichloroisopropyl) phosphate (TDGP), du tris(2-chloroéthyl) phosphate ou du tris(2,3-dibromopropyl) phosphate, ou un mélange de ceux-ci, ou du type retardateur de flamme inorganique, avantageusement du phosphore rouge, du graphite expansible, un hydrate d'oxyde d'aluminium, un trioxyde d'antimoine, un oxyde d'arsenic, un polyphosphate d'ammonium, un sulfate de calcium ou des dérivés d'acide cyanurique, un mélange de ceux-ci.

[0051] L'invention concerne également une cuve étanche et thermiquement isolante intégrée dans une structure porteuse, ladite cuve consistant en :

- une cuve intégrée dans une structure porteuse comportant une cuve étanche et thermiquement isolante comprenant au moins une membrane métallique étanche composée d'une pluralité de virures métalliques ou plaques métalliques pouvant comporter des ondulations et un massif thermiquement isolant comportant au moins une barrière thermiquement isolante adjacente à ladite membrane, ou
- une cuve de type A, B ou C selon la définition donnée par le code IGC comportant au moins un massif thermiquement isolant.

- [0052] La cuve selon l'invention se caractérise en ce que le massif thermiquement isolant comporte une pluralité de blocs de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée tels que décrits succinctement ci-dessus.
- [0053] On entend par l'expression « code IGC », le « recueil international de règles relatives à la construction et à l'équipement des navires transportant des gaz liquéfiés en vrac », bien connu de l'homme du métier, à l'instar des types B et C de cuves citées, ou en anglais « International Code for the Construction and Equipment of Ships Carrying Liquefied Gases in Bulk ».
- [0054] On notera que l'on peut utiliser, notamment dans le code IGC, l'expression « cuve (ou citerne) à membrane » en lieu et place de l'expression « cuve intégrée » pour désigner une même catégorie de cuves, équipant notamment des bateaux-citernes transportant et/ou stockant du gaz au moins en partie liquéfié. Les « cuves à membrane » sont intégrées dans une structure porteuse tandis que les cuves de type A, B ou C sont dites autoporteuses ou semi-porteuses (type A spécifiquement).
- [0055] Enfin, l'invention se rapporte également à un navire pour le transport d'un produit liquide froid, le navire comportant au moins une coque et une cuve étanche et thermiquement isolante telle que décrite succinctement ci-dessus, disposée dans la coque ou montée sur ledit navire lorsque ladite cuve est du type A, B ou C selon la définition donnée par le code IGC.
- [0056] Avantageusement, dans le cas où la cuve consiste en une cuve intégrée à une structure porteuse (cuve à membrane), un tel navire comprend au moins une cuve étanche et isolante telle que décrite ci-dessus, ladite cuve comportant deux barrières d'étanchéité successives, l'une primaire au contact avec un produit contenu dans la cuve et l'autre secondaire disposée entre la barrière primaire et une structure porteuse, de préférence constituée par au moins une partie des parois du navire, ces deux barrières d'étanchéité étant alternées avec deux barrières thermiquement isolantes ou une unique barrière thermiquement isolante disposée entre la barrière primaire et la structure porteuse.
- [0057] De telles cuves sont désignées classiquement en tant que cuves intégrées suivant le code de l'Organisation Maritime Internationale (IMO), telles que par

exemple des cuves de type NO, dont des types NO 96[®], NO 96L03[®], NO 96L03+[®] ou NO 96 MAX[®], ou MARK III[®], MARK III[®] Flex ou FLEX+, de préférence des cuves de type NO.

[0058] De préférence, la cuve, dite de type à membrane ou de type A, B ou C, contient un Gaz Naturel Liquéfié (GNL) ou un Gaz Liquéfié (GL).

[0059] L'invention concerne aussi un système de transfert pour un produit liquide froid, le système comportant un navire tel que défini ci-dessus, des canalisations isolées agencées de manière à relier la cuve installée dans la coque du navire à une unité de stockage flottante ou terrestre et une pompe pour entraîner un flux de produit liquide froid à travers les canalisations isolées depuis ou vers l'unité de stockage flottante ou terrestre vers ou depuis le navire.

[0060] L'invention porte également sur un procédé de chargement ou déchargement d'un navire tel que défini ci-dessus, dans lequel on achemine un produit liquide froid à travers des canalisations isolées depuis ou vers une unité de stockage flottante ou terrestre vers ou depuis le navire.

[0061] La présente invention se rapporte également au procédé de préparation d'un bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée d'un massif d'isolation thermique d'une cuve étanche et thermiquement isolante tel que décrit succinctement ci-dessus, ledit procédé de préparation se caractérisant en ce qu'il comprend les étapes:

a) de mélange de composants chimiques nécessaires à l'obtention d'une mousse de polyuréthane/polyisocyanurate, lesdits composants comportant des réactifs pour l'obtention de polyuréthane/polyisocyanurate, éventuellement au moins un catalyseur de réaction, éventuellement au moins un émulsifiant, et au moins un agent gonflant,

b) d'imprégnation, par écoulement gravitationnel du susdit mélange de composants chimiques, d'une pluralité de renforts de fibres, lesdits renforts de fibres étant disposés en couches superposées et présentant des densités en fibres variables, dans lesquels les renforts de fibres s'étendent essentiellement suivant une direction perpendiculaire à la direction dudit écoulement gravitationnel,

c) de formation et d'expansion de la mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée,

dans lequel l'expansion de la mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée est dite par expansion libre, soit sans la contrainte exercée par un volume de section fermée sur au moins une face, de préférence la face supérieure, ou

dans lequel l'expansion de la mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée est physiquement contrainte par des parois d'un laminateur double bande, de préférence est physiquement contrainte par les parois d'un laminateur double bande formant un tunnel de section rectangulaire avec une distance entre les parois disposées latéralement égale à L et une distance entre les parois disposées horizontalement égale à E, enfermant ainsi la mousse fibrée en expansion de manière à obtenir le susdit bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée.

[0062] On entend par l'expression « temps de crème » le temps nécessaire, à compter du mélange des composants chimiques, pour que ces derniers commencent les réactions de polymérisation et qu'en conséquence le mélange de composants démarre l'étape c) d'expansion et de réticulation (= formation de la mousse PUR/PIR fibrée). Ce temps de crème est une donnée bien connue de l'homme du métier. En d'autres termes, le temps de crème est le temps écoulé jusqu'à ce que le mélange blanchisse sous l'action de la nucléation des bulles (cellules emmagasinant un gaz) et de l'expansion de la mousse après mélange des composants chimiques à température ambiante. Le temps de crème peut être déterminé visuellement ou à l'aide de capteur ultrason détectant une variation d'épaisseur traduisant la formation de mousse.

[0063] On entend par l'expression « les renforts de fibres s'étendent essentiellement suivant une direction perpendiculaire à la direction de l'écoulement gravitationnel du mélange de composants chimiques » le fait que ces renforts de fibres se présentent sous la forme d'une couche de faible épaisseur s'étalant, lors de l'étape b) d'imprégnation, suivant un plan perpendiculaire à la direction d'écoulement dudit mélange de composants. Ainsi, comme on peut le voir sur la figure 1, la pluralité de renforts de fibres, présentant une largeur L et disposés en couches superposées, est entraîné dans une direction longitudinale I tandis que

le mélange de composants chimiques est déposé sur les renforts de fibres depuis un distributeur autorisant/ permettant l'écoulement gravitationnel du mélange de composants chimiques. Autrement dit, le mélange de composants chimiques, sortant éventuellement sous pression du distributeur, tombe sous l'effet au moins de son propre poids sur les couches de fibres empilées, imprégnant ainsi ces renforts de fibres depuis la couche supérieure jusqu'à la couche inférieure.

[0064] Selon un mode d'exécution de l'invention, dans le cas où l'expansion de l'étape c) est réalisée par expansion libre, l'une au moins des zones périphériques, de préférence la zone supérieure, est formée indépendamment et fixée, une fois une découpe sur au moins la face d'expansion libre a été réalisée, pour former ledit bloc de mousse.

[0065] L'utilisation, dans la composition selon l'invention, d'un agent gonflant chimique, peut être couplée à celle d'un agent d'expansion physique. Dans ce cas, l'agent d'expansion physique est de préférence mélangé sous forme liquide ou supercritique avec la composition de (co)polymère moussable puis converti en phase gazeuse lors de l'étape d'expansion de la mousse de PUR/PIR.

[0066] Les agents gonflants chimiques et physiques sont bien connus de l'homme du métier qui choisit les uns et les autres, dans les quantités appropriées, en fonction de la mousse de PUR/PIR qu'il désire obtenir.

[0067] Par polyols on entend toute structure carbonée portant au moins deux groupements OH.

[0068] L'obtention des mousses PUR, PIR et PUR-PIR dépendant du ratio isocyanate/polyol, on obtiendra une mousse PUR, PIR ou PUR-PIR selon ce ratio. Lorsque le ratio entre un composant polyol et un composant isocyanate est :

- compris entre 1:1 et 1:1,3 on obtiendra une mousse polyuréthane PUR,
- compris entre 1:1,3 et 1:1,8 on obtiendra une mousse polyuréthane PUR-PIR,
- compris entre 1:1,8 et 1:2,8 on obtiendra une mousse polyuréthane PIR.

- [0069] Les polyisocyanates appropriés pour la formation de mousse PUR, PIR et PUR-PIR sont connus de l'homme du métier et comprennent par exemple les polyisocyanates aromatiques, aliphatiques, cycloaliphatiques, arylaliphatiques et leurs mélanges, avantageusement les polyisocyanates aromatiques.
- [0070] Des exemples de polyisocyanates appropriés dans le cadre de la présente invention incluent les isocyanates aromatiques tels que les isomères 4,4'-, 2,4'- et 2,2'- du diphenylmethane diisocyanate (MDI), tout composé issu de la polymérisation de ces isomères, le toluène 2,4- et 2,6-diisocyanate (TDI), le m- et p- phenylène diisocyanate, le naphtalène-1,5-diisocyanate; les isocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques, arylaliphatiques tels que le 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI), l'isophorone diisocyanate (IPDI), le 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (H12MDI), le 1,4-cyclohexane diisocyanate (CHDI), le bis(isocyanatomethyl)cyclo-hexane (H6XDI,DDI) et le tetramethyxylylene diisocyanate (TMXDI). Il est également possible d'utiliser des mélanges quelconques de ces diisocyanates. De manière avantageuse les polyisocyanates sont les isomères 4,4'-, 2,4'- et 2,2'- du diphenylmethane diisocyanate (MDI).
- [0071] De manière générale, il est connu d'ajouter lors de la formation des mousses PUR, PIR ou PUR-PIR, au mélange comprenant le polyol, le polyisocyanate et de l'agent gonflant, un catalyseur de réaction qui pourra par exemple être choisi parmi les amines tertiaires, telles que la N,Ndiméthylcyclohexylamine ou la N,N-diméthylbenzylamine ou parmi les composés organo-métalliques à base de bismuth, de potassium ou d'étain.
- [0072] Selon un mode préféré d'exécution de l'invention, avantageusement, le positionnement des parois du tunnel du lamineur double bande (DBL) est défini de tel sorte que la contrainte à l'expansion de la mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée conduit à un volume de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée, en sortie du lamineur à double bande, représentant entre 85 et 99%, de préférence entre 90% et 99%, du volume d'expansion de cette même mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée dans le cas d'une expansion libre, sans la contrainte des parois d'un tel lamineur à double bande. On obtient dans ce cas une mousse dont les cellules, de forme ovoïde, sont préférentiellement orientées suivant l'axe E, conduisant à

des propriétés avantageuse de résistance à l'écrasement selon cette direction E (mesurée selon la norme ISO 844), cumulées aux propriétés déjà décrites dans le plan normal à cet axe E. Des tests et expérimentations ont été conduits par la demanderesse pour déterminer les domaines, larges et préférés, mentionnés ci-dessus mais ne sont pas présentés ici par souci de clarté et de concision.

[0073] Grâce au susdit paramétrage spécifique de la contrainte à l'expansion de la mousse de PUR/PIR fibrée dans un DBL, on obtient d'une part un bloc de mousse de PUR/PIR fibrée dans lequel au moins 60%, généralement plus de 80% voire plus de 90%, des cellules emmagasinant un gaz à faible conductivité thermique s'étendent longitudinalement suivant un axe parallèle à l'axe de l'épaisseur E du bloc de mousse et on contribue, outre les choix spécifiques liés aux caractéristiques des renforts de fibres et à la viscosité du mélange de composants chimiques, à une parfaite homogénéité du bloc de mousse fibrée. Ces deux caractéristiques - orientation des cellules & homogénéité du taux T_f de fibres dans le bloc suivant les différentes zones, périphériques ou centrale - permettent d'obtenir un bloc de mousse fibrée présentant d'excellentes propriétés mécaniques suivant l'épaisseur E (résistance en compression) et dans un plan normal à la direction de l'épaisseur (résistance à la traction et faible coefficient de contraction thermique).

[0074] La forme allongée ou étirée peut être définie par une forme étendue en longueur c'est-à-dire qu'elle comporte une dimension : sa longueur, plus grande que ses autres dimensions (largeur et épaisseur).

[0075] Selon un autre mode d'exécution offert par l'invention, l'expansion de la mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée est libre, soit sans la contrainte exercée par un volume de section fermée.

[0076] Ici, à la différence du mode d'exécution de la préparation selon l'invention utilisant un DBL, la préparation de la mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée est dite par « expansion libre » dans la mesure où l'expansion de la mousse fibrée n'est pas contrainte sur au moins un côté ou sur au moins une face d'expansion de sorte que le gonflement de la mousse fibrée est libre sur ce côté ou cette face, à l'inverse d'un moule définissant un volume fini. Classiquement, une expansion libre est réalisée en omettant le couvercle

(supérieur) tandis que les parois latérales empêchent un débordement de la mousse sur les côtés et la mousse gonfle naturellement vers le haut, éventuellement au-delà des extrémités supérieures de ces parois latérales.

- [0077] Avantageusement, suite à l'étape d'expansion libre de la mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée, on réalise une découpe de ladite mousse fibrée pour obtenir le susdit bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée.
- [0078] Selon une possibilité offerte par l'invention, non représentée sur les figures annexées, juste après l'étape d'imprégnation des renforts de fibres, on applique sur le mélange de composants et d'au moins l'agent gonflant imprégnant les fibres, un système d'application de pression (pouvant être par exemple un système de rouleaux, de type désigné « nip roll » en anglais) destiné à appliquer une pression sur la face supérieure de l'ensemble constitué du susdit mélange et des fibres. Ce système de pression permet d'une part de planifier la face supérieure de cet ensemble et, par la pression exercée sur l'ensemble, contribue à favoriser l'imprégnation des fibres dans le susdit mélange. Ce système de pression peut consister en un simple ou un double rouleau, dont les positions relatives, au-dessus de l'ensemble liquide, et éventuellement en dessous du support de mousse, sont réglées de telle manière que l'ensemble liquide est contraint de s'étaler de manière parfaitement uniforme. Ainsi, ce faisant, on obtient, en tout point de la section définie par l'espacement entre les deux rouleaux ou du rouleau supérieur et de la bande de transport, une quantité équivalente de l'ensemble liquide. Autrement dit, ce système de pression a pour principal objet de compléter le dispositif de dispense de liquide en ce qu'il contribue à uniformiser, dans l'épaisseur/largeur, l'ensemble liquide avant l'essentiel de son expansion.
- [0079] De préférence, la viscosité dynamique η du susdit mélange de composants est comprise entre 30 mPa.s et 3000 mPa.s (ou 0,03 Pa.s et 3 Pa.s), de préférence entre 50 mPa.s et 1500 mPa.s (ou 0,05 Pa.s et 1,5 Pa.s) à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (1015 mPa).

- [0080] La viscosité dynamique du mélange de composants peut être déterminée à l'aide d'un viscosimètre, par exemple de type Brookfield, ou d'un rhéomètre, par exemple grâce à la norme ISO 2555.
- [0081] De manière générale, il est bien entendu que l'objet de la présente invention utilise des matériaux/produits accessibles ou disponibles sur le marché de sorte que leurs propriétés, notamment celles relatives à leurs densités ou viscosités (dynamique), sont disponibles dans les spécifications relatives aux matériaux/produits considérés.
- [0082] Avantageusement, au moins 60% des susdites cellules emmagasinant un gaz, avantageusement à faible conductivité thermique, présentent une forme allongée ou étirée suivant un axe parallèle à l'axe d'une épaisseur E du bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée ;
- [0083] De façon encore plus avantageuse, au moins 80%, de préférence au moins 90%, des susdites cellules emmagasinant un gaz, avantageusement à faible conductivité thermique, présentent une forme allongée ou étirée suivant un axe parallèle à l'axe d'une épaisseur E du bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée ;
- [0084] Il est bien entendu ici que cette caractéristique liée à la forme allongée des cellules emmagasinant un gaz, avantageusement à faible conductivité thermique, et leur taux/proportion dans le bloc selon l'invention est plus particulièrement dirigée dans le cadre de la mise en œuvre du procédé de préparation avec un DBL, mais elle n'est absolument pas limitée à ce cas de figure. En effet, dans le cas d'une expansion libre, plus spécifiquement lorsqu'il n'y a pas de paroi/couvercle supérieur contraignant l'expansion de la mousse fibrée, on obtient également une telle orientation préférentielle des cellules emmagasinant un gaz, avantageusement à faible conductivité thermique.
- [0085] De préférence, les (renforts de) fibres sont disposés sur toute une largeur L et l'étape b) d'imprégnation des fibres par le mélange de composants, pour obtenir une mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée, et d'un agent gonflant s'opère via un distributeur de liquide contrôlé, simultanément sur toute la largeur L ;

[0086] On entend par le terme « simultanément » le fait que le mélange liquide (réactifs et au moins l'agent gonflant) atteint les fibres, sur une section de largeur L, au même moment tout le long de cette section de sorte que l'imprégnation des différents renforts de fibres commence ou s'opère, suivant l'épaisseur (ou la hauteur) du bloc de mousse et pour une même section de largeur, au même instant ou à la même vitesse.

[0087] Avantageusement, l'agent gonflant consiste en un agent d'expansion physique et/ou chimique, de préférence une combinaison des deux types.

[0088] De façon préférentielle, l'agent d'expansion physique est choisi parmi les alcanes et les cycloalcanes ayant au moins 4 atomes de carbone, les éthers dialkyls, les esters, les cétones, les acétals, les fluoroalcanes, les fluoro-oléfines ayant entre 1 et 8 atomes de carbone et les tétraalkylsilanes ayant entre 1 et 3 atomes de carbone dans la chaîne alkyle, en particulier le tétraméthylsilane, ou un mélange de ceux-ci.

[0089] Dans cette hypothèse, à titre d'exemple de composés, il pourra s'agir de propane, n-butane, d'isobutane, cyclobutane, n-pentane, d'isopentane, cyclopentane, cyclohexane, diméthyle éther, méthyle éthyle éther, méthyle butyle éther, méthyle formate, d'acétone et des fluoroalcanes ; les fluoroalcanes étant choisis sont ceux ne dégradant pas la couche d'ozone, par exemple le trifluoropropane, le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, le difluoroéthane et l'heptafluoropropane. Des exemples de fluoro-oléfines incluent le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, le 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutène (par exemple le HFO FEA1100 commercialisé par la société Dupont).

[0090] Selon un mode d'exécution préféré de l'invention, l'agent d'expansion physique choisi est le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, ou HFC-245fa, (commercialisé par la société Honeywell), le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, ou 365mfc, (par exemple le solkane® 365mfc commercialisé par la société Solvay), le 2,3,3,3-tétrafluoroprop-1-ène, le 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (également désigné internationalement en tant que le HFC-227ea, par exemple commercialisé par la société Dupont), le 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutène (par exemple le HFO FEA1100 commercialisé par la société Dupont), le trans- 1-

chloro-3,3,3- trifluoropropene (solstice LBA - société Honeywell) ou un mélange de ceux-ci.

[0091] Avantageusement, l'agent d'expansion chimique consiste en de l'eau.

[0092] Avantageusement, lors de l'étape a) de mélange de composants chimiques, du gaz de nucléation est incorporé à au moins un composé polyol, de préférence à l'aide d'un mélangeur statique/dynamique sous une pression entre 20 et 250 bars, le gaz de nucléation représentant entre 0 et 50% en volume de polyol, de préférence entre 0,05 et 20% en volume du volume de polyol ;

[0093] De préférence, lors de l'étape a) de mélange des composants chimiques, la température de chacun des réactifs pour l'obtention de polyuréthane/polyisocyanurate est comprise entre 10°C et 40°C, de préférence entre 15°C et 30°C ;

[0094] De préférence, selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le mélange final des flux de polyols, isocyanate et/ou agent gonflant a lieu dans une tête de mélange à basse pression (< 20 bars) ou haute pression (> 50 bars) à l'aide d'un mélangeur dynamique ou statique.

[0095] Selon une possibilité offerte par l'invention, on ajoute en outre au mélange, à l'étape a), un retardateur de flamme organophosphoré, avantageusement le triéthylphosphate (TEP), le tris(2-chloroiso-propyl) phosphate (TCPP), du tris(1,3-dichloroisopropyl) phosphate (TDCP), du tris(2-chloroéthyl) phosphate ou du tris(2,3-dibromopropyl) phosphate, ou un mélange de ceux-ci, ou un retardateur de flamme inorganique, avantageusement du phosphore rouge, du graphite expansible, un hydrate d'oxyde d'aluminium, un trioxyde d'antimoine, un oxyde d'arsenic, un polyphosphate d'ammonium, un sulfate de calcium ou des dérivés d'acide cyanurique, un mélange de ceux-ci.

[0096] On pourra également envisager que le retardateur de flamme utilise de l'éthane phosphonate diéthyle (DEEP), du phosphate triéthyle (TEP), du propyle phosphonate diméthyle (DMPP) ou du phosphate crésyl diphényle (DPC).

[0097] Ce retardateur de flamme, lorsqu'il est présent dans la composition selon l'invention, se trouve dans une quantité comprise entre 0,01% et 25% en poids de la mousse de PUR/PIR.

- [0098] La description qui va suivre est donnée uniquement à titre illustratif et non limitatif en référence aux figures annexées, dans lesquelles :
- [0099] [Fig.1] est une vue schématique illustrant les différentes étapes du procédé de préparation d'un bloc de mousse PUR/PIR fibrée selon l'invention.
- [0100] [Fig.2] est une représentation schématique d'un mode de réalisation d'un distributeur de liquide contrôlé selon l'invention.
- [0101] [Fig.3] est une vue en coupe schématique d'un bloc de mousse selon un mode de réalisation de l'invention sur laquelle sont visibles les zones périphériques ainsi que la zone intermédiaire.
- [0102] [Fig.4] est une vue en coupe schématique d'un bloc de mousse selon un autre mode de réalisation de l'invention sur laquelle sont visibles les zones périphériques ainsi que la zone intermédiaire, cette dernière présentant deux zones médianes prenant en sandwich une zone centrale.
- [0103] [Fig.5] est une vue schématique de deux ensembles de panneaux d'isolation thermique, fixés l'un sur l'autre, formant respectivement un espace primaire et un espace secondaire d'isolation pour une cuve, ces panneaux étant constitués par une pluralité de blocs de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée selon l'invention.
- [0104] [Fig.6] est une vue partielle d'un bloc de mousse selon l'invention dans lequel une pluralité d'ancrages ont été placés lors de sa préparation de manière à autoriser la fixation ou l'ancrage dudit bloc de mousse.
- [0105] [Fig.7] illustre un mode d'exécution d'un ancrage, visible suivant une coupe schématique, susceptible d'être inséré dans un bloc de mousse selon l'invention.
- [0106] [Fig.8] est une représentation schématique écorchée d'une cuve de navire méthanier, dans laquelle sont installés les deux ensembles de panneaux d'isolation thermique du type de ceux représentés sur la figure 7, et d'un terminal de chargement/déchargement de cette cuve.
- [0107] De préférence, la préparation du PUR/PIR fibré selon l'invention est réalisée en présence de catalyseurs permettant de promouvoir la réaction isocyanate-polyol. De tels composés sont décrits par exemple dans le document de l'état de

la technique intitulé « Kunststoffhandbuch, volume 7, Polyurethane », Imprimerie Carl Hanser, 3ème édition 1993, chapitre 3.4.1. Ces composés comprennent des catalyseurs à base amine et des catalyseurs à base de composés organiques.

[0108] De préférence, la préparation du bloc de mousse PUR/PIR fibrée 20 selon l'invention est réalisée en présence d'un ou plusieurs stabilisants destinés à promouvoir la formation de structures cellulaires régulières pendant la formation de la mousse. Ces composés sont bien connus de l'homme du métier et, à titre d'exemple, on peut citer les stabilisants de mousse comprenant des silicones tels que les copolymères siloxane-oxyalkylène et les autres organopolysiloxanes.

[0109] L'homme du métier connaît les quantités de stabilisants, entre 0,5% et 4% en poids de la mousse de PUR/PIR, à utiliser en fonction des réactifs envisagés.

[0110] Selon une possibilité offerte par l'invention, lors de l'étape a) du procédé de préparation, le mélange de composants chimiques peut inclure des plastifiants, par exemple des esters polybasique, préférentiellement dibasique, des acides carboxyliques avec des alcools monohydriques, ou consister en des plastifiants polymériques tels que des polyesters d'acides adipique, sébacique et/ou phtalique. L'homme du métier, en fonction des réactifs utilisés, sait quelle quantité de plastifiants envisagée, classiquement de 0,05% à 7,5% en poids de la mousse polyuréthane/polyisocyanurate.

[0111] Des charges organiques et/ou inorganiques, en particulier des charges de renforcement, peuvent également être envisagées dans le mélange de composants chimiques telles que des minéraux siliceux, des oxydes métalliques (par exemple kaolin, oxydes de titane ou de fer) et/ou des sels métalliques. La quantité de ces charges, si elles sont présentes dans le mélange, est classiquement comprise entre 0,5% et 15% en poids de la mousse de PUR/PIR.

[0112] Il doit être noté que la présente invention n'entend pas ici ajouter un enseignement technique à la formation d'une mousse de PUR/PIR, tant au niveau de la nature des composants chimiques essentiels et des agents fonctionnels optionnels que de leurs quantités respectives. L'homme du métier sait comment obtenir différents types de mousse de PUR/PIR fibrée et la présente préparation se rapporte, à partir d'un choix spécifique des

caractéristiques des renforts de fibres, en particulier la densité en fibres dans les différents renforts de fibres, et d'un choix tout aussi spécifique de la mousse pour l'imprégnation desdits renforts.

- [0113] Ainsi, la présente invention, telle qu'exposée ici, ne vise pas en premier lieu une nouvelle préparation chimique de mousse de PUR/PIR fibrée mais bien un nouveau bloc de mousse de PUR/PIR fibrée 20 dans lequel, grâce à distribution de densité en fibres bien spécifique suivant l'épaisseur ou la hauteur du bloc 20, ce bloc de mousse fibrée 20 ne subit aucun fléchissement ou aucune déformation de sa forme/structure parallélépipédique générale autre qu'une légère contraction de ses dimensions d'un facteur constant suivant toutes ses directions, et de préférence aucun retrait au cœur du bloc de mousse 20 susceptible de conduire à de possibles phénomènes de convections thermiques.
- [0114] Ainsi, comme on peut le voir sur la figure 1, une pluralité de renforts de fibres 10 sont déroulés et amenés suivant un alignement parallèle entre eux sur ou au-dessus d'une bande de transport 11 destinée à conduire ces renforts 10 et les composants formant la mousse de PUR/PIR. En effet, l'imprégnation des renforts de fibres 10 se fait, dans le cadre d'un mode de préparation préféré du bloc de mousse fibrée 20 de la présente invention, par gravité, c'est-à-dire que l'on coule, depuis un distributeur de liquide situé au-dessus des renforts de fibre 10, le mélange 12 de composants chimiques, d'agent(s) gonflant(s) et d'éventuels autres agents fonctionnels utilisés pour l'obtention de la mousse de PUR/PIR, directement sur les fibres 10.
- [0115] Ainsi, le susdit mélange 12 doit imprégner l'intégralité des couches de renforts de fibres 10, qu'ils s'agissent pour ces derniers de plusieurs mats ou de plusieurs tissus, de façon bien homogène, au cours du temps de crème t_c de sorte que le démarrage de l'expansion de la mousse de PUR/PIR ait lieu après ou au plus tôt juste au moment où les renforts de fibres 10 sont bien tous imprégnés par le mélange 12. Ce faisant, l'expansion de la mousse PUR/PIR est réalisée en conservant une distribution spécifique parfaite des fibres 10 dans le volume du bloc de mousse PUR/PIR 20, de manière à obtenir le gradient de densité en fibres souhaité.

[0116] L'objet de la présente invention est atteint en disposant des renforts de fibres parallèlement les uns aux autres, soit en couches superposées, chacun de ces renforts présentant une densité en fibres plus ou moins importante par rapport aux autres. Ainsi, les renforts de fibres destinés aux zones périphériques 21, 22, voire de la zone centrale 26, présentent une densité en fibres supérieure à ceux de la zone intermédiaire 23, voire aux zones médianes 24, 25 dans le mode d'exécution où une zone centrale 26 est présente.

[0117] Plus précisément, les zones périphériques 21, 22, ainsi qu'éventuellement la zone centrale 26, présentent des densités en fibres dans des gammes ou des domaines comparables, soit à forte densité en fibres. Ainsi, on peut définir que le rapport de densité en fibres pour ces zones 21, 22, 26 est compris dans les inéquations définies ci-dessous :

$2/3 \leq T_{f\text{sup.}} / T_{f\text{inf.}} \leq 3/2$ et $T_{f\text{int.}} < T_{f\text{sup.}}$, $T_{f\text{inf.}}$: dans le cas des deux zones périphériques 21, 22 et de la zone intermédiaire 23 représenté sur la figure 3 ;

$2/3 \leq T_{f\text{cen.}} / (T_{f\text{inf.}} \text{ ou } T_{f\text{sup.}}) \leq 3/2$ et $T_{f\text{med.}} < T_{f\text{inf.}}, T_{f\text{sup.}}, T_{f\text{cen.}}$: dans le cas des deux zones périphériques 21, 22 et de la zone intermédiaire 23 constituée par la zone centrale 26 et les deux zones médianes 24, 25 représenté sur la figure 4.

[0118] Ces zones 21, 22, 26 à forte densité en fibres présentent une densité en fibres comprise entre 10% et 45% en masse de fibres par rapport à la masse locale (considérée dans ladite zone 21, 22 ou 26) du bloc de mousse 20, préférentiellement entre 12% et 25% en masse de fibres.

[0119] A l'opposé, la zone intermédiaire 23 (en l'absence d'une zone centrale 26) et les zones médianes 24, 25 (lorsqu'une zone centrale 26 est présente) présentent une relativement plus faible densité en fibres. Dans ces zones 23 ou 24, 25, la densité en fibres est comprise de 1% à 20% en masse de fibres par rapport à la masse locale du bloc de mousse 20, de préférence entre 4% et 11% en masse de fibres par rapport à la masse locale dans bloc de mousse PUR/PIR 20.

[0120] Si l'on compare les zones 21, 22, 26 à forte densité en fibres avec les zones 23 ou 24, 25 à faible densité en fibres, les zones 21, 22, 26 à forte densité en fibres présentent de préférence une densité en fibres au moins supérieure à celle des zones 23 ou 24, 25 à faible densité en fibres, voire avantageusement

deux à trois fois supérieure à celle des zones 23 ou 24, 25 à faible densité en fibres.

[0121] Dans le cadre de l'invention, le temps de crème des composants du mélange 12 pour former la mousse PUR/PIR est connu de l'homme du métier et choisi de telle manière que la bande de transport 11 amène l'ensemble formé du mélange 12 de composants, de l'agent gonflant et des fibres 10 par exemple jusqu'à un lamineur double bande, non représenté sur les figures annexées, alors que l'expansion de la mousse vient juste de commencer, autrement dit l'expansion de la mousse PUR/PIR se termine alors dans le lamineur à double bande.

[0122] Dans un tel mode de réalisation avec un lamineur double bande (DBL), un système de pression, à l'aide d'un ou de deux rouleaux, est éventuellement disposé avant le lamineur double bande, soit entre la région d'imprégnation du mélange sur les fibres et le lamineur double bande. Dans le cas de l'utilisation d'un DBL, l'expansion du volume de la mousse est réalisée dans le lamineur lorsque le volume d'expansion de cette mousse atteint entre 30% et 60% du volume d'expansion de cette même mousse lorsque l'expansion est laissée libre, soit sans aucune contrainte. Ce faisant, le lamineur à double bande pourra contraindre l'expansion de la mousse de PUR/PIR dans sa deuxième phase d'expansion, lorsque celle-ci est proche ou relativement proche de son expansion maximale, c'est-à-dire lorsque son expansion amène la mousse à proximité de l'ensemble des parois, formant un tunnel de section rectangulaire ou carrée, du lamineur double bande. Selon une manière différente de présenter les choix spécifiques de la préparation selon l'invention, le point de gel du mélange de composants, c'est-à-dire le moment où au moins 60% de la polymérisation du mélange de composants est atteint, autrement dit 70% à 80% de l'expansion volumique maximale du mélange, a lieu impérativement dans le lamineur double bande, éventuellement dans la deuxième moitié de la longueur du lamineur double bande (soit plus proche de la sortie du lamineur que de l'entrée de ce dernier).

[0123] Concernant la fonction de distribution simultanée du mélange 12 de composants chimiques et d'agent gonflant sur toute la largeur L des renforts de fibres 10, elle est ici assurée par un distributeur de liquide contrôlé 15, visible sur

la figure 2. Un tel distributeur 15 comporte un canal d'amenée 16 de l'ensemble formé du mélange 12 de composants chimiques et au moins de l'agent gonflant depuis le réservoir formant mélangeur à réactifs, non représenté sur les figures annexées, dans lequel d'une part sont mélangés tous les composants chimiques et l'agent gonflant et d'autre part est opérée notamment la nucléation, voire le chauffage, d'un tel mélange. Cet ensemble liquide formé du mélange 12 de composants chimiques et de l'agent gonflant est ensuite réparti, sous pression, dans deux canaux 17 s'étendant transversalement pour aboutir respectivement à deux plaques de distribution 18 identiques, s'étendant suivant la largeur L (chacune présentant une longueur sensiblement égale à $L/2$), comportant une pluralité de buses 19 pour l'écoulement dudit mélange 12 sur les renforts de fibres 10. Ces buses d'écoulement 19 consistent en des orifices de section calibrée présentant une longueur déterminée. La longueur de ces buses d'écoulement 19 est ainsi déterminée de telle sorte que le liquide sorte avec un débit identique entre toutes les buses 19 afin que l'imprégnation des renforts de fibres 10 s'effectue au même moment, ou simultanément, sur la section de largeur L des renforts de fibres 10, et que la masse surfacique de liquide déposée au droit de chaque buse soit égale. Ce faisant, si l'on considère une section de largeur L des fibres 10, ces dernières sont imprégnées concurremment de sorte que l'imprégnation des couches de fibres 10 par le mélange 12 se réalise, en tous points de cette section, de façon identique, ce qui contribue à obtenir en sortie du laminateur double bande un bloc de mousse fibrée 20 dans lequel la densité locale en fibres correspond précisément à la densité en fibres de chacune des couches superposées des renforts de fibres, au moment de la coulée gravitationnelle du mélange 12.

[0124] Le distributeur de liquide contrôlé 15 représenté sur cette figure 2 est un exemple de réalisation dans lequel deux plaques de distribution 18 identiques sont utilisées mais on pourra envisager une conception différente, dans la mesure où la fonction de distribution de liquide simultanée sur la section en largeur des fibres 10 est atteinte. Bien entendu, la caractéristique technique principale utilisée ici réside dans les différentes longueurs des buses d'écoulement 19, plus ou moins longue en fonction du parcours, ou trajet, du

mélange 12 liquide depuis le conduit d'amenée 16 du distributeur 15 jusqu'à la buse d'écoulement 19 considérée.

[0125] Un des aspects d'importance pour réaliser une bonne imprégnation des renforts de fibres 10 juste avant le temps de crème t_c de la mousse de PUR/PIR réside dans le choix d'une viscosité spécifique du liquide (consistant en le mélange 12 de composants chimiques et de l'agent gonflant) à relier avec les caractéristiques spécifiques des différents renforts de fibres, variables en fonction de la densité en fibres. Le domaine de viscosité choisi ainsi que les caractéristiques de perméabilité des renforts de fibres doivent permettre une bonne pénétration du liquide dans les premières couches de fibres 10, pour atteindre les suivantes jusqu'à la dernière couche (la couche inférieure de fibres 10, soit celle située le plus bas dans l'empilement des renforts de fibres), de sorte que le temps d'imprégnation t_i des fibres 10 est réalisé dans le laps de temps donné par les composants chimiques correspondant sensiblement, mais toujours inférieur, au temps de crème t_c . On choisit la viscosité du mélange 12 de composants, par exemple par chauffage, ajouts de plastifiants et/ou par une nucléation plus ou moins importante, de telle sorte que l'imprégnation de l'ensemble des fibres 10 par le mélange 12 chimiques et de l'agent gonflant, sur une section de largeur L , est obtenue juste avant le temps de crème, c'est-à-dire avant ou juste avant le commencement de l'expansion de la mousse de PUR/PIR.

[0126] Le bloc de mousse fibrée 20 est destiné à être utilisé dans un environnement très particulier, et doit donc garantir des propriétés mécaniques et thermiques spécifiques. Le bloc de mousse fibrée 20 obtenu par la préparation selon la présente invention fait ainsi classiquement parti d'un massif d'isolation thermique 30, soit dans l'exemple utilisé sur la figure 5, dans un panneau supérieur ou primaire 31 et/ou un panneau inférieur ou secondaire 32 d'un tel massif d'isolation 30 d'une cuve 71 destinée à recevoir un liquide extrêmement froid, tels qu'un GNL ou un GPL. Une telle cuve 71 peut équiper par exemple un réservoir au sol, une barge flottante ou analogue (tels qu'un FSRU « Floating Storage Regasification Unit » ou un FLNG « Floating Liquefied Natural Gas ») ou encore

un navire, tel qu'un méthanier, transportant ce liquide énergétique entre deux ports.

[0127] Le bloc de mousse selon l'invention présenté sur la figure 6 comporte une pluralité d'ancrages 40, répartis sur ses différentes faces, supérieure 41, et latérales 42, 43. Ces ancrages 40 sont placés de telle manière à affleurer la surface desdites faces 41, 42, 43 du bloc de mousse, sans présenter une épaisseur de mousse (ou non significative) le recouvrant et/ou le protégeant de l'extérieur.

[0128] La figure 7 présente, en coupe, un mode de réalisation d'un tel insert 40. Cet insert 40 présente un plateau 44 s'étendant suivant un plan. Ce plateau 44 comporte une pluralité d'orifices 45 qui consistent en un moyen mécanique d'ancrage, autrement dit l'un des deux éléments permettant de fixer, lorsqu'en prise avec un élément du massif d'isolation thermique (non représenté sur les figures annexées), le bloc de mousse dans ou au massif d'isolation thermique de la cuve. Le plateau 44 comporte également une pluralité de plots de fixation 46 identiques ainsi qu'un plot central de fixation 47 présentant des dimensions plus importante que celle des plots de fixation 46. La fonction de ces plots 46, 47 consiste à fixer le mieux possible l'insert 40 dans le bloc de mousse fibrée selon l'invention. Les plots de fixation 46 sont idéalement disposés circonférentiellement pour former un cercle à proximité du pourtour ou de la périphérie de l'insert 40.

[0129] L'insert 40 représenté sur la figure 7 est avantageusement placé sur la bande de transport 11, les plots 45, 46 étant alors dirigés vers le haut et le plateau 44 reposant sur ladite bande 11.

[0130] Néanmoins, on pourra également envisager de placer ces inserts 40 sur la face supérieure 41 du bloc, voire sur les faces latérales 42, 43 comme cela est visible sur le bloc représenté sur la figure 4. Dans ce dernier cas, on pourra avantageusement prévoir d'enfoncer au moins légèrement les plots 45, 46 dans un mat de fibres adjacent/contigüe, avant son imprégnation par la mousse polymère.

[0131] Bien entendu, l'un de ces orifices 45 de l'ancrage 40 peut en tant que tel être utilisé pour former la partie femelle de l'ancrage mais on peut également prévoir que l'ancrage nécessite l'utilisation d'une pluralité d'orifices 45. Par ailleurs, ces orifices 45 consistent en une solution d'ancrage mais l'invention ne se limite en aucun cas à ce mode d'exécution et on pourra envisager un ou des ancrages 40 de forme et de caractéristiques mécaniques différentes.

[0132] En référence à la figure 8, une vue écorchée d'un navire méthanier 70 montre une cuve étanche et isolante 71 de forme générale prismatique montée dans la double coque 72 du navire. La paroi de la cuve 71 comporte une barrière étanche primaire destinée à être en contact avec le GNL contenu dans la cuve, une barrière étanche secondaire agencée entre la barrière étanche primaire et la double coque 72 du navire, et deux barrières isolante agencées respectivement entre la barrière étanche primaire et la barrière étanche secondaire et entre la barrière étanche secondaire et la double coque 72.

[0133] De manière connue en soi, des canalisations de chargement/déchargement 73 disposées sur le pont supérieur du navire peuvent être raccordées, au moyen de connecteurs appropriés, à un terminal maritime ou portuaire pour transférer une cargaison de GNL depuis ou vers la cuve 71.

[0134] La figure 8 représente un exemple de terminal maritime comportant un poste de chargement et de déchargement 75, une conduite sous-marine 76 et une installation à terre 77. Le poste de chargement et de déchargement 75 est une installation fixe off-shore comportant un bras mobile 74 et une tour 78 qui supporte le bras mobile 74. Le bras mobile 74 porte un faisceau de tuyaux flexibles isolés 79 pouvant se connecter aux canalisations de chargement/déchargement 73. Le bras mobile 74 orientable s'adapte à tous les gabarits de méthaniers. Une conduite de liaison non représentée s'étend à l'intérieur de la tour 78. Le poste de chargement et de déchargement 75 permet le chargement et le déchargement du méthanier 70 depuis ou vers l'installation à terre 77. Celle-ci comporte des cuves de stockage de gaz liquéfié 80 et des conduites de liaison 81 reliées par la conduite sous-marine 76 au poste de chargement ou de déchargement 75. La conduite sous-marine 76 permet le transfert du gaz liquéfié entre le poste de chargement ou de déchargement 75 et

l'installation à terre 77 sur une grande distance, par exemple 5 km, ce qui permet de garder le navire méthanier 70 à grande distance de la côte pendant les opérations de chargement et de déchargement.

[0135] Pour engendrer la pression nécessaire au transfert du gaz liquéfié, on met en œuvre des pompes embarquées dans le navire 70 et/ou des pompes équipant l'installation à terre 77 et/ou des pompes équipant le poste de chargement et de déchargement 75.

[0136] Comme cela a été énoncé précédemment, l'utilisation ou l'application de l'objet de la présente invention, à savoir en l'espèce le bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée 20, n'entend pas être réduite à une cuve intégrée dans une structure porteuse mais elle est également prévue pour les cuves de type A, B et C du code IGC en vigueur à la date du dépôt de la présente demande, mais également pour les versions futures de ce code sauf à ce que des modifications très substantielles s'y appliquent pour ces cuves de type A, B et C, étant entendu par ailleurs que d'autres types de cuves pourraient, dans cette hypothèse d'une modification du code IGC, devenir des applications envisageables pour le bloc de mousse PUR/PIR fibrée 20 selon la présente invention.

[0137] Dans la suite, une partie des expérimentations et tests réalisés par la demanderesse pour lui permettre d'apprécier l'objet de l'invention et son étendue sont présentés, étant considéré que d'autres tests/expérimentations ont été réalisés et seront susceptibles d'être fournis ultérieurement, si nécessaire/requis.

[0138] Une composition de mousse de polyisocyanurate, intégrant des fibres sous la forme de mats, est utilisée pour démontrer l'invention, ces fibres se présentant toujours comme longues à continues, plus précisément les longueurs de ces fibres sont exactement les mêmes dans les compositions selon l'invention et celles selon l'état de la technique. La demanderesse a notamment testé l'objet de l'invention avec des fibres dites courtes (par opposition à la définition donnée précédemment aux fibres longues à continues) ou se présentant sous la forme de tissu et les résultats obtenus sont équivalents ou quasi-similaires à ceux obtenus avec un mat de fibres longues à continues, tels que présentés ci-dessous.

[0139] Ainsi, afin de bien s'assurer que seule la combinaison de caractéristiques particulières de densité en fibres des renforts de fibres avec le choix d'une mousse de PIR présentant notamment un temps de crème particulier, ou adapté aux caractéristiques desdits renforts de fibres, aucun autre paramètre de la préparation d'un bloc de mousse de PIR n'est modifié ou différent, entre les préparations conformes à l'invention et celles conformes à l'état de la technique. A titre d'exemples non exhaustif, on peut mentionner le fait que la nucléation, les quantités d'agents gonflants, les températures de réaction, nature et quantités du mélange de composants chimiques, procédé de coulage, distance entre le coulage du mélange de composants chimiques et le DBL ou le dispositif permettant l'expansion libre, le cas échéant, sont rigoureusement identiques dans les cas selon l'invention et les cas selon l'état de la technique.

[0140] Bien entendu, on a choisi ici d'illustrer l'invention à l'aide d'une mousse de PUR par souci de clarté et de concision mais des résultats équivalents ou quasi-similaires ont été obtenus avec des mousses de PIR ainsi que des mélanges de PUR/PIR.

[0141] De la même manière, les préparations de mousse fibrée dont les résultats sont présentés ci-dessous utilisent la technique de l'expansion libre mais la demanderesse a montré que des résultats équivalents ou quasi-similaires, au regard de mousses fibrées selon l'invention et de mousses fibrées selon l'état de la technique, ont été obtenu en utilisant un DBL.

[0142] Il est entendu par ailleurs que toutes les compositions testées dans la suite sont considérées à iso-densité, étant entendu que ce paramètre de la densité intervient dans l'appréciation des performances en résistance à la compression.

[0143] Pour les compositions selon l'état de la technique, les caractéristiques des renforts de fibres et de la mousse PUR sont les suivants :

[0144] [Tableaux 1]

type de produit	taux (part relative des différents composants)	description	référence commerciale du produit

Polyol 1 (mélange de polyol éther à base de glycérol et de sorbitol)	60-75	385-415 mg KOH/g	mélange de polyols à base de glycérol et de sorbitol de type Daltolac® R200, R251, R404, R470, R500
Polyol 2 (mélange de diol polyester aromatique et polyéther)	25-40	230-250 mg KOH/g	polyol polyester aromatique de type Stepanpol® PS-1752, PS-2352, PS-3152 et polyol polyéther de type alkylether : PEG, PPG, pBDO, pHDO, pTMEG, Pluriol
Isocyanate	95-135	30-31,5% NCO	isocyanate polymérique de MDI de type Suprasec® S5005
Eau (agent gonflant chimique)	0,05-1,5		
Agent gonflant physique	3-12	365mfc / 227ea ou 245fa ou 123zd	
Surfactant	0,5-1,5	silicone greffé PEO/PPO	Tegostab® B8404 ou B8465
Catalyseur de réaction à base d'étain	0,05-0,08	DBTL	Dabco® T12N
Mat de verre	22	Mat de verre à fibre continue	Unifilo U809 ou CFM1020

[0145] Pour les compositions selon l'invention, les caractéristiques des renforts de fibres et de la mousse PUR sont les suivants :

[0146] [Tableaux 2]

type de produit	taux (part relative des différents composants)	description	référence commerciale du produit
Polyol 1 (mélange de polyol éther à	60-75	385-415 mg KOH/g	mélange de polyols à base de glycérol et de sorbitol de type Daltolac® R200, R251, R404, R470, R500

base de glycérol et de sorbitol)			
Polyol 2 (diol polyester aromatique et polyéther)	25-40	230-250 mg KOH/g	polyol polyester aromatique de type Stepanol® PS-1752, PS-2352, PS-3152 et polyol polyéther de type alkylether : PEG, PPG, pBDO, pHDO, pTMEG, Pluriol
Isocyanate	95-135	30-31,5% NCO	isocyanate polymérique de MDI de type Suprasec® S5005
Eau (agent gonflant chimique)	0,05-1,5		
Agent gonflant physique	3-12	365mfc / 227ea ou 245fa ou 123zd	
Surfactant silicone	0,5-1,5	silicone greffé PEO/PPO	Tegostab® B8404 ou B8465
Catalyseur de réaction à base d'étain	0,05-0,08	DBTL	Dabco® T12N
Mat de verre	22	Mats de verre à fibre continue de TEX et/ou taux de liant variés	CFM 1020 ou CFM 1050 ou Uniconform ou Unifilo U809, U801, U812, U813, U816, U850, U852, U854

[0147] On note que le temps de crème pour les mousses PUR utilisées et présentées ci-dessus est logiquement le même pour les compositions selon l'état de la technique et selon l'invention, car la mousse utilisée est identique, quelque soient le cas considéré.

[0148] Suite à la réalisation des essais, certains résultats sont présentés, de manière simplifiée, ci-dessous pour illustrer les découvertes de la demanderesse, dans le cas où les renforts de fibres se présentent sous la forme d'au moins un mat de fibres de verre.

[0149] [Tableaux 3]

mélange de composants	taux de fibres %	performance relative à la	coefficient de contraction thermique,
-----------------------	------------------	---------------------------	---------------------------------------

chimiques et d'agents gonflant (iso-densité sensiblement égale à 130 kg.m ⁻³ des compositions testées) avec fibres de type indiqué ci-dessous	et caractérisation de la répartition des fibres dans la mousse (par réalisation d'une carotte dans la hauteur/épaisseur du bloc)	traction, en application de la norme ISO 1926 (traction dans le plan du/des mats)	en application de la norme ASTM E 228, entre +23 et -196°C
8 couches de U809 ou U801 pour un bloc de 180 mm d'épaisseur Env.135 kg/m ³	14,4% Uniforme	E = 192 MPa	$\alpha = 17 \cdot 10^{-6}$ m/m.K
12 couches de U812 ou U816 ou 822 pour un bloc de 180 mm d'épaisseur Env.137 kg/m ³	21,6% Uniforme Présence de bulles d'air dans la mousse	E = 253 MPa	$\alpha = 13 \cdot 10^{-6}$ m/m.K
15 couches de U852 ou U854 ou U850 pour un bloc de 180 mm d'épaisseur Env.134 kg/m ³	26,9% Uniforme Présence de bulles d'air dans la mousse	E = 301 MPa	$\alpha = 11,0 \cdot 10^{-6}$ m/m.K
Pour un bloc de 180 mm d'épaisseur : 1 couche de U850 2 couches de U809 1 couche de U812 1 couche de U850 1 couche de U812 2 couches de U809 1 couche de U850 (conforme à l'invention) Env.135 kg/m ³	23% 10% 15% 23% 15% 9% 22% Présence de bulles d'air	E =255 MPa E =155 MPa E =180 MPa E =260 MPa E =180 MPa E =152 MPa E =245 MPa	$\alpha = 12 \cdot 10^{-6}$ m/m.K $\alpha = 20 \cdot 10^{-6}$ m/m.K $\alpha = 18 \cdot 10^{-6}$ m/m.K $\alpha = 12 \cdot 10^{-6}$ m/m.K $\alpha = 18 \cdot 10^{-6}$ m/m.K $\alpha = 20 \cdot 10^{-6}$ m/m.K $\alpha = 13 \cdot 10^{-6}$ m/m.K

On notera que la première composition (avec 8 couches de U809 ou U801 pour un bloc de 180 mm d'épaisseur) du tableau 3 ci-dessus consiste en une composition conforme au document FR 2882756. Les résultats pour une telle composition selon le

document FR 2882756 sont très significativement inférieurs à ceux obtenus avec une composition selon la présente invention (dernière composition du tableau 3).

[0150] Comme on le voit avec les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, sur les trois critères considérés pour comparer les mousses fibrées obtenues, celles conformes à l'invention présentent des résultats très significativement meilleurs que ceux des mousses fibrées selon l'état de la technique.

[0151] Par ailleurs, il faut noter que les mousses PUR/PIR fibrées selon l'invention ne présentent aucune dégradation significative de leur propriété relative à la (très faible) conductivité thermique.

[0152] [Tableaux 4]

conductivité thermique (mW/m.K)		
à -160°C	à -120°C	à +20°C
10-14	11-16	23-27

[0153] Bien que l'invention ait été décrite en liaison avec plusieurs modes de réalisation particuliers, il est bien évident qu'elle n'y est nullement limitée et qu'elle comprend tous les équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci entrent dans le cadre de l'invention.

[0154] L'usage du verbe « comporter », « comprendre » ou « inclure » et de ses formes conjuguées n'exclut pas la présence d'autres éléments ou d'autres étapes que ceux énoncés dans une revendication.

[0155] Dans les revendications, tout signe de référence entre parenthèses ne saurait être interprété comme une limitation de la revendication.

Revendications

[Revendication 1] Bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée (20) d'un massif d'isolation thermique (30) d'une cuve étanche et thermiquement isolante, la masse volumique du bloc de mousse fibrée (20) est comprise entre 30 et 300 kg/m³, le bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée (20) présentant une densité moyenne en fibres T_f comprise entre 1% et 60% en masse de fibres (10), et présentant une largeur L d'au moins dix centimètres, avantageusement comprise entre 10 et 500 centimètres, et une épaisseur (E), depuis la face inférieure dudit bloc (20) jusqu'à sa face supérieure, d'au moins dix centimètres, avantageusement comprise entre 10 et 100 centimètres, le bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée (20) étant composé de cellules emmagasinant un gaz, avantageusement à faible conductivité thermique, caractérisé en ce que :

- le bloc de mousse (20) comporte, suivant son épaisseur E, deux zones périphériques (21, 22), l'une dite supérieure (21) s'étendant à partir de la face supérieure du bloc (20) et l'autre dite inférieure (22) s'étendant à partir de la face inférieure du bloc (20), ces deux zones (21, 22) représentant chacune au plus 20% suivant l'épaisseur (E) du bloc (20) et étant séparée par une zone dite intermédiaire (23) ; et
- les zones périphériques (21, 22), supérieure (21) et inférieure (22), présentent respectivement une densité en fibres $T_{f\text{ sup.}}$ et $T_{f\text{ inf.}}$ de telle sorte que : $2/3 \leq (T_{f\text{ sup.}} / T_{f\text{ inf.}}) \leq 3/2$; et
- la densité en fibres $T_{f\text{ int.}}$ de la zone intermédiaire (23) est inférieure aux densités des zones périphériques (21, 22), soit : $T_{f\text{ int.}} < T_{f\text{ sup.}}$ et $T_{f\text{ int.}} < T_{f\text{ inf.}}$.

[Revendication 2] Bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée (20) selon la revendication 1, dans lequel les deux susdites zones périphériques (21, 22) représentent chacune au plus 10% suivant l'épaisseur (E) du bloc (20).

[Revendication 3] Bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée (20) selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la zone intermédiaire (23) comprend une zone centrale (26), entourée de deux zones médianes (24,

25), représentant au plus 20% suivant l'épaisseur E, de préférence au plus 10% suivant l'épaisseur E, la densité en fibres $T_{f\text{ cen.}}$ de cette zone centrale (26) étant au moins une fois et demi supérieure à celle des zones médianes (24, 25) $T_{f\text{ méd.}}$, soit $T_{f\text{ cen.}} \geq 1,5 T_{f\text{ méd.}}$.

[Revendication 4] Bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée (20) selon la revendication 3, dans lequel la densité en fibres $T_{f\text{ cen.}}$ de cette zone centrale (26) est définie par rapport à la densité en fibres $T_{f\text{ sup.}}$ et $T_{f\text{ inf.}}$ des zones périphériques (21, 22), supérieure (21) et inférieure (22), de telle sorte que $0,5 \leq T_{f\text{ cen.}} / (T_{f\text{ inf.}} \text{ ou } T_{f\text{ sup.}}) \leq 2$.

[Revendication 5] Bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée (20) selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la masse volumique du bloc de mousse fibrée (20) est comprise entre 50 et 250 kg/m³, de préférence entre 90 et 210 kg/m³.

[Revendication 6] Bloc de mousse polyuréthane/polyisocyanurate fibrée (20) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel au moins 60%, de préférence au moins 80%, des susdites cellules emmagasinant un gaz, avantageusement à faible conductivité thermique, présentent une forme allongée ou étirée suivant un axe parallèle à l'axe d'une épaisseur E du bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée (20).

[Revendication 7] Bloc de mousse polyuréthane/polyisocyanurate fibrée (20) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les fibres consistent en de la fibre de verre ou de la fibre de basalte, de préférence en de la fibre de verre.

[Revendication 8] Bloc de mousse polyuréthane/polyisocyanurate fibrée (20) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les fibres sont des fibres longues à continues.

[Revendication 9] Bloc de mousse polyuréthane/polyisocyanurate fibrée (20) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la densité moyenne en fibres T_f est comprise entre 2% et 25%, de préférence 6% et 20%.

[Revendication 10] Bloc de mousse polyuréthane/polyisocyanurate fibrée (20) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la face inférieure et/ou la face supérieure (41), de préférence la face supérieure

(41), dudit bloc présente(nt) des ancrages (40) aptes à venir en prise avec un moyen de prise du massif d'isolation thermique (30) afin d'ancrer le bloc de mousse audit massif (30), de préférence lesdits ancrages (40) étant constitués en une matière différente de la mousse ou des fibres.

[Revendication 11] Cuve étanche et thermiquement isolante (71), ladite cuve (71) consistant en :

- une cuve intégrée dans une structure porteuse comportant une cuve étanche et thermiquement isolante comprenant au moins une membrane métallique étanche composée d'une pluralité de virures métalliques ou plaques métalliques pouvant comporter des ondulations et un massif thermiquement isolant (30) comportant au moins une barrière thermiquement isolante adjacente à ladite membrane, ou
- une cuve de type A, B ou C selon la définition donnée par le code IGC comportant au moins un massif thermiquement isolant (30), caractérisée en ce que le massif thermiquement isolant (30) comporte une pluralité de blocs de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée (20) selon l'une quelconque des revendications précédentes.

[Revendication 12] Navire (70) pour le transport d'un produit liquide froid, le navire comportant au moins une coque (72) et une cuve étanche et thermiquement isolante (71) selon la revendication 11 disposée dans la coque ou montée sur ledit navire (70) lorsque ladite cuve (71) est du type A, B ou C selon la définition donnée par le code IGC.

[Revendication 13] Système de transfert pour un produit liquide froid, le système comportant un navire (70) selon la revendication précédente, des canalisations isolées (73, 76, 79, 81) agencées de manière à relier la cuve (71) installée dans la coque du navire à une unité de stockage flottante ou terrestre (77) et une pompe pour entraîner un flux de produit liquide froid à travers les canalisations isolées depuis ou vers l'unité de stockage flottante ou terrestre vers ou depuis le navire (70).

[Revendication 14] Procédé de chargement ou déchargement d'un navire (70) selon la revendication 12, dans lequel on achemine un produit liquide froid à travers des canalisations isolées (73, 76, 79, 81) depuis ou vers une unité de stockage flottante ou terrestre (77) vers ou depuis le navire (71).

[Revendication 15] Procédé de préparation d'un bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée (20) d'un massif d'isolation thermique d'une cuve étanche et thermiquement isolante selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes:

- a) de mélange (12) de composants chimiques nécessaires à l'obtention d'une mousse de polyuréthane/polyisocyanurate, lesdits composants comportant des réactifs pour l'obtention de polyuréthane/polyisocyanurate, éventuellement au moins un catalyseur de réaction, éventuellement au moins un émulsifiant, et au moins un agent gonflant,
- b) d'imprégnation, par écoulement gravitationnel du susdit mélange (12) de composants chimiques, d'une pluralité de renforts de fibres (10), lesdits renforts de fibres étant disposés en couches superposées et présentant des densités en fibres variables, dans lesquels les renforts de fibres (10) s'étendent essentiellement suivant une direction perpendiculaire à la direction dudit écoulement gravitationnel,
- c) de formation et d'expansion de la mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée, dans lequel l'expansion de la mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée est dite par expansion libre, soit sans la contrainte exercée par un volume de section fermée sur au moins une face, de préférence la face supérieure, ou dans lequel l'expansion de la mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée est physiquement contrainte par des parois d'un lamineur double bande, de préférence est physiquement contrainte par les parois d'un lamineur double bande formant un tunnel de section rectangulaire avec une distance entre les parois disposées latéralement égale à L et une distance entre les parois disposées horizontalement égale à (E), enfermant ainsi la mousse fibrée en expansion de manière à obtenir le susdit bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée (20).

[Revendication 16] Procédé de préparation d'un bloc de mousse de polyuréthane/polyisocyanurate fibrée (20) selon la revendication 15, dans lequel, dans le cas où l'expansion de l'étape c) est réalisée par expansion libre, l'une au moins des zones périphériques (21, 22), de préférence la zone

supérieure (21), est formée indépendamment et fixée, une fois qu'une découpe sur au moins la face d'expansion libre a été réalisée, pour former ledit bloc de mousse (20).

.....