



Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 23 décembre 1980 à 15 h. 20

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à la Sté dite : MONSANTO COMPANY,*
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166
(Etats-Unis d'Amérique),

repr. par l'Office Hanssens S.P.R.L. à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Feuilles tubulaires pour appareils de perméation,
(Inv. : A. Zampini)

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 3 janvier 1980, n° 109.428 et le 25 novembre 1980, n° 209.806 au nom de A. Zampini dont elle est l'ayant cause.

Article 2. — *Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.*

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 23 juin 1981

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPETEUR

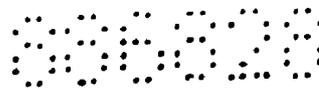
BREVET D'INVENTION.

Société dite : MONSANTO COMPANY.

" Feuilles tubulaires pour appareils de perméation "
=====

(Inventeur : ANTHONY ZAMPINI)

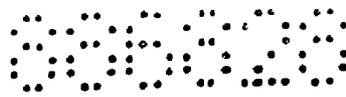
Convention Internationale - Priorité de deux demandes de brevets
déposées aux Etats-Unis d'Amérique, le 3 janvier 1980 sous Serial
N° 109.428 et le 25 novembre 1980 sous Serial N° 209.806, toutes
deux au nom de l'inventeur.



La présente invention concerne des appareils de perméation contenant des membranes à fibres creuses et elle concerne plus particulièrement des appareils de perméation comportant des feuilles tubulaires constituées d'une résine solidifiée préparée à partir d'une
5 résine polyglycidylque et d'un agent durcissant à base d'imidazole.

Les appareils de perméation comportant des membranes à fibres creuses sont souvent avantageux en
10 raison du rapport élevé que l'on peut obtenir en ce qui concerne la surface spécifique des membranes par unité de volume de l'appareil de perméation. En conséquence, les appareils de perméation comportant des membranes à fibres creuses peuvent avoir des dimensions suffisamment
15 compactes pour trouver des applications souhaitables dans de nombreuses opérations de séparation de fluides, par exemple, des séparations gaz/gaz, gaz/liquide et liquide/liquide (y compris des solides dissous dans des liquides).

20 Dans ces appareils de perméation, au moins une extrémité de chacune des membranes à fibres creuses est habituellement enrobée dans une feuille tubulaire, tandis que ces membranes à fibres creuses s'étendent à travers la feuille tubulaire dans une relation de communication par fluide. Un but de cette feuille tubulaire est de fixer les membranes à fibres creuses dans une relation essentiellement étanche au fluide à l'intérieur de cette feuille. Cette feuille tubulaire peut être fixée en une relation essentiellement étanche au
30 fluide dans l'appareil de perméation de telle sorte que le fluide ne passe pas d'un côté extérieur ou côté conduit à l'autre côté d'une membrane à fibres creuses, sauf à travers la paroi de cette membrane. Même de petites fuites survenant autour de la feuille
35 tubulaire peuvent altérer considérablement le rendement de l'appareil de perméation, car des fractions ne subissant pas la perméation peuvent passer, via ces fui-

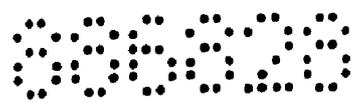


tes, vers le côté par lequel le perméat sort des membranes à fibres creuses, réduisant ainsi la sélectivité que peut assurer l'appareil de perméation lors de la séparation. Cette feuille tubulaire a également pour
5 but de former, pour l'écoulement du fluide, un élément d'arrêt suffisamment résistant pour que, dans les conditions de fonctionnement, cette feuille tubulaire ne subisse pas de rupture ou ne perde pas son intégrité d'une autre manière, ce qui permettrait, au fluide, de
10 passer à travers cette feuille tubulaire. En conséquence, cette feuille tubulaire a plus souvent une forte épaisseur afin d'assurer une relation d'étanchéité aux fluides avec les membranes à fibres creuses et également afin que la feuille tubulaire puisse résister
15 aux différences de pression auxquelles elle peut être soumise au cours de l'opération de séparation envisagée.

En règle générale, on fabrique des feuilles tubulaires en utilisant une résine qui peut être naturelle ou synthétique et que l'on peut appliquer sur les
20 membranes à fibres creuses, lesquelles sont ensuite assemblées en un faisceau ; de même, cette résine peut également être coulée sous forme d'un liquide autour d'un faisceau préalablement assemblé et constitué des membranes à fibres creuses, cette résine étant ensuite
25 solidifiée, par exemple, par durcissement. De nombreuses considérations exceptionnelles existent dans le choix d'une résine appropriée pour la formation de feuilles tubulaires. Par exemple, il est habituellement souhaitable d'avoir les caractéristiques suivantes :

30 1. Avant et après la solidification, la résine doit adhérer suffisamment à la membrane à fibres creuses afin de pouvoir obtenir la relation souhaitée d'étanchéité aux fluides entre la feuille tubulaire et les membranes à fibres creuses ;

35 2. la résine solidifiée doit avoir une résistance et une intégrité suffisantes pour résister



aux différences de pression qui surviendront en travers de la feuille tubulaire au cours des opérations de séparation envisagées ;

5 3. la résine doit subir peu de retrait au cours de sa solidification de telle sorte qu'il ne se crée pas des tensions internes exagérées à l'intérieur de la feuille tubulaire et que la résine solidifiée ne se sépare pas des membranes à fibres creuses ou n'engendrent pas, dans ces dernières, des tensions altérant
10 l'intégrité de ces membranes ;

4. la résine ne doit pas se dissoudre d'une manière exagérée ou ne doit pas altérer d'une autre manière la matière des membranes à fibres creuses ;

15 5. la feuille tubulaire doit être relativement dépourvue de tensions internes telles que celles pouvant être provoquées par des différences de température au cours de la solidification, en particulier, au cours du durcissement de la résine. (La tendance à l'apparition de ces tensions internes augmente dans
20 des feuilles tubulaires comportant au moins une zone qui ne comporte pas de membrane à fibres creuses et qui, partant, peut avoir, vis-à-vis d'une zone renfermant des membranes à fibres creuses, des caractéristiques différentes en ce qui concerne le dégagement, l'absorption ou le transfert de la chaleur, ainsi qu'éventuellement des caractéristiques différentes en ce qui concerne la dilatation thermique);
25

30 6. en particulier avec des résines qui polymérisent (durcissent) pendant ou après la solidification, la chaleur se dégageant éventuellement au cours de la polymérisation ne doit pas donner lieu, dans la feuille tubulaire, à des températures altérant les membranes à fibres creuses, tandis que la chaleur éventuellement requise pour amorcer ou obtenir un degré souhaité de polymérisation ne doit pas altérer les membranes
35 à fibres creuses ;

7. en particulier, lorsque la feuille tubulaire est coulée autour d'un faisceau préalablement assemblé et constitué de membranes à fibres creuses, la viscosité de la résine liquide doit être suffisamment basse pour que ce liquide puisse pénétrer aisément à travers ce faisceau ;

8. la résine liquide ne doit pas être aspirée exagérément entre les membranes à fibres creuses par capillarité (que l'on appellera ci-après "effet de mèche") ; par ailleurs, tout effet de mèche pouvant se manifester, doit être relativement uniforme sur la section transversale du faisceau de membranes à fibres creuses ;

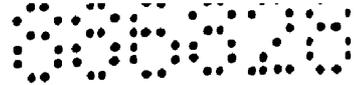
9. la feuille tubulaire doit avoir une résistance suffisante aux produits chimiques de façon à conserver une résistance adéquate et sa stabilité dimensionnelle au cours des opérations de séparation envisagées ;

10. la fabrication de la feuille tubulaire doit être relativement dépourvue de complexité et l'on doit éviter de devoir utiliser un équipement complexe, tandis que cette fabrication doit pouvoir être effectuée avec un temps de séjour minimum, ainsi qu'avec une durée, une expérience et une main-d'oeuvre qualifiée réduites au minimum ;

11. la résine solidifiée doit pouvoir être découpée ou façonnée, par exemple, de façon à exposer les conduits des membranes à fibres creuses ou adapter la feuille tubulaire en vue de l'assemblage de l'appareil de perméation ; et

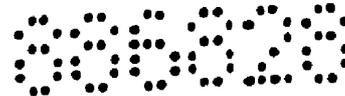
12. les composants de la résine ne doivent présenter aucun risque exagéré de toxicité au cours de la formulation de la résine liquide, au cours de la préparation de la feuille tubulaire ou après la réalisation de celle-ci.

Le rendement exigé d'une feuille tubulaire dépend des conditions opératoires prévues pour l'appareil de perméation. On a trouvé que des appareils de



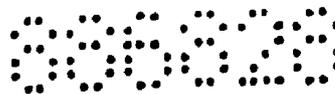
perméation comportant des membranes à fibres creuses
pouvaient être utilisés pour le dessalage, l'ultra-
filtration et l'hémodialyse. En règle générale, au
cours de ces opérations de séparation, on fait inter-
5 venir des milieux ambiants relativement modérés, c'est-
à-dire que les courants traités contiennent peu, voire
aucune concentration de fractions pouvant exercer une
influence néfaste sur la matière dont est constituée
la feuille tubulaire (par exemple, par la perte de sa
10 résistance physique ou de son intégrité, ou encore par
gonflement). De plus, au cours d'opérations telles
que l'hémodialyse, au cours desquelles la feuille tu-
bulaire ne subit qu'une faible, voire aucune différence
de pression, la résistance de cette feuille tubulaire
15 n'est pas un facteur primordial. En conséquence, on
jouit d'une grande liberté dans le choix de la résine
pour la fabrication de cette feuille tubulaire. Par
exemple, des aspects tels que la résistance physique
et la résistance aux produits chimiques peuvent être
20 sacrifiés pour éviter des températures de polymérisa-
tion élevées (par exemple, des réactions exothermiques),
pour obtenir une résine liquide ayant la fluidité sou-
haitée pour qu'elle puisse pénétrer dans un faisceau
préalablement assemblé de membranes à fibres creuses,
25 de même que pour assurer une bonne adhérence de la
feuille tubulaire à ces membranes. Même avec des ap-
pareils de perméation fonctionnant dans des conditions
relativement modérées, on peut toujours rencontrer
d'énormes difficultés pour obtenir une résine appro-
30 priée en vue de former une feuille tubulaire. Ces dif-
ficultés s'accroissent manifestement lorsque la feuille
tubulaire doit avoir une haute résistance physique et
une haute résistance aux produits chimiques.

Par exemple, si l'on considère les avantages
35 que peuvent offrir des séparations de fluides au moyen
de membranes, il est souhaitable de réaliser des feuil-
les tubulaires permettant d'adopter la technologie des



appareils de perméation dans des milieux ambiants plus agressifs tels que les courants gazeux de purge et les courants de liquides résiduaux provenant, par exemple, de raffineries ou d'installations chimiques et
5 qui peuvent contenir des fractions souvent préjudiciables pour les matières résineuses. Ces feuilles tubulaires doivent avoir de hautes résistances physiques afin de résister aux fortes différences de pression (dépassant très souvent 30 ou 40, voire même 60 atmosphères), ces différences de pression pouvant être nécessaires si l'on veut obtenir un flux avantageux du perméat à travers les parois des membranes à fibres creuses. De plus, la feuille tubulaire doit conserver sa résistance physique et sa stabilité dimensionnelle
10 au cours des longues périodes de fonctionnement (par exemple, deux ans ou plus) qui sont souhaitables pour les appareils de perméation.

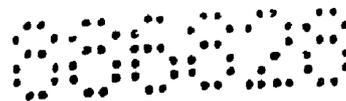
On a proposé une large variété de résines en vue de réaliser des feuilles tubulaires pour membranes à fibres creuses. Par exemple, dans le brevet des
20 Etats-Unis d'Amérique n° 3.499.062 accordé le 3 mars 1970 aux noms de Geary et al., on suggère l'utilisation de soudures, de ciments, de cires, d'adhésifs, de résines naturelles et de résines synthétiques. Dans le
25 brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.422.008 accordé le 14 janvier 1969 au nom de McLain, on décrit l'utilisation de résines époxy en vue de former des feuilles tubulaires et l'on suggère également que des résines de phénol/aldéhyde, des résines de mélamine/aldéhyde, des
30 caoutchoucs synthétiques thermodurcissables et des résines acryliques peuvent également être appropriés. Parmi d'autres matières qui ont été décrites en vue d'être utilisées pour former des feuilles tubulaires, il y a les résines d'uréthane, les résines de silicone, les polysulfures, les acétals, les résines cellulosiques, les
35 fluorocarbones, les résines vinyliques, les styrènes,



le polyéthylène et le polypropylène (voir, par exemple, les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.760.949 accordé le 25 septembre 1973 ; 4.049.765 accordé le 20 septembre 1977 et 4.138.460 accordé le 6 février 1979).

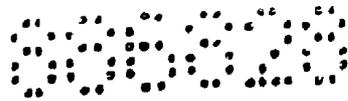
5 Les résines époxy sont les résines de loin préférées pour former des feuilles tubulaires. Par exemple, dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.728.425 accordé le 17 avril 1973 au nom de Schrader, on décrit l'utilisation de polyépoxydes pour la fabri-
10 cation de feuilles tubulaires destinées à des appareils de perméation. Dans ce brevet, il est suggéré que les polyépoxydes englobent les polyéthers glycidyliques de phénols polyhydriques tels que le résorcinol, le catéchol, l'hydroquinone, le phloroglucinol, le 2,2-bis-
15 (4-hydroxyphényl)propane (bisphénol A), la 4,4'-dihydroxybenzophénone, le 1,1-bis(4-hydroxyphényl)éthane, le bis(2-hydroxynaphtyl)méthane, le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)butane, la 4,4'-dihydroxyphényl-phénylsulfone, de même que les produits de condensation de phénol/formaldéhyde (pour la fabrication de résines novolaques). Le
20 plus souvent, la résine époxy décrite spécifiquement comprend un éther diglycidylique de bisphénol A.

Avec la résine époxy, on utilise un agent durcissant. Par exemple, dans le brevet de McLain, on
25 décrit spécifiquement l'utilisation de 1,1 partie de diméthylamino-propylamine et de 6,8 parties de 1,3-propylène-diamine de soya comme agent durcissant pour 14,7 parties d'éther diglycidylique de bisphénol A. Dans le brevet de Schrader, on exige une amine aromati-
30 que comme agent durcissant. Parmi ces amines aromatiques utilisées comme agents durcissants, il y a la métaphénylène-diamine, la diamino-diphénylsulfone, la 4,4'-méthylène-dianiline, la 2,6-diamino-pyridine, la 4-chloro-ortho-phénylène-diamine, de même que le produit d'addition de métaphénylène-diamine et de méthylène-dianiline avec l'éther phényl-glycidylique (connu
35 sous le nom de "agent durcissant Z" et décrit dans le



brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.339.633). Apparemment, dans le brevet de Schrader, l'agent durcissant Z est préféré. Cet agent durcissant Z a une viscosité relativement faible, ce qui facilite la formulation de la résine liquide, donnant ainsi une résine
5 liquide d'une viscosité judicieusement basse pour former une feuille tubulaire. Toutefois, cet agent durcissant Z a été soupçonné d'être un agent carcinogène pour les animaux. De plus, par suite des quantités à
10 peu près stoechiométriques requises de cet agent durcissant Z (par exemple, environ 20 parties en poids par 100 parties en poids de la résine), il est nécessaire d'augmenter les quantités à traiter lors de la fabrication d'une feuille tubulaire. De plus, bien que les
15 polyamines aromatiques telles que l'agent durcissant Z soient souvent caractérisées par le fait qu'elles augmentent la résistance physique et la résistance aux produits chimiques dans les résines époxy, il n'existe néanmoins aucune base permettant d'affirmer que, lorsqu'il est formulé dans un liquide approprié pour former
20 une feuille tubulaire, l'agent durcissant Z confère, à la feuille tubulaire, une résistance suffisante aux produits chimiques pour qu'elle puisse résister aux milieux ambiants plus agressifs pouvant être présents dans des courants gazeux de purge et des courants de
25 liquides résiduaux provenant, par exemple, de raffineries ou d'installations chimiques.

De nombreuses recherches ont été effectuées et une abondante littérature a été publiée sur la technologie générale des résines époxy (voir, par exemple,
30 Lee et Neville, Handbook of Epoxy Resins, 1967, "Epoxy Resins", Encyclopedia of Polymer Science and Technology, volume 6, pages 209 à 271 (1967), et May et Tanaka, Epoxy Resins - Chemistry and Technology, 1973). Les résines époxy ont trouvé des applications largement répandues pour les revêtements, les collages, les enro-
35



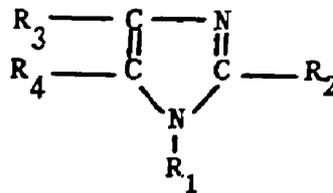
bages électriques, les outillages, les parquetages, les pièces coulées et analogues. Dans plusieurs de ces applications, il peut être nécessaire que les résines époxy aient des propriétés différentes, par exemple, en ce qui concerne leur résistance physique, leur facilité de traitement, leur temps de durcissement, leur résistance à la déformation thermique et analogues. En conséquence, de nombreuses résines époxy et de nombreux agents durcissants différents sont disponibles dans le commerce afin de satisfaire les besoins spécifiques qu'exige une application particulière. Par exemple, dans le bulletin de produits de "Shell Chemical Company", intitulé "EPON[®] Resins for Casting" (1967), le tableau II (entre les pages 10 et 11) donne une liste de vingt-quatre agents durcissants. Les agents durcissants habituellement utilisés peuvent être généralement caractérisés comme des amines, des anhydrides et des acides de Lewis. Un des agents durcissants disponibles est le 2-éthyl-4-méthylimidazole. Bien que des propriétés et des effets généraux puissent être attribués à différentes résines époxy et à différents agents durcissants, ces propriétés et effets généraux ne sont habituellement que des informations permettant de sélectionner empiriquement des produits virtuellement adéquats pour l'utilisation envisagée des résines époxy.

Suivant la présente invention, on prévoit des appareils de perméation comportant des membranes à fibres creuses et constitués de feuilles tubulaires ayant une haute résistance physique et une excellente résistance aux produits chimiques, cependant que ces feuilles tubulaires peuvent être fabriquées sans qu'il existe des risques exagérés de détérioration de ces membranes à fibres creuses. De plus, ces feuilles tubulaires peuvent être fabriquées aisément et, au cours de leur fabrication, le personnel ne sera pas exposé à des matières trop toxiques. Les feuilles tubulaires des appareils de perméation de la présente invention comprennent



une résine époxy durcie formée à partir d'une résine
liquide constituée d'une résine polyglycidylque et
d'un agent durcissant à base d'imidazole. La résine
liquide peut être appliquée de n'importe quelle manière
5 appropriée aux membranes à fibres creuses pour former la
feuille tubulaire, après quoi elle est durcie pour assu-
rer sa solidification.

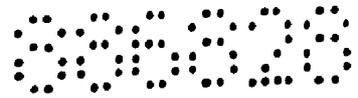
Les agents durcissants à base d'imidazole que
l'on peut utiliser lors de la réalisation des feuilles
10 tubulaires de la présente invention, peuvent être repré-
sentés par la formule structurale suivante :



15 dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 peuvent être identiques
ou différents et représentent chacun un atome d'hydro-
gène, un groupe alkyle (par exemple, un groupe alkyle
contenant 1 à environ 12 atomes de carbone, de préféren-
20 ce, un groupe alkyle inférieur contenant 1 à environ 4
ou 6 atomes de carbone), un groupe acyle inférieur (par
exemple, un groupe acyle contenant 1 à environ 4 ou 6
atomes de carbone), un groupe aryle ou un groupe aral-
25 cyclique ou bicyclique contenant 6 à environ 15
atomes de carbone). En outre, R_2 , R_3 et R_4 peuvent re-
présenter chacun un atome d'halogène (par exemple, un
atome de chlore, un atome de fluor ou un atome de brome),
un groupe nitro, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy
30 (par exemple, un groupe alcoxy contenant 1 à environ 6
atomes de carbone) ou analogues. De plus, R_3 et R_4
peuvent être réunis, par exemple, pour former un benzi-
midazole. Chacun des radicaux R_1 , R_2 , R_3 et R_4 peut
être substitué, par exemple, par un groupe hydroxy ou
35 par un atome d'halogène tel qu'un atome de fluor, un
atome de chlore ou un atome de brome. Parmi les agents

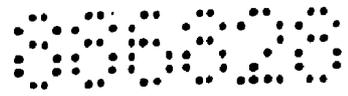


durcissants à base d'imidazole, il y a, par exemple, l'imidazole, le N-butylimidazole, le 1-acétylimidazole, le 1-trifluoracétylimidazole, le 1-perfluorobenzoylimidazole, le 1,2-diméthylimidazole, le 2-méthylimidazole, le 2-éthylimidazole, le 2-nitroimidazole, le 2-éthyl-4-méthylimidazole, le 2-méthyl-5-nitroimidazole, le 4-phénylimidazole, le 4,5-diphénylimidazole, le 4-nitroimidazole et le benzimidazole. De préférence, l'agent durcissant à base d'imidazole est liquide (y compris un liquide surfondu) à une température inférieure à environ 40°C ou il est soluble dans la résine polyglycidique à une température inférieure à environ 40°C, afin de faciliter la formulation de la résine liquide. Parmi des agents durcissants avantageux à base d'imidazole, il y a les imidazoles substitués dans lesquels au moins un des radicaux R_1 , R_2 , R_3 et R_4 est différent de l'hydrogène ; par exemple, au moins un des radicaux R_1 , R_2 et R_3 représente un groupe alkyle, un groupe acyle ou un groupe aryle (y compris un groupe aralkyle). Un agent durcissant préféré à base d'imidazole est le 2-éthyl-4-méthylimidazole. Le 2-éthyl-4-méthylimidazole (par exemple, à une pureté d'environ 92%) est un liquide surfondu à la température ambiante et il a, à cette température, une viscosité d'environ 4.000 à 6.000 centipoises. Bien que, par exemple, le 2-éthyl-4-méthylimidazole ait une viscosité supérieure à celle de certains agents durcissants proposés jusqu'à présent tels que l'agent durcissant Z, l'agent durcissant à base d'imidazole assure un temps de traitement suffisant avec la résine liquide, même à des températures légèrement élevées, avant que la viscosité de la résine liquide ne commence à augmenter de manière importante à la suite du durcissement. Très souvent, la viscosité de la résine liquide peut diminuer à une température donnée pendant une certaine période après sa formulation afin de faciliter, par exemple, sa pénétration dans un faisceau de membranes à fibres creuses. De plus, on a trouvé que, non seulement,

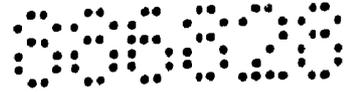


l'agent durcissant à base d'imidazole pouvait assurer les faibles viscosités requises pour obtenir cette pénétration de la résine liquide, mais que les propriétés d'écoulement (rhéologie) de cette résine liquide pou-
5 vaient également être appropriées pour assurer la pénétration à travers le faisceau de membranes à fibres creuses sans devoir recourir à des forces plus importantes telles que celles résultant d'une coulée centrifuge. Manifestement, une résine liquide hautement thixotrope peut donner une feuille tubulaire très inégale
10 sans assurer une bonne pénétration à l'intérieur du faisceau de fibres creuses. Un autre avantage réside dans le fait que l'on peut éviter des pointes de températures exothermiques exagérément élevées du fait qu'il
15 peut être nécessaire de chauffer la résine liquide contenant l'agent durcissant à base d'imidazole, par exemple, à une température d'environ 40°C ou plus, pour amorcer une réaction de durcissement rapide, ce qui pourrait avoir tendance à engendrer des températures élevées suite
20 aux réactions exothermiques de durcissement. Une importante partie du durcissement ayant lieu à des températures inférieures, il devient plus aisé de maintenir un profil de température relativement uniforme dans toute la masse de résine au cours du durcissement. Bien que
25 l'agent durcissant à base d'imidazole ne soit pas en mesure d'éliminer l'effet de mèche, le degré de ce dernier n'est généralement pas excessif. De plus, étant donné que l'on peut très souvent obtenir une bonne pénétration de la résine liquide dans tout le faisceau, la
30 hauteur atteinte par cet effet de mèche sur la section transversale de ce faisceau peut être relativement uniforme.

Un avantage important des agents durcissants à base d'imidazole réside dans leur aptitude à faire
35 varier le degré de réaction exothermique éventuelle de la résine liquide au cours du durcissement en modifiant



la quantité de l'imidazole utilisé. On pense que les agents durcissants à base d'imidazole non seulement réagissent avec des fractions époxy par l'intermédiaire d'un ou des deux atomes d'azote cycliques, mais qu'ils catalysent également les réactions entre : (1) un ion alcoxyde formé par la réaction de la fraction époxy avec un atome d'azote cycliques de l'agent durcissant d'imidazole et (2) une autre fraction époxy. Dans "Imidazole Catalysts in the Curing of Epoxy Resins" par Farkas et al., "Journal of Applied Polymer Science", volume 12, pages 159 à 168 (1968), repris ici à titre de référence, on donne une description plus détaillée de la manière par laquelle on pense que des fractions époxy réagissent avec des composés d'imidazole. En conséquence, étant donné que l'agent durcissant à base d'imidazole peut donner lieu à deux mécanismes pour le durcissement d'une résine époxy, la quantité relative de l'agent durcissant à base d'imidazole utilisé peut influencer les phases relatives de ces mécanismes se produisant lors du durcissement de la résine époxy. Par exemple, de plus faibles quantités de l'agent durcissant à base d'imidazole par quantité donnée de résine époxy auraient tendance à favoriser une plus forte réticulation via les ions alcoxyde tandis que, avec de plus fortes quantités de l'agent durcissant d'imidazole, de plus grandes quantités de fractions époxy sont consommées par la réaction avec les atomes d'azote du noyau imidazole, si bien qu'il y a moins de fractions époxy disponibles pour la réticulation avec des ions alcoxyde pouvant éventuellement être présents. D'une manière générale, on a trouvé qu'en utilisant de plus grandes quantités de l'agent durcissant d'imidazole, il se produisait moins de réactions exothermiques. En conséquence, on peut choisir une quantité de cet agent durcissant d'imidazole afin d'atteindre une température maximum pouvant être tolérée par les membranes à fibres creuses avec une réticulation suffisante conférant, à la feuille tubulai-



re, des propriétés avantageuses en ce qui concerne la résistance physique et la résistance aux produits chimiques.

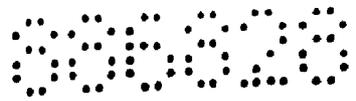
5 En conséquence, on a trouvé que les agents durcissants à base d'imidazole suivant l'invention étaient particulièrement avantageux pour la fabrication de feuilles tubulaires destinées à des membranes à fibres creuses. Dès lors, non seulement, on peut réaliser des feuilles tubulaires ayant des propriétés avantageuses en ce qui concerne la résistance physique et la
10 résistance aux produits chimiques, mais on peut également obtenir des propriétés rhéologiques souhaitables avec la résine non durcie, facilitant ainsi la pénétration dans un faisceau de membranes à fibres creuses. De plus, les vitesses de durcissement, le degré de durcissement et les températures maximales atteintes au cours du durcissement peuvent être suffisamment souples pour
15 améliorer les possibilités d'obtenir une feuille tubulaire appropriée.

20 Fréquemment, l'agent durcissant à base d'imidazole est utilisé en une quantité d'au moins environ 1 ou 2% de la quantité requise pour achever la réaction via un atome d'azote cyclique, avec les fractions époxy de la résine liquide et ce, sur une base
25 stoechiométrique (que l'on désignera ci-après par l'expression "quantité requise pour la réaction stoechiométrique"). Très souvent, l'agent durcissant à base d'imidazole est utilisé en une quantité se situant entre environ 2 et 40, par exemple, entre environ 2 et 30 et,
30 de préférence, entre environ 5 et 20% de la quantité requise pour la réaction stoechiométrique. Dans la pratique habituelle, la quantité d'un agent durcissant dans une résine époxy est exprimée en parties en poids par 100 parties en poids de résine. Dès lors, afin de
35 faciliter la compréhension de l'invention, l'agent durcissant à base d'imidazole est souvent utilisé en quan-



tités d'au moins environ 1, par exemple, d'environ 2 à 15, en particulier, d'environ 2 à 12 et le plus fréquemment, en quantités d'environ 3 à 7 parties en poids par 100 parties en poids de résine.

5 D'autres agents durcissants et modificateurs appropriés peuvent être utilisés en combinaison avec l'agent durcissant d'imidazole. Parmi ces autres agents durcissants et modificateurs, il y a, par exemple, les agents durcissants de polyamines et les modificateurs
10 d'amines tels que l'isopropylamine, les polyméthylène-diamines, les polyalkyléther-diamines, les dialkylène-triamines (par exemple, la diéthylène-triamine), les trialkylène-tétramines (par exemple, la triéthylène-tétramine), le diéthylaminopropylène, la N-aminoéthyl-
15 éthanolamine, le 1,3-bis(diméthylamino)-2-propanol, la menthane-diamine, l'aminoéthylpipérazine, le 1,3-diamino-cyclohexane, le bis(p-aminocyclohexyl)méthane, la m-phénylène-diamine, la m-xylylène-diamine, le 4,4'-diamino-diphényl-méthane, la diaminodiphénylsulfone, la pipérazine, la N-méthylpipérazine, la pipéridine, le 2,4,6-
20 tris(diméthylaminométhyl)phénol (DMP-30), le sel tri-2-éthylhexoate de DMP-30, les polyamines aliphatiques modifiées telles que les halohydrine-éthers de produits d'addition de glycol-polyamines, les produits d'addition de diméthamine et de diépoxyde d'allo-ocimène, les produits d'addition d'amino-alcoxysilanes et d'oxyde de
25 propylène, les hydroxypolyamines, etc. ; les agents durcissants acides (bien qu'ils ne soient généralement pas préférés, étant donné qu'ils peuvent réagir avec des agents durcissants d'imidazole) tels que le trifluorure de bore, le chlorure d'aluminium, la monoéthylamine de trifluorure de bore, l'anhydride maléique, l'anhydride phtalique, l'anhydride chlorendique, le dianhydride pyromellitique, le dianhydride benzophénone-tétracarbo-
30 xylique, l'anhydride dodécényl-succinique, le méthyl-anhydride nadique, l'anhydride tétrahydrophthalique, l'anhydride hexahydrophthalique, etc. ; des amides tels



que les amidopolyamines, les polyamides gras, les amides de phosphore (par exemple, le bis(anilinophénylphosphine-oxyde) de p-phénylène); les urées (y compris les urées substituées et les composés d'urée-formaldéhyde);
5 la N,N-diallylmélatine ; le cyanurate de triallyle ; les hydrazides ; les aminoacétals tels que le bis(2-diméthylaminoéthoxy)méthane, le bis(1-diméthylamino-2-propoxy)méthane, le 1,6-bis(2-diméthylaminoéthoxy)hexane, 1', α '-bis(2-diméthylaminoéthoxy)-p-xylène, le bis(3-
10 diméthylamino-1-propoxy)méthane, la 2,6-bis(2-diméthylaminoéthoxy)pyridine, la 2,6-bis(1-diméthylamino-2-propoxy)pyridine, la 2,6-bis(3-diméthylamino-1-propoxy)pyridine, le bis(2-diméthylaminoéthoxy)méthane, le bis(2-N-morpholinoéthoxy)méthane, le 1,1-bis(2-diméthylamino-
15 éthoxy)propane, le 2,2-bis(2-diméthylaminoéthoxy)propane, 1', α '-bis(2-diméthylaminoéthoxy)toluène, le 1,1-bis(2-diméthylaminoéthoxy)butane, le 1,1-bis(2-diméthylaminoéthoxy)éthane et le 1,1,2,2-tétrakis(2-diméthylaminoéthoxy)éthane et analogues.

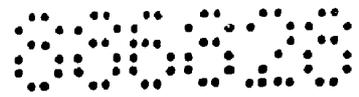
20 Lorsque, dans une composition de durcissement, conjointement avec l'agent durcissant d'imidazole, on utilise un ou plusieurs autres agents durcissants, il est préférable que la quantité totale de sièges réactifs (on considère que l'agent durcissant d'imidazole
25 comporte un siège réactif sur son noyau) dont on dispose sur les agents durcissants, soit inférieure à environ 30 ou 40%, par exemple, d'environ 5 ou 10 à 30% de la quantité requise pour la réaction stoechiométrique. Habituellement, l'agent durcissant d'imidazole est uti-
30 lisé en une quantité d'au moins environ 1%, par exemple, en une quantité d'environ 2 à 20% de celle requise pour la réaction stoechiométrique. En conséquence, l'autre agent durcissant est habituellement utilisé en une quantité inférieure à environ 10-12 parties en poids par
35 100 parties en poids de résine, par exemple, en une quantité d'environ 1 ou 2 à 10 parties en poids par 100 par-



ties en poids de résine, tandis que l'agent durcissant d'imidazole est utilisé en une quantité d'au moins environ 2, par exemple, d'environ 2 à 6 parties en poids par 100 parties en poids de résine. Le plus souvent, 5 l'agent durcissant d'imidazole représente au moins environ 40% en poids, par exemple, environ 50 à 95% en poids de la composition totale de durcissement.

Un avantage particulièrement intéressant qu'offrent les agents durcissants à base d'imidazole, réside 10 dans la possibilité d'utiliser une plus large gamme de résines polyglycidyliques lors de la fabrication de feuilles tubulaires. Dès lors, la résine polyglycidylique peut être choisie principalement pour faciliter la fabrication des feuilles tubulaires, par exemple, en 15 termes de faible viscosité, de faible effet de mèche, de faible retrait, de haute adhérence et de faible effet de solvatation sur les membranes à fibres creuses, cependant que l'agent durcissant d'imidazole permet de former la feuille tubulaire sans qu'il se produise une 20 réaction exothermique exagérée, tandis que l'on peut obtenir une feuille tubulaire ayant les caractéristiques désirées en ce qui concerne la résistance physique et la résistance aux produits chimiques.

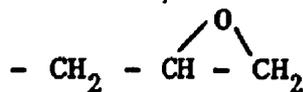
De préférence, la résine polyglycidylique 25 intervenant dans la résine liquide contient un ou plusieurs composés diglycidyliques (y compris des prépolymères à terminaison glycidyle). De même, la résine polyglycidylique peut éventuellement contenir des composés glycidyliques trifonctionnels ou d'une fonctionnalité supérieure. Les composés triglycidyliques et 30 des composés d'une fonctionnalité supérieure (par exemple, les résines novolaques) ne sont généralement pas nécessaires pour conférer, aux feuilles tubulaires, des propriétés avantageuses en ce qui concerne la résistance physique et la résistance aux produits chimiques, 35 puisqu'aussi bien l'agent durcissant à base d'imidazole assure très souvent une réticulation adéquate pour obte-



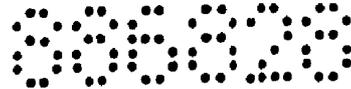
nir les propriétés souhaitées. Toutefois, lorsqu'ils sont utilisés, les composés triglycidyliques et les composés d'une fonctionnalité supérieure représentent fréquemment moins d'environ 10% en poids, par exemple, moins d'environ 5% en poids, notamment environ 0,01 à 2% en poids de la résine polyglycidyliques. Les composés diglycidyliques représentent habituellement au moins environ 75% en poids, par exemple, environ 90 ou 95 et essentiellement jusqu'à 100% en poids de la résine polyglycidyliques.

Les résines polyglycidyliques utiles pour réaliser les feuilles tubulaires de la présente invention sont souvent obtenues sous forme du produit glycidylique d'une réaction entre un composé formateur de groupes glycidyle, par exemple, une épihalohydrine telle que l'épichlorhydrine, et un composé organique. Parmi ces réactions d'un produit glycidylique, il y a, par exemple, celles dans lesquelles on fait intervenir de l'épichlorhydrine et qui ont lieu en deux étapes, à savoir : (1) la formation d'un produit intermédiaire de chlorhydrine et (2) la déshydrohalogénéation du produit intermédiaire en composé glycidylique. Ces réactions sont décrites d'une manière générale dans la littérature relative à la technique époxy (voir, par exemple, Lee and Neville, "Handbook of Epoxy Resins", 1967).

Les résines polyglycidyliques peuvent être généralement caractérisées par la présence de plusieurs groupes glycidyle possédant la structure générale suivante :



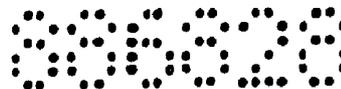
Les composés organiques formant la résine polyglycidylique peuvent être des hydrocarbures aliphatiques, ils peuvent contenir des groupes d'hydrocarbures aromatiques ou ils peuvent même avoir une structure à noyau hétérocyclique. Les composés organiques peuvent être



caractérisés par la présence de groupes d'hydrogène actif, par exemple, des groupes alcools ou amines dans lesquels l'hydrogène est remplacé par le groupe glycidyle. Ces groupes alcools et/ou amines à hydrogène actif peuvent même être présents dans la configuration hétérocyclique, par exemple, sous forme d'une triazine ou de l'hydantofne.

Parmi les résines polyglycidyliques davantage préférées et utiles pour réaliser les feuilles tubulaires de la présente invention, il y a n'importe quelle résine polyglycidylique constituée du produit réactionnel glycidylique d'un composé formateur de groupes glycidyle, par exemple, l'épichlorhydrine, avec n'importe quel composé choisi parmi le bisphénol A, le résorcinol, le catéchol, l'hydroquinone, le phloroglucinol, la 4,4'-dihydroxybenzophénone, le 1,1-bis(4-hydroxyphényl)éthane, le bis(2-hydroxynaphtyl)méthane, le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)butane, la 4,4'-dihydroxydiphényl-sulfone, l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, le butane-diol, le pentane-diol, l'isopentane-diol, l'acide linoléique dimère, le poly(oxypropylène)glycol, le 2,4,4'-trihydroxybisphényle, le 2,2',4,4'-tétrahydroxy-bisphényle, le bis-résorcinol F, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone, la bisphénolhexafluoracétone, l'aniline, le para-aminophénol, l'acide isocyanurique, l'hydantofne, le 1,1',2,2'tétra-(p-hydroxyphényl)éthane, la novolaque de phénol/formaldéhyde, la novolaque d'o-crésol/formaldéhyde, les alcools cycloaliphatiques et leurs mélanges. Ces composés réactifs peuvent être substitués, par exemple, par des groupes hydroxy ou des atomes d'halogènes tels que le fluor, le chlore et le brome. Un de ces composés organiques substitués est le bisphénol A tétra-bromé.

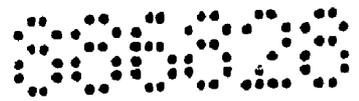
Il est davantage préférable que la résine polyglycidylique soit constituée du produit réactionnel glycidylique d'un composé formateur de groupes glycidyle tel que l'épichlorhydrine, avec la novolaque de phénol/



165 à 185 g. En règle générale, une considération importante intervenant dans le choix d'une résine polyglycidylique est de veiller à ce que la résine liquide ait des propriétés rhéologiques appropriées (des propriétés de viscosité et d'écoulement) pour permettre la fabrication d'une feuille tubulaire. Dès lors, on choisira très souvent un composant polyglycidylique de telle sorte qu'il ait un "poids équivalent époxy" permettant d'obtenir une résine liquide ayant des propriétés rhéologiques appropriées.

La résine liquide peut également contenir un composé monoglycidylique et, très souvent, des résines polyglycidyliques disponibles dans le commerce contiennent des composés monoglycidyliques comme impuretés ou comme additifs. Les composés monoglycidyliques servent souvent à réduire la viscosité de la résine liquide. Etant donné que les composés monoglycidyliques réagissent avec l'agent durcissant, ils viennent s'incorporer dans la structure époxy durcie. Les composés monoglycidyliques servent également à arrêter les réactions de durcissement ; dès lors, lorsqu'il est essentiel que la feuille tubulaire ait une haute résistance physique et une haute résistance aux produits chimiques, il est préférable que la quantité de composés monoglycidyliques éventuels soit inférieure à environ 10% en poids, par exemple, essentiellement de 0 à 5% en poids, calculés sur la résine polyglycidylique. Parmi les composés monoglycidyliques, il y a, par exemple, l'éther butane-glycidylique, l'éther pentane-glycidylique, l'éther phényl-glycidylique, l'éther glycidylique de 2-éthoxyhexanol, etc.

La résine liquide peut contenir d'autres matières polymères telles que, par exemple, des résines phénoliques, des polycarbonates, des polysulfones, des polyimides, des polyamides, etc. ; toutefois, ces matières polymères sont, de préférence, présentes en une quantité inférieure à environ 50% en poids, notamment



inférieure à environ 30% en poids, par exemple, d'environ 0 à 10% en poids, calculés sur la résine polyglycidique. La résine liquide peut contenir d'autres composants tels que des plastifiants, des agents favorisant la liaison, des accélérateurs de durcissement, des agents épaisissants, des colorants, des pigments, de même que des charges organiques ou inorganiques. Parmi les plastifiants, il y a les esters phtalates (par exemple, le phtalate de dioctyle), le phosphate de tricrésyle et analogues. Parmi les agents favorisant la liaison, il y a les amines tertiaires telles que la benzyldiméthylamine, la N-méthylmorpholine, la diméthylaminopropylamine et analogues. Parmi les accélérateurs, il y a le résorcinol, le nonylphénol, le bisphénol A, le phosphate de triphényle, l'acide toluène-sulfonique, l'acide lactique, l'acide salicylique et analogues. Parmi les agents épaisissants, il y a les solides divisés très finement tels que la silice colloïdale, les argiles et analogues. On peut utiliser des charges pour réduire la quantité de résine polyglycidique nécessaire par unité de volume de résine liquide. Lorsqu'on les utilise, les charges peuvent souvent représenter jusqu'à environ 70% en volume, notamment environ 2 à 60% en volume, par exemple, environ 5 à 50% en volume, calculés sur la résine liquide. Ces charges ne doivent pas être en particules d'une faible granularité ou d'une haute surface spécifique par unité de volume au point de conférer une viscosité exagérément élevée à la résine liquide. En conséquence, les particules de ces charges ont le plus fréquemment un diamètre moyen d'au moins environ 2 ou 5 microns, par exemple, d'environ 5 à 150 ou 200 microns. Ces charges peuvent englober des charges inorganiques telles que la silice, l'alumine, l'aluminium, le fer, l'oxyde de fer, les matières céramiques, etc., des charges inorganiques et organiques chimiquement combinées telles que les silices modifiées par des



charges organiques, ou encore des charges organiques
telles que des polymères solides, notamment les résines
phénoliques, les polycarbonates, les polyuréthanes, les
polyurées, les polysulfones, etc. La charge utilisée
5 ne doit pas se séparer exagérément de la résine liquide
au cours de la fabrication de la feuille tubulaire. De
préférence, la densité de la charge est inférieure à
environ 7, par exemple, d'environ 1 à 5 g par cm³. Dans
une demande de brevet connexe déposée aux Etats-Unis
10 d'Amérique aux noms de A.K. Fritzsche, H.P. Holladay et
M.L. Woodcock, déposée simultanément avec la présente,
reprise ici à titre de référence et faisant suite à la
demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 109.425
déposée le 3 janvier 1980, on décrit des procédés en
15 vue d'utiliser des résines liquides contenant des char-
ges pour former des feuilles tubulaires.

De préférence, la résine liquide a une visco-
sité suffisante pour maintenir la charge en suspension
pendant au moins un laps de temps suffisant pour amener
20 la résine liquide pratiquement à la forme de la feuille
tubulaire. La composition de durcissement peut éventuel-
lement comprendre au moins un agent durcissant différent
de celui à base d'imidazole, cet autre agent durcissant
ayant, vis-à-vis des fractions glycidyle, une plus forte
25 réactivité que l'agent durcissant à base d'imidazole.
De préférence, cet autre agent durcissant ne réagit pas
avec l'agent durcissant à base d'imidazole. Cet autre
agent durcissant de la composition de durcissement est
utilisé en une quantité suffisante pour accroître la
30 viscosité de la résine liquide, de telle sorte que la
charge soit maintenue en suspension sans qu'elle se
dépose exagérément avant la phase restante du durcisse-
ment de la résine avec l'agent durcissant à base d'imi-
dazole. Dès lors, la viscosité de la résine liquide
35 doit être suffisamment faible pour fabriquer la feuille
tubulaire et l'on peut augmenter rapidement la viscosité
de cette résine liquide après qu'elle ait été amenée à



la forme de la feuille tubulaire afin d'éviter un
dépôt exagéré de la charge. De préférence, la quan-
tité de l'autre composant de l'agent durcissant est cal-
culée de façon à ne pas provoquer une réaction exother-
5 mique exagérée de la résine et également de façon à ne
pas altérer trop fortement la réticulation assurée par
l'agent durcissant à base d'imidazole. Le rapport pon-
déral entre l'autre agent durcissant de la composition
de durcissement et l'agent durcissant à base d'imidazole
10 se situe fréquemment entre environ 0,01:1 et 1:1, par
exemple, entre environ 0,1:1 et 0,75:1. Comme autre
agent durcissant de la composition totale de durcisse-
ment, on peut utiliser n'importe quel produit approprié
à cet effet. En règle générale, les agents durcissants
15 à base de polyamines et de polyamines modifiées sont
préférés.

La résine liquide peut être amenée à la forme
de la feuille tubulaire de n'importe quelle manière ap-
propriée. Par exemple, on peut déposer la résine liquide
20 sur les extrémités de plusieurs membranes à fibres creu-
ses qui sont ensuite rassemblées sous forme d'un fais-
ceau comme décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amé-
rique n° 3.455.460 (Mahon) et 3.690.465 (McGinnis et al),
repris ici à titre de référence. Dans ce type d'assem-
25 blage, les extrémités des membranes à fibres creuses
sont réunies pour former une feuille tubulaire résineuse
d'une seule pièce. En règle générale, dans ces procédés,
il est préférable que la résine liquide ait une viscosi-
té d'environ 5.000 à 100.000, de préférence, d'environ
30 5.000 à 50.000 centipoises à 25°C. Des agents épaissis-
sants sont très souvent souhaitables pour obtenir un
mélange suffisamment thixotrope, de telle sorte qu'il ne
se produise pas un écoulement exagéré de la résine li-
quide lorsque celle-ci est déposée sur les extrémités
35 des membranes à fibres creuses. Par exemple, cet agent
épaississant peut être utilisé en une quantité de 0,01



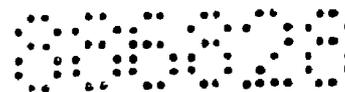
à 0,5% en poids, calculé sur la résine liquide.

Un procédé davantage préféré pour former la feuille tubulaire consiste à couler la résine liquide autour d'un faisceau préalablement formé de membranes à fibres creuses et ce, en raison de la simplicité de ce procédé et de l'absence d'un équipement de fabrication complexe. Par exemple, dans ces procédés, on dépose un faisceau de membranes à fibres creuses dans un moule, les extrémités des conduits des membranes à fibres creuses étant scellées ou les membranes à fibres creuses étant enroulées en boucles de telle sorte que la résine liquide ne passe pas dans les conduits de ces membranes. La résine liquide peut alors être introduite dans le moule et être ainsi coulée pratiquement à la configuration de la feuille tubulaire. Ensuite, on solidifie la résine. Lorsque la résine liquide est coulée pour former la feuille tubulaire, il est préférable que la viscosité de cette résine soit inférieure à environ 15.000 centipoises, qu'elle soit très souvent d'environ 200 ou 500 à 15.000 centipoises, par exemple, d'environ 500 à 12.000 centipoises à 25°C. On peut effectuer la coulée à une température élevée afin de réduire la viscosité de la résine liquide ; toutefois, des températures excessivement élevées peuvent accélérer les réactions de durcissement de la résine et elles peuvent donner lieu à des températures inopportunes par suite d'un durcissement rapide. En conséquence, la température de la résine liquide au cours de la coulée est souvent inférieure à environ 45°C, par exemple d'environ 15 à 40°C.

On peut adopter n'importe quel programme approprié pour le durcissement de la résine lors de la réalisation des feuilles tubulaires de la présente invention. Dans de nombreux cas, le durcissement de la résine liquide se déroule en trois étapes : (1) amorçage du durcissement ; (2) solidification et (3) réticulation finale. Dans ce cas, les conditions auxquelles

la résine est soumise au cours du durcissement, peuvent influencer la vitesse de ce dernier, la température maximale atteinte par la résine au cours du durcissement, de même que le degré de réticulation de la résine. Fréquemment, bien qu'un durcissement puisse être amorcé à la température ambiante, par exemple, à 10-30°C, au stade initial du durcissement, de la chaleur peut avantageusement être appliquée à la résine liquide afin de faciliter l'amorçage des réactions de durcissement. De préférence, la température est inférieure à celle à laquelle la réaction devient à ce point rapide que la majeure partie de la chaleur dégagée ne peut être dissipée et que l'on atteint des températures trop élevées qui accélèrent davantage encore la réaction.

Dans la présente spécification, ce phénomène est appelé "réaction exothermique" et la température maximale atteinte au cours du durcissement est appelée "température exothermique maximale". La vitesse à laquelle le durcissement est amorcé, peut influencer la température maximale qui est atteinte au cours de la réaction exothermique. De préférence, la température de la résine liquide au cours de l'étape d'amorçage du durcissement est calculée de façon à ne pas atteindre des températures exothermiques maximales inopportunes. La température exothermique maximale de la réaction de durcissement doit être inférieure à la température à laquelle les membranes à fibres creuses sont trop altérées, par exemple, en termes de résistance physique, de résistance aux produits chimiques et/ou de propriétés de perméation. La température exothermique maximale de la réaction de durcissement est fréquemment inférieure d'au moins 10 ou 20°C à la température de vitrification de la membrane à fibres creuses. Lorsqu'on prévoit un apport de chaleur, la température de la résine liquide s'élève habituellement jusqu'à environ 45°C; par exemple, elle est d'environ 25 ou 30 à 40°C.



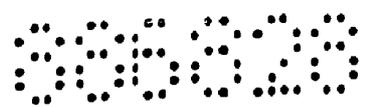
On effectue habituellement l'étape de solidification de la réaction de durcissement à des températures élevées en raison de la chaleur dégagée au cours des réactions de durcissement. Au besoin, de la chaleur peut être fournie à la résine en cours de durcissement afin d'assurer une vitesse réactionnelle souhaitable ; toutefois, dès qu'elles sont amorcées, les réactions de durcissement se déroulent habituellement jusqu'à la solidification de la résine sans qu'il soit nécessaire de prévoir un apport de chaleur. La température maximale atteinte au cours de la solidification est avantageusement inférieure d'au moins 10 ou 20°C à la température de vitrification de la membrane à fibres creuses. La température exothermique maximale au cours de la solidification est parfois inférieure à environ 100°C, par exemple, inférieure à environ 90°C, notamment, environ 25 à 90°C.

Vers la fin de la réaction de durcissement, celle-ci ralentit, car la concentration des réactifs est sensiblement réduite. Lors de l'étape finale de réticulation (étape facultative), on élève la température de la résine, par exemple, afin de favoriser la mobilité des réactifs et assurer une réticulation supplémentaire (durcissement). Cette réticulation supplémentaire peut accroître sensiblement la résistance physique et la résistance aux produits chimiques de la feuille tubulaire, bien que le degré de réticulation soit faible. En règle générale, les températures adoptées pour la réticulation finale sont au moins aussi élevées que la température maximale atteinte au cours de la solidification, mais elles sont inférieures de moins d'environ 10 ou 20°C aux températures de vitrification des membranes à fibres creuses. Avec des membranes à fibres creuses d'une haute stabilité thermique, la masse en cours de durcissement peut atteindre des températures d'environ 150 ou 170°C; toutefois, le plus fréquemment, la température est d'environ 40 à 80°C ou

100°C. La durée du chauffage au cours de l'étape de réticulation finale des réactions de durcissement dépend généralement du degré désiré de réticulation. En cas de réticulation excessive, la feuille tubulaire peut être désavantageusement fragile. Fréquemment, la durée de ce chauffage est suffisante pour assurer une température pratiquement uniforme dans toute la feuille tubulaire. Très souvent, cette durée est d'au moins environ 1 heure, par exemple, d'au moins environ 2 heures. Une durée supérieure à environ 24 ou 36 heures peut être moins souhaitable en raison du temps requis pour la fabrication de la feuille tubulaire. De préférence, la durée de ce chauffage est d'environ 1 à 24 heures, par exemple, d'environ 1 à 16 heures.

Après formation de la feuille tubulaire, par exemple, en assemblant un faisceau de membranes à fibres creuses aux extrémités desquelles est appliquée une résine liquide, ou encore en procédant à une coulée, la feuille tubulaire est généralement découpée pour exposer les conduits des membranes à fibres creuses.

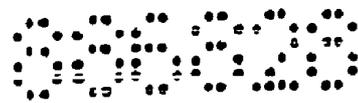
La résine liquide peut être formulée avec une large gamme d'adjuvants et de résines polyglycidyliques afin d'obtenir des feuilles tubulaires possédant des propriétés hautement avantageuses, c'est-à-dire une haute résistance physique, une bonne résistance aux produits chimiques, un effet de mèche faible et uniforme, etc., tout en permettant néanmoins de fabriquer des feuilles tubulaires acceptables sans risquer de détériorer les membranes à fibres creuses. Par exemple, les feuilles tubulaires de la présente invention peuvent avoir des propriétés hautement avantageuses en ce qui concerne leur résistance physique et leur résistance aux produits chimiques. Par exemple, dans des feuilles tubulaires formées à partir d'un éther diglycidylique de bisphénol A et de 2-éthyl-4-méthylimidazole, on n'observe pratiquement aucun changement de volume lorsqu'on les



expose à l'ammoniaque liquide, au toluène, au xylène ou au diéthylbenzène. On peut atteindre des résistances à la traction d'au moins environ 350 ou 400 kg/cm². La feuille tubulaire peut être rigide, c'est-à-dire qu'elle possède une résistance physique suffisante pour conserver sa configuration sous une contrainte. Très souvent, la résine durcie a une dureté Shore A (norme ASTM D2240) d'au moins environ 70, par exemple, d'au moins environ 80 ou 90 et très souvent jusqu'à environ 120 ou 130.

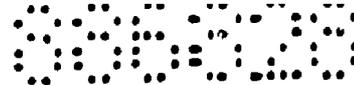
Le retrait de la résine au cours du durcissement est généralement inférieur à 2 ou 3% en volume. Si un retrait, même mineur, de la résine, au cours du durcissement est inopportun, on peut ajouter une quantité supplémentaire de résine liquide à la résine solidifiée afin d'obtenir les dimensions et les configurations souhaitées. La résine a habituellement une adhérence adéquate sans exercer un effet néfaste exagéré sur une large gamme de matières appropriées pour les membranes à fibres creuses. Etant donné que l'on peut adopter une large gamme de conditions pour le durcissement de la résine liquide avec des agents durcissants à base d'imidazole, ces conditions de durcissement peuvent être choisies de façon à éviter des contraintes exagérées dans la feuille tubulaire.

Des appareils de perméation contenant des membranes à fibres creuses et dans lesquels on utilise habituellement des feuilles tubulaires, sont généralement caractérisés en ce qu'ils comportent une enveloppe tubulaire allongée comportant au moins une extrémité ouverte destinée à recevoir une feuille tubulaire ; un chapeau de fermeture en bout essentiellement imperméable aux fluides, fixé à et recouvrant l'enveloppe tubulaire allongée à l'extrémité ouverte, ce chapeau de fermeture comportant au moins une lumière de communication par fluide ; plusieurs membranes à fibres creuses qui sont généralement parallèles et s'étendent dans le sens longitudinal pour former au moins un faisceau dans l'enveloppe tubulaire allongée ; une feuille tubulaire dans laquelle



est enrobée, en une relation d'étanchéité aux fluides, au moins une extrémité de chacune des membranes à fibres creuses, de telle sorte que les conduits de ces membranes soient en communication par fluide via la
5 feuille tubulaire ; ainsi qu'au moins une lumière d'introduction de fluide et au moins une lumière d'évacuation de fluide communiquant via l'enveloppe tubulaire allongée. Cette enveloppe tubulaire allongée peut avoir, en section transversale, n'importe quelle configuration
10 appropriée pour retenir le faisceau de membranes à fibres creuses. Cette enveloppe tubulaire a avantageusement une section transversale circulaire et le faisceau de membranes à fibres creuses remplit pratiquement la section transversale de l'enveloppe tubulaire. Toutefois,
15 on peut adopter des sections transversales ayant d'autres configurations, par exemple, des sections transversales rectangulaires, ovales, de forme libre ou analogues.

L'appareil de perméation peut être du type à extrémité simple ou double. Un appareil de perméation
20 à extrémité simple comporte une feuille tubulaire à une seule extrémité, tandis qu'une ou les deux extrémités des membranes à fibres creuses sont enrobées dans cette feuille tubulaire. Lorsqu'une seule extrémité de chacune des membranes à fibres creuses est enrobée dans cette
25 feuille tubulaire, l'autre extrémité doit être pourvue d'un bouchon ou fermée d'une autre manière. Dans un appareil de perméation à extrémité double, une feuille tubulaire est prévue à chaque extrémité de l'enveloppe tubulaire, tandis que les membranes à fibres creuses
30 peuvent s'étendre d'une feuille tubulaire à l'autre, ou encore les appareils de perméation peuvent comporter au moins deux faisceaux distincts de membranes à fibres creuses, au moins un de ces faisceaux s'étendant dans une seule feuille tubulaire. Dans de nombreux cas, on
35 utilise un seul faisceau de membranes à fibres creuses dans un appareil de perméation et au moins une extrémité



des membranes à fibres creuses du faisceau est enrobée dans une feuille tubulaire. L'extrémité opposée des membranes à fibres creuses peut être recourbée, c'est-à-dire que le faisceau a généralement la forme d'un "U", tandis qu'il est enrobé dans la même feuille tubulaire; de même, l'extrémité opposée des membranes à fibres creuses peut être pourvue d'un bouchon ou enrobée dans une autre feuille tubulaire. Lorsque les membranes à fibres creuses du faisceau ont la forme d'un "U", les extrémités peuvent être segmentées de telle sorte que différentes zones de la feuille tubulaire contiennent chaque extrémité des membranes à fibres creuses. Chacune de ces zones formées sur une feuille tubulaire peut être maintenue dans une relation essentiellement imperméable aux fluides de telle sorte que la communication par fluide entre ces zones ne puisse avoir lieu que par le passage du fluide à travers les conduits des membranes à fibres creuses.

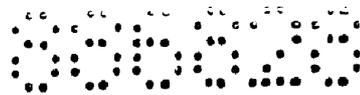
L'appareil de perméation peut fonctionner de n'importe quelle manière désirée ; par exemple, on peut introduire le mélange de charge fluide dans l'enveloppe et il entrera initialement en contact avec la face des membranes à fibres creuses qui est tournée vers cette enveloppe ; de même, ce mélange peut être introduit dans les conduits des membranes à fibres creuses. Le type d'écoulement du fluide sur la face des membranes à fibres creuses qui est tournée vers l'enveloppe, peut être principalement transversal à l'orientation longitudinale des membranes à fibres creuses ou il peut être principalement axial vis-à-vis de l'orientation de ces membranes.

En présence d'un écoulement axial sur la face des membranes à fibres creuses qui est tournée vers l'enveloppe, cet écoulement peut généralement s'effectuer dans le même sens ou à contre-courant par rapport à l'écoulement ayant lieu dans les conduits des membranes à fibres creuses.

Les feuilles tubulaires sont dans une relation d'étanchéité aux fluides vis-à-vis de l'enveloppe tubulaire. Cette relation d'étanchéité aux fluides est habituellement obtenue en installant un élément d'étanchéité entre la feuille tubulaire et au moins le chapeau de fermeture en bout ou l'enveloppe tubulaire. Par exemple, les éléments d'étanchéité peuvent être des joints toriques ou des joints plats que l'on installe entre la face de la feuille tubulaire et la surface intérieure de l'enveloppe tubulaire comme décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.422.008 au nom de McLain, 3.528.553 au nom de Caracciolo, 3.702.658 aux noms de McNamara et al. et 4.061.574 au nom de Clarke, tous ces brevets étant repris ici à titre de référence. En variante, les relations d'étanchéité aux fluides peuvent être assurées en installant un joint torique ou un autre joint plat entre la face en bout de la feuille tubulaire ou une saillie latérale de cette feuille et le chapeau de fermeture en bout comme décrit dans les demandes de brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 151.003 (Coleson et al.), déposée le 19 mai 1980 (faisant suite à la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 972.642 déposée le 22 décembre 1978 et à présent abandonnée) et 086.211 (Bollinger et al.), déposée le 18 octobre 1979, ces deux demandes de brevets étant reprises ici à titre de référence. Afin que chacune des membranes à fibres creuses soit enrobée dans la feuille tubulaire et afin de créer, dans cette dernière, des zones d'une épaisseur suffisante, par exemple, pour recevoir des joints toriques ou d'autres joints plats assurant l'étanchéité, les dimensions périphériques de la feuille tubulaire s'étendent habituellement à l'extérieur de la zone de cette feuille à travers laquelle passe le faisceau de membranes à fibres creuses. C'est ainsi que la feuille tubulaire comporte une zone ayant un grand nombre de membranes à fibres creuses, de même



qu'une zone relativement exempte de membranes à fibres creuses. Ces zones peuvent avoir, par exemple, des propriétés de durcissement différentes, notamment des températures exothermiques maximales différentes au cours de l'étape de solidification du durcissement et ce, en raison de la différence de densité des résines entre ces zones. Grâce aux résines liquides utilisées pour former les feuilles tubulaires de la présente invention, la zone relativement exempte de membranes à fibres creuses peut avoir des dimensions suffisantes pour assurer l'enrobage désiré de ces membranes et former des zones adéquates pour que la feuille tubulaire soit dans une relation d'étanchéité aux fluides. Il est de loin souhaitable que la dimension périphérique moyenne autour de la feuille tubulaire soit supérieure d'au moins environ 2%, notamment d'environ 5 à 50%, par exemple, d'environ 5 à 25% à la dimension périphérique moyenne de la zone de la feuille tubulaire à travers laquelle passe le faisceau de membranes à fibres creuses. Dans de nombreux cas, la différence entre ces périmètres est d'environ 1 à environ 15 ou 20 cm. La zone de la feuille tubulaire qui contient les membranes à fibres creuses, peut comporter ces dernières en une densité relativement élevée. Habituellement, la densité des membranes à fibres creuses est exprimée en termes de facteur de densité qui est le pourcentage d'une section transversale donnée occupée par des membranes à fibres creuses sur la base des dimensions de ces dernières en section transversale. Selon une caractéristique avantageuse, la présente invention permet de réaliser des feuilles tubulaires souhaitables comportant des faisceaux ayant des facteurs de densité élevés sur la base des dimensions périphériques du faisceau contenu dans la feuille tubulaire, par exemple, des facteurs de densité atteignant souvent au moins environ 40 ou 45%, par exemple, jusqu'à environ 65 ou 70% et le plus fréquemment d'environ 50 à 60%.



La feuille tubulaire a fréquemment une dimension moyenne en section transversale (par exemple, un diamètre avec des feuilles tubulaires ayant des configurations circulaires en section transversale) d'au moins environ 1 ou 2 cm. Bien que cette dimension moyenne en section transversale puisse atteindre jusqu'à 1 m ou plus, de nombreuses feuilles tubulaires ont, en section transversale, des dimensions moyennes d'au moins environ 0,02, de préférence, d'au moins environ 0,05 à 1 m.

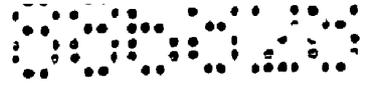
La longueur de la feuille tubulaire (déterminée dans une direction parallèle à l'orientation générale du faisceau de membranes à fibres creuses à travers la feuille tubulaire) est généralement suffisante pour assurer une résistance appropriée aux différences de pression totales auxquelles la feuille tubulaire peut être soumise dans les opérations de séparation envisagées. C'est ainsi que la longueur adoptée peut dépendre de la résistance physique de la résine. De même, la feuille tubulaire doit avoir une longueur suffisante pour assurer un contact ample entre les tubes et la résine afin d'obtenir essentiellement une relation d'étanchéité vis-à-vis des fluides. En conséquence, l'adhérence entre les tubes et la matière de la feuille tubulaire influencera également la longueur souhaitée des feuilles tubulaires. Très souvent, les feuilles tubulaires ont une longueur d'au moins environ 2 cm, par exemple, d'environ 2 à 100 cm, notamment, d'environ 2 à 30 ou 50 cm.

Le volume de la résine liquide utilisée pour former les feuilles tubulaires de la présente invention variera suivant les dimensions de la feuille tubulaire et la partie du volume de celle-ci qui est occupée par les membranes à fibres creuses. Très souvent, lorsqu'il faut plus d'environ 1.000 ou 1.500 g de résine liquide pour réaliser la feuille tubulaire, celle-ci est

obtenue en deux étapes ou plus afin de minimiser les risques d'atteindre une température exothermique maximale intolérable au cours de l'étape de solidification de la réaction de durcissement ; de même, il est davantage préféré d'utiliser des charges ou analogues pour réduire la quantité requise de résine polyglycidylrique et de composition de durcissement en vue de former la feuille tubulaire, de même que pour absorber la chaleur dégagée au cours des réactions de durcissement.

10 Les membranes à fibres creuses peuvent être fabriquées à partir de n'importe quelle matière naturelle ou synthétique appropriée pour la séparation des fluides ou pour supporter les matières assurant les séparations de fluides. La matière utilisée pour former les membranes à fibres creuses peut être choisie sur la base de la résistance à la chaleur, de la résistance aux produits chimiques et/ou de la résistance mécanique que l'on veut conférer à ces membranes, ainsi que sur la base d'autres facteurs déterminés par la séparation de fluides envisagée pour laquelle elle sera utilisée et également en fonction des conditions opératoires auxquelles elle sera soumise. La matière utilisée pour former les fibres creuses peut être une matière inorganique, une matière organique ou une matière inorganique et organique mixte. Parmi les matières inorganiques spécifiques, il y a les verres, les matières céramiques, les cermets, les métaux et analogues.

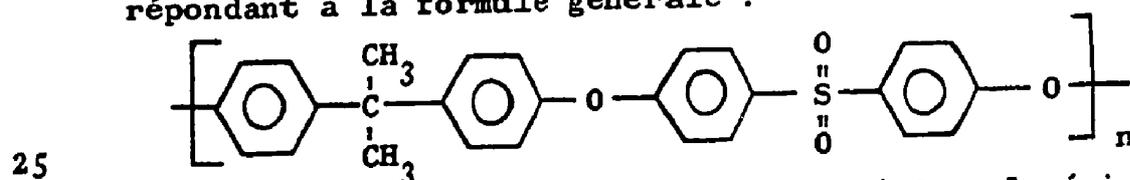
Les matières organiques sont habituellement des polymères. Parmi les polymères spécifiques que l'on peut utiliser pour les membranes à fibres creuses, il y a les polymères substitués et non substitués choisis parmi les polysulfones ; les poly(styrènes), y compris les copolymères contenant du styrène tels que les copolymères d'acrylonitrile/styrène, les copolymères de styrène/butadiène et les copolymères de styrène/halogénure de vinylbenzyle ; les polycarbonates ; les polymères cellulosiques tels que l'acéto-butyrate de cellulose,



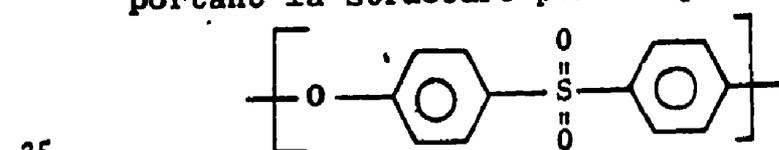
le propionate de cellulose, l'éthyl-cellulose, la méthyl-cellulose, la nitrocellulose, etc. ; les polyamides et les polyimides, notamment les arylpolyamides, les arylpolyimides et les copolymères de polyamides ;
5 les polyéthers; les polyacétals ; les oxydes de polyarylène tels que l'oxyde de polyphénylène et l'oxyde de polyxylylène ; les poly(esteramido-diisocyanates) ; les polyuréthanes ; les polyesters (y compris les polyarylates) tels que le téréphtalate de polyéthylène, les
10 méthacrylates de polyalkyle, les acrylates de polyalkyle, le téréphtalate de polyphénylène, etc. ; les polysulfures ; les polymères formés à partir de monomères comportant une insaturation α -oléfinique et différents de ceux mentionnés ci-dessus, par exemple, le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène-1, le poly(4-méthylpentène-1), les composés polyvinyliques, par exemple, le chlorure de polyvinyle, le fluorure de polyvinyle, le chlorure de polyvinylidène, le fluorure de polyvinylidène, l'alcool polyvinylique, les esters polyvinyliques tels que l'acétate de polyvinyle et le
20 propionate de polyvinyle, les polyvinyl-pyridines, les polyvinyl-pyrrolidones, les éthers polyvinyliques, les polyvinyl-cétones, les polyvinyl-aldéhydes tels que le polyvinyl-formal et le polyvinyl-butyril, les polyvinylamines, les phosphates de polyvinyle et les sulfates de polyvinyle; les composés polyallyliques ; le polybenzobenzimidazole ; les polyhydrazides ; les polyoxadiazoles ; les polytriazoles ; le polybenzimidazole ; les polycarbodiimides ; les polyphosphazines, etc.,
25 de même que les interpolymères, y compris les interpolymères en blocs contenant des motifs périodiques choisis parmi ceux mentionnés ci-dessus, par exemple, les terpolymères d'acrylonitrile/bromure de vinyle/sel de sodium d'éthers para-sulfophénylallyliques ; de même
30 que les polymères greffés et les mélanges contenant l'un
35 ou l'autre des polymères précités. Parmi les substi-

tuants spécifiques donnant des polymères substitués, il y a les atomes d'halogènes tels que le fluor, le chlore et le brome ; le groupe hydroxy ; les groupes alkyle inférieurs ; les groupes alcoxy inférieurs ; les groupes aryle monocycliques ; les groupes acyle inférieurs et analogues.

Parmi les polymères préférés pour les membranes à fibres creuses utilisées dans des milieux ambiants où l'on recherche une résistance physique et/ou une résistance aux produits chimiques, il y a les polymères de polysulfones. En particulier, les polysulfones comportant des fractions contenant des groupes hydrocarbyle aromatiques possèdent généralement une bonne stabilité thermique, elles résistent à l'attaque par les produits chimiques et elles présentent une excellente combinaison de la ténacité et de la souplesse. Des polysulfones utiles sont vendues sous des noms commerciaux tels que "P-1700" et "P-3500" par "Union Carbide", ces deux produits commerciaux étant des polysulfones dérivant du bisphénol-méthane (dérivant spécifiquement du bisphénol A) et ayant une chaîne linéaire répondant à la formule générale :



dans laquelle n, qui représente le degré de polymérisation, est compris entre environ 50 et 80. D'autres polysulfones utiles sont vendues sous le nom commercial "ASTREL 360 PLASTIC" par la "3M Company". Des poly(arylène-éther)sulfones sont souvent avantageuses. Sont également utiles, des poly(arylène-éther)sulfones comportant la structure périodique :



et vendues par "ICI, Ltd.", Grande-Bretagne. D'autres polysulfones utiles encore pourraient être préparées



par des modifications de polymères, par exemple, par réticulation, greffage, quaternisation et analogues.

Une autre classe de polymères pouvant être intéressants pour les membranes à fibres creuses englobe les copolymères de styrène et d'acrylonitrile ou les terpolymères contenant du styrène et de l'acrylonitrile. Fréquemment, le styrène représente jusqu'à environ 60 ou 70% molaires, par exemple, environ 10 à 50% molaires de la quantité totale des monomères contenus dans le polymère. Le monomère acrylonitrile représente avantageusement au moins environ 20% molaires, par exemple, environ 20 à 90% molaires et très souvent, environ 30 à 80% molaires du polymère. Parmi d'autres monomères que l'on peut utiliser avec le styrène et l'acrylonitrile pour obtenir, par exemple, des terpolymères, il y a des monomères oléfiniques tels que le butène, le butadiène, le chlorure de vinyle et analogues. Les copolymères ou les terpolymères de styrène et d'acrylonitrile ont très souvent un poids moléculaire moyen en poids d'au moins environ 25.000 ou 50.000, par exemple, d'environ 75.000 à 500.000 ou plus. Parmi d'autres classes encore de polymères pouvant être particulièrement intéressants, il y a les polymères et les copolymères dérivant de l'hexaméthylène-diamine, notamment, les copolymères formés avec des acides dicarboxyliques tels que l'acide téréphtalique, de même que des polymères et des copolymères d'oxyde de phénylène, y compris les oxydes de polyphénylène substitués tels que les oxydes de polyphénylène substitués par un groupe alkyle, par un groupe alkyle bromé et par un groupe aryle bromé, ainsi que les produits réactionnels entre des substituants bromés sur l'oxyde de polyphénylène et des bases azotées primaires et secondaires, etc.

Les dimensions des membranes à fibres creuses en section transversale peuvent être choisies dans une large gamme ; toutefois, les membranes à fibres creuses doivent avoir des parois d'une épaisseur suffisante pour



leur conférer une résistance physique adéquate et le conduit (passage) doit être suffisamment grand de façon à ne pas imposer une perte de charge exagérément élevée aux fluides passant à travers ce conduit ou afin

5 de ne pas obstruer ce dernier suite à la présence de solides dans les fluides qui y circulent. Fréquemment, le diamètre extérieur des membranes à fibres creuses est d'au moins environ 20 microns, par exemple, d'au moins environ 30 microns, tandis qu'un faisceau peut

10 renfermer des fibres ayant des diamètres extérieurs identiques ou différents. Très souvent, le diamètre extérieur des membranes à fibres creuses ne dépasse pas environ 800 ou 1.000 microns, car des fibres creuses ayant un plus grand diamètre peuvent donner des rapports

15 moins souhaitables en ce qui concerne la surface spécifique de ces fibres creuses par unité de volume de l'appareil de perméation. De préférence, le diamètre extérieur des membranes à fibres creuses se situe entre environ 50 et 800 microns et le plus avantageusement entre

20 environ 150 ou 300 à 600 ou 800 microns. En règle générale, l'épaisseur des parois des membranes à fibres creuses est d'au moins environ 5 microns et, dans certaines membranes à fibres creuses, l'épaisseur des parois peut atteindre environ 200 ou 300 microns, par

25 exemple, environ 50 à 200 microns. Dans le cas de membranes à fibres creuses réalisées à partir de matières ayant une moins forte résistance physique, il peut être nécessaire d'utiliser des fibres ayant de plus grands diamètres et des épaisseurs de paroi plus fortes afin

30 de conférer une résistance physique suffisante aux membranes à fibres creuses. Les parois des membranes à fibres creuses peuvent être essentiellement pleines ou comporter un volume important d'espaces vides. Lorsque des espaces vides sont souhaitables, la densité de la

35 membrane à fibres creuses peut être essentiellement la même sur toute l'épaisseur de sa paroi, c'est-à-dire que la membrane à fibres creuses est isotrope ; de même,

la membrane à fibres creuses peut être caractérisée en ce qu'elle comporte, dans l'épaisseur de sa paroi, au moins une zone relativement dense en relation d'obstruction d'écoulement, c'est-à-dire que la membrane à fibres creuses est anisotrope.

Les membranes à fibres creuses sont généralement disposées parallèlement sous forme d'un ou plusieurs faisceaux dans l'enveloppe. En règle générale, un appareil de perméation contient au moins environ 10.000 et, très souvent, des nombres beaucoup plus élevés, par exemple, jusqu'à 1 million ou plus de fibres creuses. Les fibres contenues dans le faisceau peuvent être, par exemple, relativement rectilignes ou elles peuvent être enroulées en spirale comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.422.008 au nom de McLain.

Les exemples suivants sont donnés afin d'illustrer davantage l'invention, mais ils ne limitent nullement cette dernière. Dans ces exemples, sauf indication contraire, toutes les parties et tous les pourcentages sont en poids pour les liquides et les solides, tandis qu'ils sont exprimés en volume pour les gaz.

EXEMPLE 1

On dispose, en un faisceau ayant une configuration généralement circulaire en section transversale, environ 1.500 à 1.600 membranes anisotropes à fibres creuses d'une longueur d'environ 37 cm avec une pellicule extérieure, d'un diamètre extérieur d'environ 450 microns, d'un diamètre intérieur d'environ 150 microns et fabriquée à partir d'une polysulfone ("P-3500" de "Union Carbide Corporation"). Sur une extrémité de ce faisceau, on place un tronçon de tuyau en matière plastique ayant un diamètre intérieur d'environ 2,5 cm et une longueur d'environ 25 cm afin de fixer les membranes à fibres creuses sous forme d'un faisceau ayant une configuration circulaire en section transversale. Sur l'autre extrémité du faisceau, on place un tuyau analo-



gue, mais ayant une longueur d'environ 2 à 3 cm. On ménage un espace libre d'environ 6 à 7 cm entre les tuyaux. Sur la zone des membranes à fibres creuses qui est située dans cet espace libre, on pulvérise une solution à 2% en poids de "Sylgard 184" (marque commerciale pour un poly(diméthylsiloxane) vendu par "Dow-Corning Corp.") dans de l'isopentane. Ensuite, on retire le plus petit morceau de tuyau et, avec une lame de rasoir effilée, on rogne l'extrémité du faisceau de telle sorte qu'elle soit perpendiculaire à l'orientation de ce dernier. Sur l'extrémité de chacune des membranes à fibres creuses, on applique un ciment imperméable ménager (ciment "DUCO" (marque commerciale) vendu par "E.I. duPont de Nemours & Co.") à l'extrémité exposée du faisceau afin de sceller les conduits des membranes à fibres creuses. Ensuite, on sèche le ciment.

On prépare un moule pour la coulée de la feuille tubulaire. Ce moule a une cavité d'un diamètre d'environ 5,6 cm et d'une profondeur d'environ 4,4 cm. Un conduit concentrique d'un diamètre d'environ 2,5 cm et d'une longueur de 2,5 cm s'étend à partir de cette cavité. Le fond de ce conduit concentrique comporte un bouchon en aluminium d'une épaisseur d'environ 0,75 cm. On entoure l'extérieur du moule au moyen d'un élément chauffant électrique. On prépare la cavité du moule et le conduit concentrique pour la coulée en y appliquant un revêtement d'une matière de démoulage à base de silicone. On introduit l'extrémité exposée du faisceau dans la cavité du moule de telle sorte que cette extrémité s'étende dans le conduit concentrique et entre en contact avec le bouchon en aluminium. On chauffe le moule à environ 35°C.

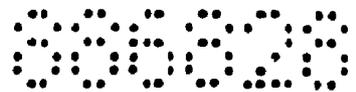
Une résine liquide contient environ 121,5 g d'un éther diglycidyle de bisphénol A ayant un "poids équivalent époxy" de 185 et une viscosité d'environ 8.500 centipoises à 25°C (marque commerciale "EPON 826" de "Shell Chemical Company") et 8,5 g de 2-éthyl-4-

méthylimidazole ayant une viscosité d'environ 6.000 centipoises à 25°C et une pureté d'environ 90 à 92% (vendu par "Fike Chemical Company"). On verse la résine liquide dans la cavité du moule et, au sommet de ce
5 dernier, on place une isolation autour du faisceau. La résine liquide durcit pendant une nuit (environ 16 heures ou plus), après quoi on porte progressivement la température du moule à environ 150°C en une durée d'environ 5 heures. On maintient cette température d'environ 150°C pendant environ 3 heures afin d'assurer la
10 réticulation souhaitée, après quoi on laisse refroidir le moule dans des conditions ambiantes (environ 25°C).

On retire la feuille tubulaire coulée du moule et, avec une scie à métaux, on coupe la saillie formée
15 pour la feuille tubulaire par le conduit concentrique prévu dans le moule et ensuite, on rogne cette saillie avec une raboteuse électrique, puis avec une lame de rasoir afin d'exposer les conduits des membranes à fibres creuses.

20 La feuille tubulaire possède une bonne résistance physique et une bonne résistance aux produits chimiques. La résine adhère aux membranes à fibres creuses.

Un procédé particulièrement utile en vue d'évaluer l'aptitude virtuelle d'une composition de durcissement à former une feuille tubulaire consiste à couler la résine en une masse correspondant à peu près à la quantité requise pour former la feuille tubulaire, puis observer les caractéristiques de durcissement de cette
25 masse de résine. Par exemple, si des températures relativement basses accélèrent la réaction en donnant lieu à une température exothermique maximale excessivement élevée, la résine peut être moins souhaitable. De même, si des températures élevées sont nécessaires pour amorcer la réaction de durcissement ou pour effectuer la
35 solidification, la résine peut être moins souhaitable.



Les agents durcissants à base d'imidazole suivant la présente invention donnent avantageusement des résines pouvant être durcies sans devoir recourir à des températures d'amorçage exagérément élevées ou à des températures exothermiques maximales trop excessives. Les
5 exemples ci-après illustrent l'aptitude de différentes compositions contenant une résine polyglycidylrique et un agent durcissant à base d'imidazole pour former des feuilles tubulaires.

10 EXEMPLES 2 A 18

On mélange différentes résines polyglycidylriques et différents agents durcissants à base d'imidazole, puis on les durcit pour déterminer leur aptitude à la formation de feuilles tubulaires. Sous un aspect,
15 ces exemples illustrent des températures auxquelles il se produira une accélération rapide des réactions de durcissement et, partant, l'aptitude de la résine liquide à être pratiquement durcie à des températures inférieures à celles donnant lieu à une accélération rapide de la
20 réaction de durcissement. C'est ainsi que, par exemple, une résine liquide peut être pratiquement durcie à une température inférieure, par exemple, à une température inférieure à environ 35°C ou 40°C lors de l'étape de solidification, cette résine étant ensuite soumise à un durcissement complémentaire dans une étape de réticulation
25 à une température plus élevée sans que l'on risque d'atteindre des températures exothermiques maximales trop élevées.

Les résultats obtenus sont repris dans le tableau I ci-après. Dans ce tableau I, on utilise les
30 abréviations suivantes :

826 : "EPON 826" = marque commerciale de la "Shell Chemical Company" pour une résine époxy de bisphénol A non modifiée ayant une viscosité
35 d'environ 65-95 poises à 25°C et un poids équivalent époxy d'environ 180 à 190.



- 828 : "EPON 828" = marque commerciale de "Shell Chemical Company" pour une résine époxy de bisphénol A non modifiée ayant une viscosité d'environ 100-160 poises à 25°C et un poids équivalent époxy d'environ 185 à 192.
- 5 XD7817 : Résine novolaque époxy vendue par "Dow Chemical Company" (résine époxy de bisphénol F).
- EMI : 2-éthyl-4-méthylimidazole.
- PDF : bis-(2-diméthylaminoéthoxy)méthane.
- 10 BDMAP : 1,3-(bis(diméthylamino)-2-propanol.
- TETA : triéthylène-tétramine.
- IMD : imidazole.
- 2EI : 2-éthylimidazole.
- 4PI : 4-phénylimidazole.
- 15 4NI : 4-nitroimidazole.
- 1AI : 1-acétylimidazole.
- ND : Agent durcissant d'imidazole non dissous.
- Programme de température : température du milieu ambiant et non nécessairement la température de la
- 20 résine.

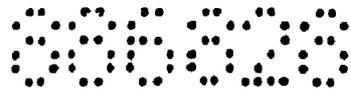


TABLEAU I

Exem- ple	Résine polygly- cidylique	Poids (g)	Agents durcis- sants et modifica- teurs	Poids (g)	Viscosité Brookfield minimale approxima- tive (poises)	Programme de tempé- rature		Températu- re exo- thermique maximale (°C)
						Tempéra- ture (°C)	Durée (heures)	
2	828	250	EMI	25	126 à 26°C	23 45	4,5 -	211
3	828	250	EMI	37,5	81 à 28°C	23 45 ~130	24 25 -	72 8° au-delà de la tempé- rature du four
4	XD7817	250	EMI	25	40 à 23°C	23 45	27 -	170
5	826	500	EMI	35	-	25 40	17 -	230
6	826	100	EMI	7	-	25 40	17 -	210
7	826	500	EMI	25	73 à 25°C	23 45	24 -	236
8	826	500	EMI BDMAP	20 5	79 à 25°C	23 70	21 -	152
9	826	500	EMI TEFA	20 5	48 à 30°C	23 48	24 -	208

h

TABIEAU I (suite)

Exem- ple	Résine polygly- cidylque	Poids (g)	Agents durcis- sants et modifica- teurs	Poids (g)	Poids (g)	Viscosité Brookfield minimale approxima- tive (poises)	Programme de tempé- rature		Température exothermique maximale (°C)
							Températu- re (°C)	Durée (heures)	
10	826	500	EMI PDF	10 15	49 à 25°C	25	-	172	
11	826	500	EMI PDF	20 5	68 à 25°C	25	-	138	
12	826	500	EMI PDF	20 5	-	25 40	17	170	
13	826	500	EMI PDF	20 5	-	25 40	96	85	
14	826	400	IMD	20	57 à 28°C	40	-	290	
15	826	400	2EI	20	ND	40 60	3	290	
16	826	400	4PI	20	ND	40 60 80	4 2	290 370	
17	826	200	4NI	10	ND	150	-	203	
18	826	200	1AI	10	-	40 60	14	203	

5

EXEMPLES 19 A 21

On répète pratiquement le procédé de l'exemple 1 pour former des feuilles tubulaires, avec cette exception que l'on emploie les résines polyglycidiques et les agents durcissants d'imidazole repris dans le tableau II ci-après ; dans tous ces exemples, la quantité d'agent durcissant est d'environ 7 parties en poids par 100 parties en poids de résine.

TABLEAU II

<u>Exemple</u>	<u>Résine polyglycidique</u>	<u>Agent durcissant</u>
19	"EPON 8132"* (marque commerciale)	2-éthyl-4-méthylimidazole
20	"EPON 826" (marque commerciale)	1,2-diméthylimidazole
21	"EPON 826" (marque commerciale)	1-acétylimidazole

* "EPON 8132" = mélange vendu par "Shell Chemical Company" et constitué de 80% en poids de l'éther diglycidique de bisphénol A ayant une viscosité d'environ 170-225 poises à 25°C, avec un poids équivalent époxy d'environ 190 à 198, ainsi que de 20% en poids d'un diluant réactif monofonctionnel ; viscosité : 5 à 7 poises à 25°C ; poids équivalent époxy : environ 195 à 215.

EXEMPLE 22

Dans un moule en aluminium dans lequel on a pulvérisé un agent de démoulage à base de silicone, on dépose un faisceau d'environ 66.000 membranes à fibres creuses comportant une pellicule extérieure, ayant un diamètre extérieur d'environ 560 microns et fabriquées à partir d'une polysulfone ("P-3500" vendue par "Union Carbide Corporation"). A l'extrémité du faisceau qui est placée dans le moule, on scelle les membranes à fibres creuses par fusion. Le moule comporte une chambre supérieure cylindrique légèrement conique ayant un diamètre maximum d'environ 24,5 cm à son sommet et une



profondeur de 10 cm, ainsi qu'une chambre inférieure concentrique ayant un diamètre de 20,3 cm et une profondeur de 7,6 cm. Au fond du moule, est pratiqué un trou d'écoulement concentrique ayant un diamètre d'environ 10 cm. On chauffe le moule électriquement. Le faisceau est orienté verticalement et son extrémité inférieure vient s'adapter dans la chambre inférieure du moule (facteur de densité d'environ 55%, calculé sur le diamètre de la chambre inférieure), tandis qu'il sort par le sommet du moule en décrivant un coude. On chauffe le moule à environ 35°C.

On prépare un mélange d'environ 5.400 g d'"EPON 826" (marque commerciale), de 600 g d'éther diglycidylique de néopentyl-glycol et de 3.900 g de poudre d'aluminium finement divisée (moins 325 mailles, tamis américain) vendue sous le nom de "poudre d'aluminium Reynolds n° 120" par "Reynolds Metal Company", puis on chauffe ce mélange à environ 35°C. On chauffe séparément, à environ 35°C, environ 240 g de "Versamid 140" (marque commerciale pour une résine réactive de polyamide ayant une viscosité d'environ 2 à 6 poises à 75°C et un indice d'amine d'environ 370 à 400, cette résine étant vendue par "General Mills, Inc.") et 210 g de 2-éthyl-4-méthylimidazole ("EMI-24", marque commerciale de "Fike Chemical Company"), puis on les mélange avec le mélange contenant les résines polyglycidyliques pour obtenir la résine liquide. L'opération de mélange nécessite une période d'environ 5 à 10 minutes, après quoi on verse la résine liquide dans le moule. Il convient de verser environ 3 ou 4 fois la résine liquide pour remplir la cavité du moule, étant donné que cette résine pénètre à l'intérieur du faisceau. On dépose environ 150 g de la résine liquide résiduelle dans un réfrigérateur. On lie un gros cordon autour du faisceau au-dessus du niveau de la résine liquide se trouvant dans le moule, de telle sorte que le diamètre du faisceau soit d'environ



20 à 22 cm. Ensuite, on fait glisser le cordon vers le bas le long du faisceau jusqu'à ce qu'il vienne se placer légèrement en dessous du niveau de la résine liquide.

On maintient le moule à une température de 35°C pendant une période de 18 à 20 heures, période au terme de laquelle la résine est solidifiée et a subi un léger retrait. On dépose la résine liquide réfrigérée au-dessus de la résine solidifiée afin d'achever la feuille tubulaire. Ensuite, on élève la température du moule à 45°C pendant 2 heures, puis à 55°C pendant 2 heures, à 65°C pendant 2 heures, à 75°C pendant 2 heures et enfin à 100°C pendant 2 heures. On laisse refroidir le moule à la température ambiante, puis on démoule la feuille tubulaire. La face de cette feuille tubulaire qui est tournée vers le faisceau, subit un effet de mèche modéré (par exemple, moins d'environ 5 cm), cet effet étant relativement uniforme en travers du faisceau.

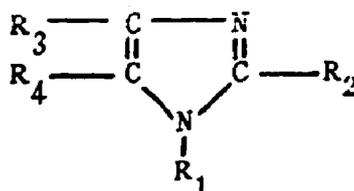
Au moyen d'une scie à main, on coupe la section transversale de la partie de la feuille tubulaire formée par la chambre inférieure à une distance d'environ 3 à 7 cm de la partie formée par la plus grande chambre du moule afin d'exposer les membranes à fibres creuses, c'est-à-dire afin de former la face de la feuille tubulaire. On égalise ensuite la face de la feuille tubulaire avec une raboteuse électrique et on la rogne avec une plane en lame de rasoir de telle sorte que les conduits des membranes à fibres creuses soient ouverts à l'écoulement des fluides.

EXEMPLE 23

On répète pratiquement le procédé de l'exemple 22, avec cette exception qu'au lieu de la poudre d'aluminium, on utilise une silice couplée à un époxy-silane et ayant une surface spécifique d'environ 2 m²/g.

REVENDEICATIONS

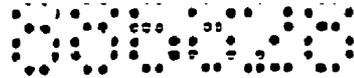
1. Feuille tubulaire dans laquelle sont enro-
bées plusieurs membranes à fibres creuses appropriées
pour la séparation des fluides, cette feuille tubulaire
5 étant conçue pour être installée dans une relation d'é-
tanchéité aux fluides à l'intérieur d'un appareil de
perméation, tandis qu'elle est constituée d'une résine
époxy durcie formée à partir d'une résine liquide com-
prenant une résine polyglycidylrique et un agent durcis-
10 sant à base d'imidazole ayant la structure suivante :



15 dans laquelle R_1 représente un atome d'hydrogène, un
groupe alkyle contenant 1 à environ 12 atomes de carbone,
un groupe acyle inférieur ou un groupe aralkyle ou aryle
monocyclique ou bicyclique contenant 6 à environ 15 ato-
mes de carbone, tandis que R_2 , R_3 et R_4 représentent
20 chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un
groupe hydroxy, un groupe nitro, un groupe alcoxy conte-
nant 1 à environ 6 atomes de carbone, un groupe alkyle
contenant 1 à environ 12 atomes de carbone, un groupe
acyle inférieur ou un groupe aralkyle ou aryle monocy-
25 clique ou bicyclique contenant 6 à environ 15 atomes de
carbone, cet agent durcissant à base d'imidazole étant
utilisé en une quantité comprise entre environ 2 et 40%
de la quantité requise pour achever la réaction, par
l'intermédiaire d'un atome d'azote cyclique, avec les
30 fractions époxy de la résine liquide et ce, sur une
base stoechiométrique.

2. Feuille tubulaire suivant la revendica-
tion 1, caractérisée en ce qu'au moins un des radicaux
 R_1 , R_2 , R_3 et R_4 est différent de l'hydrogène.

35 3. Feuille tubulaire suivant la revendica-
tion 2, caractérisée en ce que l'agent durcissant à base



d'imidazole est le 2-éthyl-4-méthylimidazole.

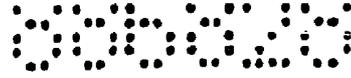
4. Feuille tubulaire suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'agent durcissant à base d'imidazole est utilisé en
5 une quantité d'environ 2 à 12 parties en poids par 100 parties en poids de la résine polyglycidylrique.

5. Feuille tubulaire suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la résine polyglycidylrique est constituée d'un produit réactionnel glycidylrique d'un composé formateur de groupes glycidyle et d'un
10 composé choisi parmi le bisphénol A, le résorcinol, le catéchol, l'hydroquinone, le phloroglucinol, la 4,4'-dihydroxybenzophénone, le 1,1-bis(4-hydroxyphényl)éthane, le bis(2-hydroxynaphtyl)méthane, le 2,2-bis(4-hydroxy-
15 phényl)butane, la 4,4'-dihydroxydiphényl-sulfone, l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, le butane-diol, le pentane-diol, l'isopentane-diol, l'acide linoléique dimère, le poly(oxypropylène)-glycol, le 2,4,4'-trihydroxybisphényle, le 2,2',4,4'-tétrahydroxybisphényle,
20 le bis-résorcinol F, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone, la bisphénol-hexafluoracétone, l'aniline, le para-aminophénol, l'acide isocyanurique, l'hydantofne, le 1,1',2,2'-tétra(p-hydroxyphényl)éthane, la novolaque de phénol/formaldéhyde, la novolaque d'o-crésol/formaldéhyde ou un mélange de ces composés.
25

6. Feuille tubulaire suivant la revendication 5, caractérisée en ce que la résine polyglycidylrique est constituée d'un produit réactionnel glycidylrique d'un composé formateur de groupes glycidyle et de bisphénol
30 A ou d'une novolaque de phénol/formaldéhyde.

7. Feuille tubulaire suivant la revendication 6, caractérisée en ce que la résine polyglycidylrique est constituée d'un mélange d'éthers diglycidylriques de bisphénol A.

8. Feuille tubulaire suivant l'une quelconque des revendications 1, 5 et 7, caractérisée en ce que la résine polyglycidylrique a un poids équivalent époxy



d'environ 150 à 200 g.

5 9. Feuille tubulaire suivant l'une quelconque des revendications 1, 3 et 7, caractérisée en ce que la résine liquide contient un autre agent durcissant.

10 10. Feuille tubulaire suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la résine liquide contient un amino-acétal.

10 11. Feuille tubulaire suivant la revendication 10, caractérisée en ce que l' amino-acétal est le bis(2-diméthylaminoéthoxy)méthane.

15 12. Feuille tubulaire suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les membranes à fibres creuses sont disposées en un faisceau, tandis que le facteur de densité de ce faisceau dans la feuille tubulaire (sur la base des dimensions périphériques de ce faisceau) est d'au moins environ 45%.

20 13. Feuille tubulaire suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte une zone relativement exempte de membranes à fibres creuses et une zone comportant ces membranes.

25 14. Feuille tubulaire suivant la revendication 12, caractérisée en ce que la dimension périphérique moyenne autour de la feuille tubulaire est supérieure d'environ 5 à 50% à la dimension périphérique moyenne de la zone de la feuille tubulaire à travers laquelle passe le faisceau de membranes à fibres creuses.

30 15. Feuille tubulaire suivant l'une quelconque des revendications 1, 3 et 7, caractérisée en ce qu'elle a une dimension moyenne d'environ 0,05 à 1 m en section transversale, ainsi qu'une longueur d'environ 2 à 50 cm.

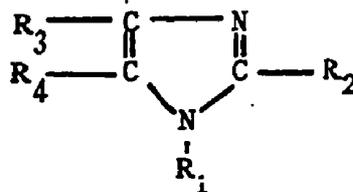
35 16. Feuille tubulaire suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les membranes à fibres creuses ont un diamètre compris entre environ 150 et 800 microns.

5

17. Feuille tubulaire suivant l'une quelconque des revendications 1 et 16, caractérisée en ce que les membranes à fibres creuses sont constituées d'une polysulfone, d'un polyamide, d'un oxyde de polyphénylène ou d'un copolymère d'acrylonitrile et de styrène.

18. Procédé en vue de former une feuille tubulaire dans laquelle sont enrobées plusieurs membranes à fibres creuses appropriées pour la séparation des fluides, ce procédé consistant à introduire, dans un moule, plusieurs membranes à fibres creuses et une résine liquide, puis durcir cette dernière, caractérisé en ce que la résine liquide est constituée d'une résine polyglycidylrique et d'un agent durcissant à base d'imidazole ayant la structure :

15



dans laquelle R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle contenant 1 à environ 12 atomes de carbone, un groupe acyle inférieur ou un groupe aralkyle ou aryle monocyclique ou bicyclique contenant 6 à environ 15 atomes de carbone, tandis que R₂, R₃ et R₄ représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe nitro, un groupe alcoxy contenant 1 à environ 6 atomes de carbone, un groupe alkyle contenant 1 à environ 12 atomes de carbone, un groupe acyle inférieur ou un groupe aralkyle ou aryle monocyclique ou bicyclique contenant 6 à environ 15 atomes de carbone, cet agent durcissant à base d'imidazole étant utilisé en une quantité comprise entre environ 2 et 40% de la quantité requise pour achever la réaction, par l'intermédiaire d'un atome d'azote cyclique, avec les fractions époxy de la résine liquide et ce, sur une base stoechiométrique.

19. Procédé suivant la revendication 18, caractérisé en ce que, lorsqu'on l'introduit dans le moule,



la résine liquide a une viscosité inférieure à 15.000 centipoises à 25°C.

5 20. Procédé suivant la revendication 18, caractérisé en ce qu'on introduit la résine liquide dans le moule à une température inférieure à environ 45°C.

21. Procédé suivant la revendication 18, caractérisé en ce que, vers la fin de la réaction de durcissement, on élève la température de la résine afin d'assurer une réticulation supplémentaire.

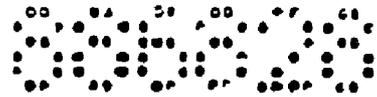
10 22. Procédé suivant la revendication 21, caractérisé en ce que la température adoptée pour la réticulation finale se situe entre environ 40 et 100°C.

15 23. Procédé suivant la revendication 18, caractérisé en ce qu'au moins un des radicaux R_1 , R_2 , R_3 et R_4 est différent de l'hydrogène.

24. Procédé suivant la revendication 19, caractérisé en ce que l'agent durcissant à base d'imidazole est le 2-éthyl-4-méthylimidazole.

20 25. Procédé suivant la revendication 20, caractérisé en ce que l'agent durcissant à base d'imidazole est utilisé en une quantité d'environ 2 à 12 parties en poids par 100 parties en poids de la résine polyglycidylrique.

25 26. Procédé suivant la revendication 18, caractérisé en ce que la résine polyglycidylrique est constituée d'un produit réactionnel glycidylrique d'un composé formateur de groupes glycidyle et d'un composé choisi parmi le bisphénol A, le résorcinol, le catéchol, l'hydroquinone, le phloroglucinol, la 4,4'-dihydroxybenzophénone, le 1,1-bis(4-hydroxyphényl)éthane, le 30 bis(2-hydroxynaphtyl)méthane, le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)butane, la 4,4'-dihydroxydiphényl-sulfone, l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, le butane-diol, le pentane-diol, l'isopentane-diol, l'acide linoléique 35 dimère, le poly(oxypropylène)glycol, le 2,4,4'-trihydroxybisphényle, le 2,2',4,4'-tétrahydroxybisphényle,



5 le bis-résorcinol F, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzo-
phénone, la bisphénol-hexafluoracétone, l'aniline, le
para-aminophénol, l'acide isocyanurique, l'hydantofine,
le 1,1',2,2'-tétra(p-hydroxyphényl)éthane, la novolaque
de phénol/formaldéhyde, la novolaque d'o-crésol/formal-
déhyde ou un mélange de ces composés.

10 27. Procédé suivant la revendication 26, ca-
ractérisé en ce que la résine polyglycidylrique est cons-
tituée d'un produit réactionnel d'un composé formateur
de groupes glycidyle et de bisphénol A ou d'une novola-
que de phénol/formaldéhyde.

15 28. Procédé suivant la revendication 27, ca-
ractérisé en ce que la résine polyglycidylrique est cons-
tituée d'un mélange d'éthers diglycidylriques de bisphénol
A.

29. Procédé suivant la revendication 18, ca-
ractérisé en ce que la résine polyglycidylrique a un
poids équivalent époxy compris entre environ 150 et 200 g.

20 30. Procédé suivant la revendication 18, ca-
ractérisé en ce que la résine liquide contient un autre
agent durcissant.

25 31. Procédé suivant la revendication 18, ca-
ractérisé en ce que la résine liquide contient un amino-
acétal.

32. Procédé suivant la revendication 18, ca-
ractérisé en ce que l'amino-acétal est le bis(2-diméthyl-
aminoéthoxy)méthane.

Bruxelles, le 23 décembre 1980.
P. Pon. Société dite
MONSANTO COMPANY.