



NUMERO DE PUBLICATION : 1003333A4

NUMERO DE DEPOT : 8800189

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C04B C01B

Date de délivrance : 03 Mars 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 17 Février 1988 à 14h25
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ARMSTRONG WORLD INDUSTRIES INC.
Liberty & Charlotte Streets, LANCASTER PA.(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : DE PALMENAER Roger, BUREAU VANDER HAEGHEN, Rue
Colonel Bourg 108A,- B 1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : MATERIAU DE STRUCTURE A BASE DE SILICATE, RESISTANT A L'EAU, ET SON PROCEDE DE FABRICATION.

INVENTEUR(S) : Bohrn Walter John, Ridgeview Avenue 1924, Lancaster PA. (US); Brubaker Richard Allen, P.O. Box 126, Holtwood, PA. (US); Garman Shelly Niznik, Hillcrest Avenue 1527, Lancaster, PA. (US); Hosfeld Lewis Kohler, Dale Avenue 394, Mountville, PA. (US); Ko Kenneth Koon-Ying, White Clay Lane 7, West Grove, PA. (US); Tymon Thomas Michael, Silver Spring Road 924, Lancaster, PA. (US);

Priorité(s) 17.02.87 US USA 015756

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 03 Mars 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS
Direct.

MATERIAU DE STRUCTURE A BASE DE SILICATE, RESISTANT
A L'EAU, ET SON PROCEDE DE FABRICATION

La présente invention porte sur un matériau de structure à base de silicate, résistant à l'eau, ainsi que son procédé de fabrication.

On sait que des papiers et/ou feuilles sans amiante
5 peuvent être fabriqués à partir de matières minérales,
gonflables dans l'eau, et, en particulier, de gels de
silicates gonflés. Par exemple, le brevet des Etats-
Unis d'Amérique n° 4 239 519 se rapporte à la prépara-
tion de silicates en feuilles, gonflant dans l'eau,
10 gélifiable, contenant des cristaux, minéraux, d'origi-
ne synthétique, ainsi que de certains articles, tels
que papiers, fibres, films, plaques et stratifiés,
fabriqués à partir de ces silicates. Ces papiers et/ou
feuilles sans amiante présentent une bonne stabilité
15 aux températures élevées et une bonne résistance aux
attaques chimiques. De plus, étant donné qu'on n'uti-
lise pas de fibres d'amiante pour les fabriquer, ces
articles ne présenteront pas les dangers pour la santé
qui sont associés aux articles contenant de l'amiante.

20 Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 239 519
enseigne le procédé de fabrication des silicates
gélifiables précurseurs qui sont utilisés pour
fabriquer lesdits papiers ou articles en feuilles,
comme mettant en jeu trois étapes fondamentales :

25 (a) on forme un corps totalement cristallin ou à pré-
dominance cristalline, lequel contient des cris-
taux essentiellement constitués par un mica de
lithium et/ou de sodium, gonflant dans l'eau,
choisi parmi la fluorohectorite, l'hydroxyl hecto-
rite, la fluorophlogopite de bore, l'hydroxyl
30 phlogopite de bore, et des solutions solides entre
ces espèces et d'autres espèces structurellement

compatibles, choisies parmi le talc, le fluorotalc, la polyolithionite, la fluoropolyolithionite, la phlogopite et la fluorophlogopite;

5 (b) on met ce corps en contact avec un liquide polaire, normalement de l'eau, pour provoquer le gonflement et la désintégration du corps, s'accompagnant de la formation d'un gel; et

10 (c) on ajuste le rapport solide : liquide du gel à une valeur désirée, dépendant de l'application envisagée.

Les vitrocéramiques sont les corps cristallins de départ que l'on préfère. Ces produits sont ensuite mis en contact avec une source de cations encombrants, c'est-à-dire présentant un rayon ionique supérieur à
15 celui du cation lithium, pour provoquer la macro flocculation du gel et amener une réaction d'échange d'ions à se produire entre les cations encombrants et les ions Li^+ et/ou Na^+ provenant de la couche intermédiaire des cristaux.

20 En variante, les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 325 340 et n° 3 454 917 enseignent la préparation de dispersions aqueuses de cristaux floconneux de vermiculite qui ont été amenés à gonfler en raison de l'introduction, au sein de ceux-ci, d'ions intersti-
25 tiels, tels que :

- (1) des cations alkylammonium ayant entre 3 et 6 atomes de carbone inclus dans chaque groupe carboné, tels que les cations méthylbutylammonium, n-butylammonium, propylammonium et iso-amylammonium;
- 30 (2) la forme cationique d'acides aminés tels que la lysine et l'ornithine; et/ou
- (3) le lithium.

Alors que les articles, tels que papiers, feuilles et films, préparés par l'intermédiaire des procédés de
35 la technique antérieure énoncés ci-dessus, offrent une

excellente résistance à la chaleur et sont utiles dans une large diversité d'applications, il a été découvert que de tels articles n'offrent généralement pas de bonnes caractéristiques de scellement, empêchant ainsi qu'ils soient utilisés en tant que matériaux d'étanchéité. Les articles de la technique antérieure offrent également une certaine dose de sensibilité à l'eau, qui est généralement offerte par les articles présentant une perte importante de résistance et une diminution générale des propriétés mécaniques et électriques lorsqu'ils sont exposés à des environnements à humidité élevée ou lorsqu'ils sont plongés dans l'eau ou d'autres liquides polaires. Cette sensibilité à l'eau limite de façon correspondante l'utilité de ces articles dans certaines applications, comme, par exemple, les joints de tête, les isolants électriques, les revêtements de protection vis-à-vis de l'environnement, et les matériaux de constructions lavables et stables dans les conditions environnantes.

Conformément à un mode de réalisation de l'invention décrite ici, on conduit un procédé suivant lequel une dispersion aqueuse d'une matière minérale formée d'un silicate en feuilles 2:1 est floculée à l'aide de cations spécifiquement décrits. De façon surprenante, certains cations dérivés de diamines, de triamines et de tétramines floculeront le silicate en feuilles 2:1, au lieu de maintenir, de permettre ou de provoquer la dispersion du silicate. De façon avantageuse, dans le procédé conforme à la présente invention, des cations dérivés de diamines, de triamines et de tétramines peuvent être utilisés pour conduire une réaction d'échange d'ions avec une dispersion aqueuse d'une matière formée d'un silicate en feuilles 2:1, présentant une charge moyenne par motif structural, ou densité de charge (G. Lagaly, A. Weiss, "Determination of the

Layer Charge in Mica-Type Layer Silicates", International Clay Conference, 1969, pages 61-80), allant d'environ -0,4 à environ -1,0. Cette réaction d'échange d'ions produira un silicate floclé. La matière
5 formée du silicate en feuilles 2:1 floclé présente une consistance molle, semi-solide, même dans de grandes quantités d'eau. Il doit être souligné que c'est la fonctionnalité amine qui présente l'aptitude à flocler ces silicates. L'inclusion d'autres frac-
10 tions qui sont acides, telles que la lysine et l'ornithine, interféreront avec la floclation. Par conséquent, de tels groupes doivent être évités.

Un procédé de préparation d'une matière minérale floclée qui peut être utilisé pour former un article
15 tenant aux températures élevées, sans amiante et qui offre une résistance à l'eau, comprend les étapes suivantes :

(1) mettre en contact un silicate en feuilles 2:1 gonflé, présentant une charge moyenne par motif
20 structural qui va d'environ -0,4 à environ -1 et qui contient des ions interstitiels échangeables avec au moins une espèce d'un cation d'échange dérivé de composés consistant essentiellement en composés diammonium; ce par quoi,

25 (2) on conduit une réaction d'échange d'ions entre au moins quelques-uns des ions interstitiels échangeables, et au moins quelques-uns des cations d'échange;

à la condition toutefois qu'on ait fait gonfler le
30 silicate en feuilles 2:1 en mettant en contact le silicate en feuilles 2:1 avec un liquide polaire, pendant une période de temps suffisante pour provoquer le gonflement des couches et la formation d'un gel.

Il est important de se rendre compte que le silicate
35 en floc produit par le procédé conforme à la pré-

sente invention est très distinct de la dispersion de silicate, même lorsqu'il est comparé aux dispersions à teneur élevée en matières solides qui sont des gels semi-solides. La matière formée du silicate en
5 feuilles flocculé, qui est obtenue par le procédé conforme à la présente invention, ne se redispersera pas facilement dans l'eau, comme le feraient les gels de silicate en feuilles contenant d'autres cations interstitiels, tels que l'ornithine ou le n-butylammonium, le n-propylammonium, et le lithium.
10

Etant donné que le floc de silicate conforme à la présente invention reste aggloméré, ne se redispersant pas facilement, le produit de la présente réaction d'échange d'ions peut être lavé, de préférence avec de
15 l'eau. Ceci est une caractéristique significative, étant donné que des combinaisons analogues de silicate ayant subi un échange de cations interstitiels, donnent des produits formés de silicates qui ne conservent pas leur état aggloméré, et, à la place, s'éliminent par lavage ou sont redispersés dans l'eau.
20

Une caractéristique significative de la combinaison silicates-cations interstitiels de la présente invention est donc sa résistance supérieure à l'eau. En plus de cela, le floc obtenu par le présent procédé
25 est plus facilement recueilli et manipulé que ceux obtenus dans la technique antérieure.

Des articles résistant à l'eau, sans amiante, résistant au feu, et tenant aux températures élevées, tels que feuilles, papiers, plaques, films, fibres et
30 articles stratifiés, peuvent être réalisés à l'aide de la matière constituée de silicate, conforme à la présente invention, qui est préparée par utilisation d'un cation d'échange dérivé de composés diamines. De façon surprenante, on a trouvé que de tels articles présentent, en règle générale, des propriétés mécaniques
35

supérieures, comme on pourra le remarquer à l'examen des données de résistance à la traction et de résistance à la perforation, qui figurent dans la partie expérimentale.

5 Par conséquent, les diamines sont des flocculants supérieurs des silicates, permettant d'obtenir des floccs plus durs et davantage résistants à l'eau que d'autres flocculants. De façon même encore plus remarquable, il a été découvert que certains groupes de
10 diamines peuvent être utilisés pour optimiser les propriétés électriques, et d'autres, pour optimiser la flexibilité mécanique (on se reportera aux essais d'allongement).

15 En ce qui concerne la résistance à la chaleur, les articles qui sont fabriqués conformément à la présente invention sont totalement stables aux températures d'approximativement 350-400°C et ils conservent leur stabilité structurale jusqu'à approximativement 800°C.

D'autres modes de réalisation comprennent :

- 20 (1) la matière constituée par le gel de silicate en feuilles 2:1 flocculé, présentant une charge moyenne par motif structural allant d'environ -0,4 à environ -1,0, ayant subi un échange de cations interstitiels par des ions provenant de composés
25 dérivés de composés diammonium;
- (2) le silicate flocculé de (1) comprenant un oligomère organique (ajouté avant ou après la flocculation, de préférence, époxy;
- (3) un procédé pour obtenir le silicate flocculé, ayant
30 subi l'échange par des cations diammonium, et la composition époxy de (2); et
- (4) les compositions à la fois de (1) et (2) comprenant des matières fibreuses ou des matières en pulpe fibreuse; de préférence le polybenzimidazole.
35

Les matières constituées de silicates floculés époxy peuvent également être préparées avec des cations dérivés de guanidinium, qui sont également décrits ici.

5 Les composés indiqués ci-dessus peuvent également être désignés comme des "multiamines".

D'autres modes de réalisation comprennent des articles et des films fabriqués à partir du gel minéral en floc décrit ci-dessus.

10 Les articles et les dispersions minérales en floc de la présente invention sont, conformément à un mode de réalisation de l'invention, préparés par utilisation, comme matière de départ, d'un silicate feuilleté (en feuilles 2:1), dispersable, qui présente une charge moyenne par motif structural allant d'environ
15 -0,4 à environ -1, et qui contient des cations interstitiels échangeables, qui favorisent le gonflement. Les cations d'échange spécifiques de la matière de départ dépendront du silicate qui est utilisé. Par exemple, si un silicate gélifiable, d'origine synthétique,
20 qui est fabriqué, par exemple, conformément aux modes opératoires du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 239 519, est utilisé comme matière de départ, les cations d'échange seront généralement des ions Li^+ et/ou Na^+ . Si une dispersion de vermiculite naturelle,
25 telle que celle réalisée conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 325 340, est utilisée, les cations d'échange comprendront généralement des cations alkyl-ammonium ou d'autres cations mentionnés dans ce document. Le silicate, qu'il soit d'origine
30 synthétique ou naturelle, aura, le plus souvent, des morphologies qui sont représentées par de minces flocons, qui sont généralement des disques, des bandes et/ou des rubans. Bien qu'on n'ait pas l'intention ou qu'il n'y ait pas de besoin pratique d'être limité à
35 des dimensions spécifiques pour les flocons, ceux-ci

auront, de façon typique, des dimensions qui vont d'environ 50 nm à 10 000 nm (500 A à 100 000 A) et, de préférence, de 500 nm à 10 000 nm (5000 A à 100 000 A) pour la longueur, 50 nm à 10 000 nm (500 A à 100 000 A) pour la largeur, et moins de 10 nm (100 A) pour l'épaisseur.

Les silicates qui peuvent être utilisés pour préparer la composition et les articles selon la présente invention comprennent à la fois des micas et des vermiculites. Les silicates, qui peuvent être utilisés dans le procédé de la présente invention peuvent tous être désignés comme étant des silicates en feuilles 2:1, et ils peuvent être trouvés définis et décrits dans l'article : Crystal Structures of Clay Materials and Their X-Ray Identification (Structures Cristallines de Matériaux Argileux et Leur Identification aux Rayons X), de G.W. Brindley et G. Brown, publié par "Mineralogical Society", 1980, en particulier pages 2-10. Le terme "mica" est utilisé ici pour désigner des silicates en feuilles ayant une densité de charge approximativement égale à -1, alors que les vermiculites ont une densité de charge se situant approximativement dans la plage de -0,6 à -0,9. Des exemples de silicates en feuilles spécifiques, qui peuvent être utilisés dans la présente invention, sont : la vermiculite, la muscovite, la phlogopite, la biotite, la fluorophlogopite, la lépidolithe et la lépidomélane. Un mica préféré peut être choisi parmi la fluorohectorite, l'hydroxyl hectorite, la fluorophlogopite de bore, l'hydroxyl phlogopite de bore, et des solutions solides entre ces espèces, et entre ces espèces et d'autres espèces structurellement compatibles, choisies dans le groupe constitué par le talc, le fluorotalc, la polyolithionite, la fluoropolyolithionite, la phlogopite et la fluorophlogopite.

Le terme "vermiculite" est utilisé ici pour désigner le groupe de l'espèce minérale formant une roche, caractérisé par une structure de réseau en couches, dans laquelle les unités des couches de silicate présentent une épaisseur d'approximativement 1,0 nm (10 A), les principaux éléments présents dans les couches étant le magnésium, le fer, l'aluminium, le silicium et l'oxygène, les couches étant séparées par une ou deux feuilles de molécules d'eau associées à des cations, tels que, par exemple, magnésium, calcium, sodium et hydrogène, et les couches présentant une étendue latérale importante par rapport à l'épaisseur de la couche unitaire de base de 1,0 nm. Le terme "vermiculite", tel qu'il est utilisé ici, comprend, par conséquent, des matières minérales constituées entièrement ou principalement par de la vermiculite, ou des matières minérales du type à couches mixtes, contenant des couches de vermiculite en tant que constituant important, telles que des hydrobiotites (un mélange minéral de mica et de vermiculite) et des chlorites-vermiculites.

L'expression "charge par motif structural", telle qu'elle est utilisée dans le présent mémoire descriptif, désigne une densité moyenne de charge, comme spécifié par G. Lagaly et A. Weiss, "Determination of Layer Charge in Mica -Type Layer Silicates" (Détermination de la Charge de Couche dans des Silicates en Feuilles du type Mica), "Proceedings of International Clay Conference", 61-80 (1969) et G. Lagaly "Characterization of Clays by Organic Compounds" (Caractérisation des Argiles par des Composés Organiques), "Clay Minerals", 16, 1-21 (1981).

Une expression utilisée ici qui désigne les matières de départ à structure de silicate est l'expression "silicate en feuilles gonflé". Une telle matière à

structure de silicate désigne des silicates en
feuilles 2:1 qui ont été soumis à des réactions
d'échange d'ions, de façon qu'ils gonfleront et se
dispenseront d'une manière générale dans des solutions
5 aqueuses. Par conséquent, cette expression désigne des
dispersions de silicate (ou gels de silicate) formées
par l'élimination de l'eau de ces dispersions de sili-
cate, et des matières constituées par des silicates
séchés, qui peuvent être mises en contact avec l'eau
10 pour former un gel ou une dispersion de silicate.

L'expression "dispersion de silicate", telle
qu'elle est utilisée ici, désigne la suspension de si-
licate en feuilles 2:1 dans une solution polaire (ha-
bituellement de l'eau). Le terme "dispersion" s'appli-
15 que en outre à la fois aux dispersions à faible teneur
en matières solides (environ 1 à environ 5 % de matiè-
res solides) qui s'écoulent et qui présentent les
propriétés d'un liquide, et à des dispersions à teneur
élevée en matières solides qui sont habituellement
20 considérées comme étant des gels.

Lorsque la dispersion de silicate est floclée, le
silicate s'agglomère pour former le floc qui, de façon
typique, se sépare en tombant goutte à goutte de la
solution, si la dispersion présente une faible teneur
25 en matières solides. La flocculation d'une dispersion à
faible teneur en matières solides provoque ainsi une
déstabilisation bien plus facilement remarquable de la
dispersion. Lorsqu'une dispersion à teneur élevée en
matières solides, ou un gel, est floclée par la mise
30 en contact du gel avec le flocculant, la déstabilisa-
tion et la formation du floc se produisent encore,
bien que le changement puisse ne pas être remarquable
visuellement en l'absence d'un examen de précision.
Lorsque des flocculants préférés sont choisis, il a été
35 découvert que le floc formé peut être extrêmement

caractéristique dans ses propriétés physiques et électriques même lorsqu'il est comparé à un gel de silicate. Par exemple, de façon remarquable, les cations diammonium rendent un floc de silicate manipulable et lavable, alors que la dispersion à teneur élevée en matières solides (gel) aurait été éliminée par lavage.

5 Il doit être souligné que le silicate en feuilles 2:1 de départ doit être un silicate en feuilles gonflé. Lorsque l'on utilise un mica naturel, il est particulièrement important de préparer le silicate de façon que l'ion interstitiel soit échangeable avec les cations de la présente invention. Ainsi, l'épuisement en potassium doit habituellement être effectué avant la préparation du silicate en feuilles gonflé ou de la dispersion de silicate qui est la matière de départ de la présente invention. Cet épuisement en potassium peut être effectué à l'aide de techniques d'échange d'ions.

10 Le silicate de départ peut être préparé conformément aux modes opératoires mentionnés ci-dessus des brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 4 239 519; 3 325 340 ou 3 434 917, ou à d'autres procédés de préparation de matières en feuilles dissociées (dispersions et gels de silicate) ayant des densités de charge se situant dans les plages désirées. Ces dispersions aqueuses de silicate ont également été désignées comme étant des suspensions de silicate. Une matière de départ préférée est une dispersion de silicate (un silicate en feuilles gonflé) présentant des cations interstitiels choisis parmi : le lithium, le sodium, le n-butylammonium, le diéthylammonium, le n-propylammonium.

15 Il convient de noter qu'alors que la plupart des dispersions de silicate sont préparées à l'aide d'eau, il a été découvert que des solvants polaires peuvent

être utilisés pour la dispersion. Ainsi, la dispersion peut également être préparée à l'aide d'un solvant polaire choisi ou d'un mélange de tels solvants. La solution polaire peut également comprendre une certaine quantité d'hydrocarbure non polaire (moins de 10 % en poids). Les procédés et produits de la présente invention peuvent ainsi utiliser des solutions polaires pour préparer les dispersions et les floccs. Le flocculant cationique, qui est utilisé pour l'échange d'ions, préparant ainsi le floc, peut, de façon souhaitable, être placé dans un solvant polaire en vue de l'échange.

La solution polaire utilisée dans le procédé de la présente invention peut être choisie parmi les cétones, les glycols, les alcools et l'eau. Les alcools et les cétones ont, de préférence, de 1 à 6 atomes de carbone. De préférence, le solvant est un mélange de solvants protiques polaires, choisis, de préférence, parmi l'eau, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol et le glycol. Une combinaison préférée est constituée par le méthanol et l'eau. De façon acceptable, le mélange des solvants qui consistent en produits polaires peut comporter un minimum de 40 % en poids d'eau; et, de préférence, on choisit un minimum de 75 % en poids d'eau. Ces mélanges de solvants consistant en produits polaires sont particulièrement utiles pour solvater les flocculants cationiques à fonctionnalité amino décrit présentement. Cependant, le système liquide que l'on préfère le plus, à la fois pour la dispersion de silicate et l'échange avec les flocculants cationiques, est un système sensiblement aqueux.

Le silicate dispersé est ensuite mis en contact avec une source d'au moins une espèce des cations présentement décrits, pour effectuer ainsi une réaction

d'échange d'ions devant se produire entre les présents cations et les ions interstitiels. Cette réaction d'échange d'ions peut être effectuée entre les cations et la matière à structure de silicate, pour former ainsi un floc qui est ensuite utilisé pour former les articles de la présente invention. Dans un autre mode de réalisation de cette invention, le silicate de départ peut être directement transformé en un produit, tel qu'une fibre (par exemple, une fibre de fluorohectorite de lithium), un film, par utilisation des modes opératoires du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 239 519, un article moulé à partir du gel de silicate en feuilles gonflé (dispersion à teneur élevée en solides). Après cela, une réaction d'échange de cations, utilisant les cations de la présente invention, peut être effectuée sur le produit, par exemple, par immersion du produit dans une solution de cations dérivés de multiamines. La réaction d'échange d'ions peut également être effectuée in situ, alors que l'on prépare la dispersion à flocculer.

Dans un autre mode de réalisation préféré, la dispersion de silicate est ajustée à une teneur en matières solides correspondant au pourcentage désiré, par l'addition d'une quantité spécifique de solvant polaire, ou par l'élimination de solvant hors de la dispersion. La dispersion de silicate, ayant le taux en matières solides correspondant au pourcentage désiré, se trouve alors dans l'état visqueux ou semi-visqueux désiré et elle peut être facilement transformée en un film, moulée en un article, ou appliquée sur des matières fibreuses non tissées ou tissées. La composition résultante peut alors être mise en contact avec le cation flocculant diammonium choisi, en vue de la floculation.

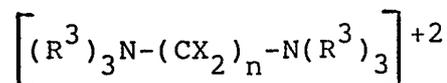
De préférence, la réaction d'échange est conduite

pendant une période de temps efficace minimale. Alors qu'il n'y a pas de durée maximale pour cet échange, il est souhaitable d'achever la première étape en une période de temps aussi courte que possible. L'échange d'ions de la première étape peut être conduit sur une période de temps allant de 5 secondes à 10 heures et, de façon davantage préférée, de 1 à 5 minutes.

Le cation d'échange de la présente invention doit également être fourni en une quantité suffisante pour être efficace dans la conduite de cet échange d'ions (pour la floculation) du silicate en feuilles gonflé. Alors qu'une large plage de rapports molaires du cation d'échange au silicate convient, le cation de floculation est utilisé à une concentration efficace minimale pour provoquer la floculation. Il a été découvert que des solutions aussi faibles que 0,01 M en composés diammonium floculeront le silicate. Une plage de concentrations qui convient au mieux pour la solution des cations de la présente invention peut consister en la plage allant d'une concentration environ 0,01 fois molaire à une concentration environ 3 fois molaire, le rapport de la solution au silicate se situant à un niveau convenable pour le traitement ultérieur, au minimum un gramme de solution par gramme de silicate.

L'expression "cations dérivés de multiamines", lorsqu'elle est appliquée aux cations d'échange qui peuvent être utilisés dans la présente invention, se rapporte à des composés à fonctionnalité di-tri-et/ou tétramino, non polymères, de faible masse moléculaire, dans lesquels les fractions amine ont été transformées en cations, par exemple, en étant protonées, pour être ainsi chargées positivement. Les diamines sont les composés multiamines que l'on préfère.

Un groupe préféré de diamines présente la formule :

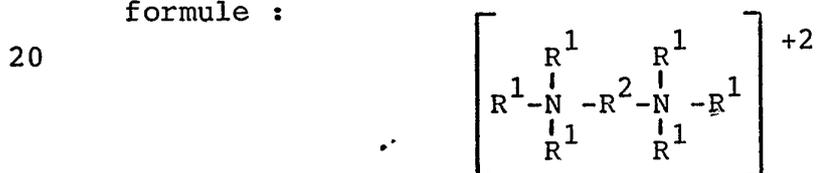


5 dans laquelle :

- (1) chaque R^3 est choisi indépendamment parmi l'hydrogène, les groupes alkyle en C_1-C_8 , à chaîne droite ou ramifiés, les groupes alkyle acyliques en C_3-C_6 , ou les groupes aryle, à la condition qu'il n'y ait pas plus d'un groupe aryle sur chaque azote;
- 10 (2) chaque X est choisi indépendamment parmi l'hydrogène, les groupes alkyle ou les groupes aryle; et
- (3) n représente un nombre entier allant de 2 à 15, avec l'option que, lorsque n vaut 3 ou plus, les
- 15 groupes CX_2 peuvent former des fractions cyclisées qui peuvent être aromatiques.

Un groupe analogue, et même davantage préféré, de diamines cationiques est dérivé de composés ayant la

formule :



dans laquelle :

- (1) R^1 , choisi dans le groupe défini ci-dessus, peut
- 25 être soit un hydrogène, soit un groupe alkyle en C_1-C_8 , à chaîne droite ou ramifié (saturé ou insaturé); de préférence, R^1 est un groupe alkyle en C_1-C_4 à chaîne droite ou ramifié;
- (2) R^2 est une fraction hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée. De préférence, R^2
- 30 est un groupe alkyle. De façon appropriée, R^2 peut présenter de 1 à 18 atomes de carbone.

Pour quelques-uns de ces flocculants, par exemple, si un ou plusieurs R^1 ont de 1 à 8 atomes de carbone et

35 si R^2 a de 10 à 18 atomes de carbone, il est souhaita-

ble d'utiliser un mélange de solvants polaires, qui constitue un mélange protique polaire.

A l'intérieur de ce groupe spécifique de flocculants préférés consistant en diamines cationiques, il a été découvert qu'un choix du flocculant consistant en la diamine spécifique peut être fait sur la base des caractéristiques désirées du floc final. En d'autres termes, ce groupe spécifique de diamine fournit un floc qui est, non seulement supérieur en ce qui concerne la résistance à l'humidité et la résistance à l'eau, mais également offre des caractéristiques physiques optimisées dans certaines autres catégories qui sont dépendantes de la plage des longueurs de la chaîne carbonée choisies pour R^2 .

Ainsi, pour obtenir un produit final présentant une bonne flexibilité, la diamine utilisée doit alors correspondre aux diamines ayant la formule indiquée ci-dessus, dans laquelle chaque R^1 représente un hydrogène, et R^2 présente de 1 à 6 atomes de carbone, et constitue, de préférence, une fraction alkyle, linéaire ou ramifiée, saturée. Des composés diamines spécifiques qui peuvent être utilisés pour obtenir une flexibilité accrue, peuvent être choisis parmi : l'éthylène diammonium, le propanediammonium-1,2, le butanediammonium-1,4, le propanediammonium-1,3, le pentanediammonium-1,5 et le méthanediammonium.

Un second groupe de diamines capable de donner une très grande résistance et une remarquable résistance à l'eau, en particulier une résistance à la perforation à l'état humide et à l'état sec et une résistance à la traction, correspondent à la formule indiquée ci-dessus dans laquelle R^1 représente un hydrogène, et R^2 a de 6 à 18 atomes de carbone. De préférence, R^2 est en outre un groupe alkyle linéaire ou ramifié. Dans cette catégorie des diamines, des composés préférés

peuvent être choisis dans le groupe comprenant : le hexanediammonium-1,6, le heptanediammonium-1,7, l'octanediammonium-1,8, le nonanediammonium-1,9, le dodécanediammonium-1,10, le undécanediammonium-1,11, et le
5 dodécanediammonium-1,12.

Une autre catégorie de diamines, qui est même plus importante pour la préparation de composites, films, stratifiés et autres articles, qui doivent présenter de bonnes propriétés diélectriques, sont les composés
10 correspondant à la formule ci-dessus dans laquelle R^1 représente un hydrogène et R^2 a de 8 à 18 atomes de carbone. Dans ceux que l'on préfère le plus parmi ceux-ci, R^2 est un groupe alkyle. Les composés que l'on préfère le plus dans cette catégorie peuvent être
15 choisis dans le groupe comprenant : l'octanediammonium-1,8, le nonanediammonium-1,9, le dodécanediammonium-1,10, le undécanediammonium-1,11 et le dodécanediammonium-1,12.

Les silicates en floccs de la présente invention
20 peuvent être préparés par réaction d'une dispersion de silicate approprié avec une source de cations d'échange dérivés des composés consistant en les di-, tri- et tétramines préalablement spécifiées, de façon à effectuer un échange d'ions entre les cations dérivés des
25 multiamines et les cations interstitiels du gel de silicate, afin de former des particules flocculées ayant subi un échange d'ions. Si on le désire, une agitation est utilisée.

Une ou plusieurs espèces différentes des cations de
30 la présente invention peuvent être utilisées dans la réaction d'échange de cations. Etant donné que les divers cations donneront un flocc, et, en fin de compte, des articles présentant certaines caractéristiques physiques, qui seront optimisées, le cation spécifique
35 ou la combinaison de cations spécifique seront choisis

par l'homme du métier qui mettra le procédé de l'invention en pratique, en fonction de l'utilisation finale désirée.

5 Les expressions "cations dérivés de multiamines" ou "dérivés cationiques", ou similaires, sont utilisées dans le présent mémoire descriptif pour indiquer que le centre de l'activité cationique est axé sur les groupes azote des multiamines. Ceci peut être accompli par la protonation des multiamines ou par l'utilisa-
10 tion du sel d'ammonium quaternaire, afin d'obtenir une charge positive. Ceci a lieu avant que l'échange de cations puisse être effectué avec le gel de silicate gonflé.

15 Alors que l'on préfère préparer les articles désirés par formation de ceux-ci à partir d'une dispersion à teneur supérieure en matières solides, il est également possible de préparer les articles à partir de la matière en floc. Les étapes de traitement spécifiques appliquées au floc dépendront de l'article
20 particulier à former. Par exemple, si les articles de la présente invention doivent être transformés en matières en feuilles, le floc résultant ayant subi l'échange d'ions sera agité avec un effort de cisaillement suffisant pour produire une distribution de la
25 dimension des particules qui conduit à un compactage suffisant des particules dans l'opération de formation des feuilles. Après ce processus, le floc peut, de façon facultative, être lavé, pour éliminer toute solution de sel en excès, et la consistance de la
30 bouillie en floc est ajustée à une valeur allant d'environ 0,75 % à environ 2 % en matières solides.

La bouillie décrite ci-dessus peut être introduite dans un appareil à fabriquer le papier, où l'eau est éliminée par un drainage libre et/ou un drainage sous
35 vide, suivi par un pressage et un séchage sur des

sécheurs à tambour. La matière en feuilles formée peut, à son tour, être utilisée dans des applications telles que des joints d'étanchéité et similaires, si on le désire.

5 Si on le désire, et en fonction de l'usage final prévu des articles, des matières additionnelles inertes peuvent également être ajoutées à la suspension minérale en floc. Par exemple, si on le désire, une ou plusieurs matières fibreuses appartenant au
10 groupe des fibres organiques ou des fibres minérales, naturelles ou synthétiques, peuvent être ajoutées au floc, pour améliorer sa vitesse de drainage et pour fournir un produit final qui présente une résistance et/ou une maniabilité améliorées. Par exemple, lorsque
15 les produits finals désirés sont des joints d'étanchéité, les fibres de choix sont les fibres de cellulose, les fibres de verre et/ou les fibres de Kevlar (Kevlar est une marque de fabrique de Du Pont Corporation pour une fibre polyamide aromatique). Dans un autre mode de
20 réalisation préféré, la matière fibreuse est incorporée à la première étape du procédé, afin de préparer une dispersion homogène de silicate et des fibres. Ce mélange est alors floculé. A la fois des fibres organiques ou minérales peuvent être utilisées.
25 On préfère les fibres de polybenzimidazole. Les fibres peuvent être combinées, soit avec la dispersion, soit avec le floc, en une quantité allant d'environ 5 à environ 50 % en poids des solides totaux. Si on le désire, la dispersion peut être appliquée sur un
30 substrat fibreux, tissé ou non tissé, en faisant suivre par la floculation.

De façon préférée, la réaction d'échange de cations doit être conduite directement sur un produit formé à partir de la matière de départ consistant en silicate.
35 Dans ce cas, toutes matières inertes additionnelles

désirées seront ajoutées à la dispersion contenant la matière de départ consistant en silicate, avant la formation de l'article et, naturellement, la réaction subséquente d'échange de cations.

5 Il a été découvert que des résines époxy peuvent être particulièrement souhaitées dans les compositions de la présente invention. L'utilisation d'époxydes oligomères ajoutés à la résistance du produit final et, lorsque ces époxydes oligomères sont utilisés conjointement avec un floc ayant subi l'échange d'ions par des diamines, ils semblent favoriser une double fonctionnalité dans les diamines, qui agissent, non seulement en tant que cations d'échange pour la matière constituée par le silicate en feuilles, mais également comme agent de réticulation pour l'époxyde. Le produit résultant présente une résistance, une résistance aux attaques chimiques et des propriétés diélectriques qui sont rehaussées.

10 Si on le désire, un oligomère organique, tel qu'une résine époxy choisie, peut être combiné de façon homogène avec la matière constituée par le silicate en feuilles 2:1, en faisant suivre par la floculation; en variante, l'oligomère organique peut également être ajouté après la floculation.

25 La matière constituée par le silicate en feuilles 2:1, dispersable ou gonflable, peut être combinée avec une quantité spécifique de liquide polaire, afin d'obtenir un taux de matières solides correspondant au pourcentage désiré, ou le solvant peut être éliminé de la dispersion préparée, afin d'obtenir le taux de matières solides correspondant au pourcentage désiré. Ensuite, une combinaison d'oligomère et de silicate peut être effectuée, présentant une viscosité spécifique. La floculation peut alors être conduite dans un bain, par exemple par la combinaison du mélange

30

35

dispersé de façon homogène avec une solution contenant le flocculant, bien qu'un article ou un film puissent être formés à partir du mélange dispersé de façon homogène, non flocculé, de silicate et d'oligomère.

5 L'article façonné à partir de la dispersion du silicate en feuilles 2:1 et de l'oligomère organique peut alors être mise en contact avec le flocculant pour que l'échange d'ions ait lieu, flocculant ainsi le silicate.

10 On entend par oligomère organique, un composé ayant de 3 à 15 motifs répétitifs. La masse moléculaire de telles manières se situe généralement dans la plage de 350 à 10 000. Les époxydes sont les oligomères préférés, et ils ont généralement de 5 à 15 motifs

15 répétitifs par molécule et une masse moléculaire se situant dans la plage de 1500 à 3000. Lorsque des époxydes sont combinés avec les matières constituées par les silicates selon la présente invention, avant la flocculation, on peut y combiner également des

20 agents de durcissement, avant la flocculation. Après la flocculation, on peut alors, si on le désire, faire durcir l'époxyde qui est contenu à l'intérieur du floc, en soumettant le floc à la chaleur, de façon générale, à une température se situant dans la plage

25 d'environ 120 à environ 220°C.

Des films peuvent être préparés à partir de l'une quelconque des dispersions de silicate 2:1 préalablement décrites, y compris des dispersions contenant des époxydes. Le film peut être étiré à l'aide d'un appareil de formation de films, et la flocculation peut

30 alors être conduite par mise en contact du film avec le flocculant.

Il a été découvert que des films contenant des époxydes peuvent être rendus semi-transparents par

35 séchage du film à une température élevée. Ainsi, un

film semi-transparent d'époxyde piégé à l'intérieur de la matière constituée par le silicate en feuilles 2:1 floculé, peut être préparé par séchage d'un film préalablement préparé et floculé, à des températures élevées. Pour éviter la formation de bulles dans le film, la température doit être inférieure au point d'ébullition de l'eau. De façon appropriée, la température va d'environ 45 à environ 95°C.

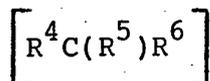
Les compositions floculées de silicate en feuilles 2:1 et d'époxyde ont, de façon acceptable, d'environ 1 à environ 75 % en poids d'époxyde sur une base de poids sec, le silicate se situant dans la plage allant d'environ 99 % à environ 25 % en poids. La plage de concentrations préférée en époxyde va d'environ 10 à environ 60 % en poids.

Dans la préparation de telles matières, une dispersion homogène à 5 % de solides totaux, ou plus, de l'époxyde et de matières constituées par le silicate en feuilles 2:1 délaminé, peut être préparée, les solides ayant d'environ 1 à environ 75 % en poids d'époxyde pour un floc acceptable. Pour des dispersions ayant une teneur totale en matières solides de moins de 5 %, la concentration en époxyde dans les solides en dispersion va, de préférence, d'environ 2 à environ 79 % en poids.

Les floculants cationiques dérivés des composés diammonium indiqués ci-dessus sont extrêmement préférés pour être combinés avec l'époxyde en raison de la résistance supérieure et des propriétés électriques supérieures qui peuvent être obtenues à partir des matériaux produits.

Bien qu'il soit possible d'utiliser d'autres floculants cationiques, tels que l'aluminium, la baryum, etc, pour floculer les dispersions homogènes des matières consistant en silicates en feuilles 2:1 et de

l'époxyde, selon la présente invention, de tels cations de floculation produiront une matière présentant des qualités moins préférées de résistance à l'eau, de résistance à la traction, d'élasticité et de propriétés électriques, etc. Des cations de floculation dérivés des cations diammonium préalablement décrits dans ce but sont les floculants que l'on préfère le plus. D'autres cations de floculation que l'on préfère sont les cations dérivés de composés présentant la formule :



dans laquelle :

- R^4 , R^5 et R^6 sont choisis indépendamment parmi NH_2 et CH_3 ;

à la condition cependant qu'au moins deux, ou davantage, parmi R^4 , R^5 et R^6 soient NH_2 , mais également à la condition qu'un ou plusieurs des atomes d'hydrogène de R^4 , R^5 et R^6 puissent, à la place, être un substituant choisi parmi : les groupes alkyle en C_1 à C_5 , les groupes alcényle en C_2 à C_5 , et les groupes alcynyle en C_2 à C_5 , dans lesquels ces substituants peuvent être reliés pour former un ou plusieurs cycles qui peuvent être saturés, insaturés ou aromatiques. Des floculants cationiques préférés de ce groupe peuvent être choisis parmi le guanidinium, l'aminoguanidinium, le diaminoguanidinium, le méthylguanidinium, le tétraméthylguanidinium, le mélaminium, l'amino-2 pyridinium et le diamino-2,2 pyridinium.

Lorsque l'on utilise les cations diammonium, la floculation peut être effectuée à l'aide d'une solution aqueuse qui est aussi faible que 0,01 molaire en cations de floculation. De préférence, la plage des concentrations va d'une concentration environ 0,1

molaire à une concentration 0,5 molaire. Les cations de floculation agissent sur le silicate, agglomérant les couches de silicate et arrangeant ou maintenant celles-ci ensemble pour constituer le floc. Bien que
5 l'on ne souhaite pas être lié par une quelconque théorie, on suppose que, lorsque la floculation des couches de silicate a lieu, la floculation tend à piéger l'autre matière, la fixant plus solidement à l'intérieur du floc. L'article sera alors plus rési-
10 lient et plus solide qu'il n'aurait été si la matière avait été ajoutée après la floculation. Ainsi, on préfère combiner la dispersion de silicate avec des matières telles que des fibres ou des époxydes avant la floculation.

15 Lorsque l'époxyde est utilisé dans les matières formées de silicates selon la présente invention, un agent de durcissement est ajouté de façon souhaitable. On peut alors effectuer commodément le durcissement à un moment désiré après la floculation, en soumettant
20 les produits en floes à une augmentation de température. Lorsqu'un article (tel qu'un film) a été formé, qu'il l'ait été à partir du floc lui-même ou à partir d'une dispersion à pourcentage élevé en matières solides (par exemple de 5 à 50 % en matières
25 solides), on peut effectuer le durcissement en soumettant l'article à une étape de séchage, (à une température allant de l'ambiante jusqu'à 90°C), après quoi la température est élevée en vue du durcissement. La plage des températures pour le durcissement va de 120
30 à environ 220°C. On doit également faire remarquer qu'un accélérateur de durcissement peut également être ajouté à la dispersion avec l'agent de durcissement. L'addition de telles matières à la composition contenant un époxyde durant le procédé et avant la
35 floculation est préférée à l'addition de matières de

façon subséquente, bien que l'agent de durcissement puisse également être ajouté à n'importe quel moment du procédé, à la fois pendant et après la floculation. Ceci peut être particulièrement apprécié si des stratifiés ou des matières en feuilles sont préparés. L'agent de durcissement peut également être appliqué de façon locale.

Des époxydes oligomères préférés, qui peuvent être utilisés sont : le bisphénol A époxyde solide, le bisphénol A époxyde modifié par un uréthane, les époxydes aromatiques polyfonctionnels, le bisphénol A époxyde modifié par un élastomère. Le poids équivalent de l'époxyde peut, de façon acceptable, se situer dans la plage allant de 100 à 750.

L'expression "résistant à l'eau", telle qu'elle est utilisée dans le présent mémoire descriptif, n'est pas entendue comme impliquant que les articles de la présente invention sont hydrofuges ou qu'ils sont complètement imperméables à l'eau. L'expression est utilisée pour indiquer que les matières ne se dégradent pratiquement pas, au moins pour ce qui est de leur résistance à la traction, de leur allongement et des propriétés de résistance à la perforation, lorsqu'elles sont exposées à l'eau.

En plus d'être résistants à l'eau et de présenter une excellente résistance au feu et à la chaleur, il a été découvert que les articles de la présente invention possèdent d'excellentes propriétés électriques et que, de ce fait, ils conviennent pour une diversité d'applications, comprenant des isolants électriques, des enrobages de câbles et, en particulier, des planches de câblage imprimé.

Dans les Exemples suivants, sauf indication contraire, la matière de départ utilisée était une fluorohectorite de lithium, obtenue conformément aux modes

opérateurs enseignés dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 239 519. Toutes les parties et les pourcentages sont exprimés en poids sauf indication contraire. Ces échantillons sont présentés pour illustrer la présente invention, mais ils ne doivent pas être pris comme limitant la portée de celle-ci.

Exemple 1

Cet exemple illustre un procédé de fabrication à la fois d'un silicate en floc de fluorohectorite ayant subi un échange d'ions par une diamine, et d'une feuille façonnée qui a été préparée à partir de ce silicate.

Une bouillie d'hexonedi ammonium-1,6 fluorohectorite (obtenue à partir de la diamine correspondante) a été préparée par addition de 200 grammes d'une dispersion à 10 % de fluorohectorite de lithium à 2 litres d'une solution de dichlorhydrate d'hexanedi amine-1,6 1 N. La bouillie a ensuite été agitée dans un mélangeur à cisaillement élevé, afin de réduire la dimension des particules du floc résultant, elle a été lavée, puis elle a été analysée pour connaître sa teneur en eau, et diluée pour conduire à une bouillie à 2 % en matières solides. La bouillie a été transférée dans un moule pour feuilles à main de 29,2 cm x 29,2 cm (11,5 pouces x 11,5 pouces) (fabriqué par "William Apparatus Co.") et l'eau en a été éliminée. La feuille formée résultante a ensuite été pressée à l'état humide et séchée sur un sécheur à tambour. La feuille présentait une bonne flexibilité, et elle s'est bien comportée dans le test d'étanchéité de joints.

Exemple 2

A l'aide des modes opératoires de l'Exemple 1 précédent, on a préparé une feuille à main à partir de la bouillie suivante :

5			
			<u>Pourcentage en poids</u>
	Hexanediammonium-1,6		
	fluorohectorite		58,7
	Latex NBR		3,2
10	Alun		2,9
	Micro Talc		5,9
	Fibres de Pin Rouge d'Amérique ..		2,9
	Fibres de Kevlar [®]		2,9
	Laine de Roche		23,5
15			-----
		Total	100,0

La feuille à main résultante a été soumise à des essais d'étanchéité de joints, qui consistaient en des essais électro-mécaniques de fuites d'air, conduits conformément aux spécifications énoncées aux pages 1-3 du rapport technique de la SAE (Society of Automotive Engineers, Inc.), n° 83022-ISSN 0148/7191 (83/0228-0220, 1983).

25 Les résultats des essais étaient les suivants :

	<u>Pression initiale sur la bride</u>		<u>Taux de fuite</u>	
	10 ⁶ Pa (livres par pouce carré)		10 ³ Pa/min.	
	livres par pouce carré/min			
30	3,93	(570)	9,58	(1,389)
	6,31	(915)	10,94	(1,587)
	17,24	(2500)	3,65	(0,529)

Exemple 3

Cet exemple illustre un procédé de fabrication de films conformes à la présente invention, suivant lequel l'échange de cations est réalisé in situ.

5 Une dispersion de fluorohectorite de lithium à 10 % en
matières solides a été préparée conformément aux modes
opératoires enseignés dans le brevet des Etats-Unis
d'Amérique n° 4 239 519. Un film a été réalisé à par-
tir de cette matière par utilisation d'un applicateur
10 Bird de 0,11 mm (4,5 mil), qui présentait une largeur
de 12,7 cm (5 pouces), pour étirer un film humide de
0,11 mm (4,5 mil) d'épaisseur de la dispersion, sur
une plaque de verre. La plaque de verre, avec le film
attaché à elle, a alors été immergée dans une solution
15 0,25 M de dichlorhydrate d'hexanediamine-1,6, afin de
provoquer un échange de cations entre les cations
hexanediammonium-1,6 et les cations des couches inter-
médiaires de la fluorohectorite. Une peau s'est for-
mée, apparemment instantanément, sur le film, ce qui
20 indiquait que cet échange avait eu lieu. En l'espace
de 10 minutes, le film a été retiré de la plaque, lavé
avec de l'eau désionisée pour éliminer les sels rési-
duels, puis séché. Le film présentait une bonne flexi-
bilité et il conservait sa résistance une fois placé à
25 l'état humide.

Exemples 4-15

Pour chacun de ces exemples, le mode opératoire de
l'Exemple 3 a été répété de façon substantielle avec
30 le cation d'échange (tous provenant de la diamine cor-
respondante), tel que spécifié, afin de former le film
correspondant.

<u>Exemple</u>	<u>Cations d'Echange</u>
4	N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediammonium
5	o-phénylènediammonium
6	propanediammonium-1,2
5	7 octanediammonium-1,8
	8 tolylènediammonium-2,5
	9 heptanediammonium-1,7
	10 nonanediammonium-1,9
	11 pentanediammonium-1,5
10	12 éthylènediammonium-1,2
	13 propanediammonium-1,3
	14 butanediammonium-1,4
	15 dodécanediammonium-1,12
15	<u>Exemples Comparatifs 1-3</u>
	Ces exemples comparatifs illustrent des films de fluorohectorite qui ont été réalisés avec divers cations d'échange de la technique antérieure. Des films de 0,11 mm (4,5 mil) d'épaisseur de fluorohectorite de potassium (KFH) et de fluorohectorite d'ammonium (NH ₄ FH) ont été préparés de façon séparée. Des films ont ensuite été coulés à partir de chacune des bouillies de KFH et de NH ₄ FH. Un film de fluorohectorite de Kymène (marque de fabrique de "Hercules, Inc." pour une résine polyamide-épichlorhydrine, cationique) a également été préparé par le mode opératoire de l'Exemple 2, excepté que (1) une solution de Kymène à 3,0 % a été utilisée, et (2) le film de fluorohectorite de lithium a dû être immergé dans la solution de Kymène pendant 2 heures jusqu'à ce que le film résultant, ayant subi l'échange d'ions, ait été suffisamment auto-porteur pour être retiré de la plaque de verre. Ces films, conjointement avec les films réalisés selon les Exemples 3-15, ont été ensuite soumis à des essais de résistance à la traction et de résistan-
20	
25	
30	
35	

ce à la perforation, qui ont été conduits de façon suivante :

Mesures de la Résistance à la Traction

5 Des mesures de résistance à la traction à sec ont été
déterminées à l'aide d'un Instron avec un écartement
des mâchoires de 3,81 cm (1 pouce 1/2) et à une vi-
tesse de tête transversale de 5,08 mm/min. (0,2
10 pouce/min). On a effectué des mesures de la résistance
à l'état humide en amenant des éponges saturées d'eau
en contact avec les deux côtés de l'échantillon de
film pendant 10 secondes, alors que l'échantillon
était positionné dans les éléments de serrage de
l'Instron, juste avant que l'essai de résistance ait
15 été conduit.

Mesures de la Résistance à la Perforation

Un échantillon de film a été fixé dans un dispositif
de retenue qui maintenait solidement le film. On a
20 fait tomber sur le film une pointe susceptible d'être
chargée, selon la direction normale à la surface du
film et on a chargé la pointe avec des poids crois-
sants, jusqu'à ce que la pointe ait pénétré dans le
film. Dans l'essai à l'état humide, le film se trou-
25 vant dans le dispositif de retenue a été plongé dans
de l'eau désionisée pendant 10 secondes précédant
immédiatement l'essai de résistance à la perforation.
Les données provenant de ces essais sont présentées
dans le tableau ci-après.

Tableau

5	Film de l'Exem- ple N°	Cation d'échange	Résistance à la			
			Traction 10 ⁶ Pa (10 ³ livres par pouce carré)		Résistance à la Perforation (kg/mm)	
			à sec	à l'état humide	à sec	à l'état humide
10	3	hexanediammo- nium-1,6	110,3 (16)	117,2 (17)	127,5 (13)	58,9 (6)
	4	N,N,N',N'-té- traméthyléthy- lènediammonium	124,1 (18)	110,3 (16)	107,9 (11)	50,0 (5,1)
15	5	o-phénylène- diammonium	89,6 (13)	103,4 (15)	74,6 (7,6)	29,4 (3)
	6	propanediam- monium-1,2	89,6 (13)	75,8 (11)	137,3 (14)	41,2 (4,2)
	7	octanediam- monium-1,8	82,7 (12)	75,8 (11)	63,8 (6,5)	16,7 (1,7)
20	8	tolylènediam- monium-2,5	67,6 (9,8)	75,8 (11)	63,8 (6,5)	17,7 (1,8)
	9	heptanediam- monium-1,7	50,3 (7,3)	60,7 (8,8)	157,0 (16)	73,6 (7,5)
	10	nonanediam- monium-1,9	48,3 (7,0)	34,5 (5,0)	35,3 (3,6)	13,7 (1,4)
25	11	pentanediam- monium-1,5	45,5 (6,6)	303,4 (44)	55,9 (5,7)	51,0 (5,2)
	12	éthylènediam- monium-1,2	35,9 (5,2)	24,8 (3,6)	11,8 (1,2)	5,9 (0,6)
	13	propanediam- monium-1,3	22,8 (3,3)	9,7 (1,4)	34,3 (3,5)	6,7 (0,68)
30	14	butanediam- monium-1,4	20,7 (3,0)	9,7 (1,4)	64,7 (6,6)	8,8 (0,9)
	15	dodécanediam- monium-1,12	12,4 (1,8)	20,0 (2,9)	30,4 (3,1)	5,6 (0,57)

Exemple Compa- ratif N°	Cation d'échange	Résistance à la			
		Traction 10 ⁶ Pa (10 ³ livres par pouce carré)		Résistance à la Perforation (kg/mm)	
		à sec	à l'état humide	à sec	à l'état humide
1	Kymène (pro- toné)	48,3 (7,0)	18,6 (2,7)	8,8 (0,9)	2,6 (0,26)
2	Ammonium	22,8 (3,3)	9,7 (1,4)	34,3 (3,5)	6,7 (0,68)
3	Potassium	7,6 (1,1)	1,4 (0,2)	32,4 (3,3)	4,3 (0,44)

Les données indiquent que les films réalisés conformément aux modes opératoires de la présente invention ont une résistance à la traction à l'état humide et/ou une résistance à la perforation à l'état humide qui sont remarquablement supérieures, lorsqu'on les compare aux compositions de la technique antérieure.

Données concernant la Résistance au Feu et à la Fumée

Un film préparé conformément à l'Exemple 3 a, après avoir été séché, été soumis à des essais de résistance au feu et à la fumée conformément aux modes opératoires spécifiés dans la norme ASTM-E-662-79. Trois essais séparés ont été effectués, et les résultats sont énoncés ci-dessous.

Essai 1 - Inflammabilité

(Les valeurs numériques correspondent à la densité optique spécifiée maximale comme par N.B.S. Rapport Technique #708.)

Mode en Feu Flambant	0
Mode en Feu Couvant	0

Essai 2

Indice d'Oxygène Type C ASTM D2863-77

Indice d'Oxygène Critique - 100 % O₂

5

Essai 3

Panneau Rayonnant ASTM-E162-79

Facteur de Propagation des Flammes 1,00

Dégagement de Chaleur 0,0

Indice de Propagation des Flammes 0,0

10

Propriétés Electriques

Un film de l'Exemple 3 a, après avoir été séché, été soumis à des essais pour connaître la constante diélectrique et les facteurs de dissipation, à l'aide des modes opératoires de la norme ASTM D150, et pour la résistance diélectrique, à l'aide des modes opératoires de la norme ASTM D149. Les résultats, énoncés ci-dessous, indiquent que le film présente une utilité dans une diversité de propriétés d'isolation électrique.

20

	Constante Diélectrique	Facteur de Dissipation
25 100 Hz à 25°C	26,53	0,2888
100 Hz à 300°C	37,9	0,37
100 Hz retour à 25°C	10,7	0,049
100 kHz à 25°C	12,19	0,153
100 kHz à 300°C	15,0	0,202
30 100 kHz retour à 25°C	9,52	0,024

La résistance diélectrique était de 22716,5 v/mm (577v/mil).

Exemples Comparatifs 4 et 5

5 Ces exemples illustrent à l'aide, comme matière de départ, de matières formées de silicates qui se situent en dehors du domaine de protection de la présente invention, en ce qui concerne la charge par motif structural et leurs mesures physiques.

10 Pour l'Exemple Comparatif 4, une dispersion aqueuse à 10 % a été préparée à partir d'une hectorite naturelle obtenue auprès du dépôt de minéraux argileux bruts de la "Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana". Pour l'Exemple Comparatif 5, on a préparé une dispersion aqueuse à 10 %, à l'aide de la montmorillonite sodique, qui avait été obtenue auprès de la même source. Dans chaque exemple, un film a été étiré à l'aide des modes opératoires énoncés à l'Exemple 2. Les plaques de verre ont ensuite été immergées, pendant 10 minutes, dans une solution d'hexanediammonium-1,6 0,25 M. Dans les deux cas, il n'a pas été obtenu de film cohérent.

20

Exemple 16

Cet exemple illustre un procédé de préparation d'un film conforme à la présente invention, à l'aide d'une vermiculite comme matière de départ.

25 Une suspension à 10 % de matières solides de vermiculite de n-butylammonium, qui avait été préparée conformément aux modes opératoires spécifiés dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 325 340, a été coulée sous la forme d'un film sur une plaque de verre. Le film a été ensuite soumis à des essais pour connaître ses résistances à la traction à l'état humide et à l'état sec, comme décrit pour les Exemples Comparatifs 1-3 et les Exemples 3-15. La résistance à la traction à l'état sec était de $26,2 \times 10^6$ Pa ((3796 livres par pouce carré), et la résistance à la trac-

35

tion à l'état humide était de $9,1 \times 10^6$ Pa (1327 livres par pouce carré).

Exemple 17

5 Cet exemple illustre la préparation de fibres utilisant le procédé de l'invention. Une suspension à 15 % de matières solides de fluorohectorite de lithium (préparée comme indiqué ci-dessus) a été extrudée à travers une aiguille à ouverture de 0,28 mm (11 mil)
10 dans une solution 2 N d'hexanediamine-1,6 . 2HCl. Les fibres extrudées ont été transportées par une bande poreuse et adressées à un second bain d'hexanediamine-1,6 . 2HCl 2N. Les fibres ainsi produites ont été lavées par une immersion dans de l'eau désionisée et
15 elles ont été séchées. Les fibres résultantes étaient solides et flexibles.

Exemple 18

20 Cet exemple illustre l'addition d'un époxyde à des composites de silicates en feuilles.

Des co-dispersions de l'éther diglycidyle du bisphénol A (DGBA) et de fluorohectorite de lithium (LiFH) ont été préparées par addition de l'époxyde à une dispersion aqueuse de fluorohectorite de lithium à
25 10 % (matières solides). La co-dispersion a ensuite été mélangée par un procédé appliquant une force de cisaillement élevée. Les co-dispersions ont été formées dans les rapports suivants de LiFH à DGBA :

- 30 1. 100 g de dispersion de LiFH à 10 % en matières solides (10 g de matières solides de LiFH) - 0,1 g d'époxyde (approximativement 1 % sur la base des matières solides).
2. 100 g de dispersion de LiFH à 10 % en matières solides - 1,1 g d'époxyde (approximativement 10 %).
- 35 3. 100 g de dispersion de LiFH à 10 % en matières solides - 2,5 g d'époxy (approximativement 25 %).

On a préparé les films en réalisant des films humides de 0,11 mm (4,5 mil) d'épaisseur sur des plaques de verre, à l'aide d'un applicateur Bird et en plongeant les films dans une solution d'hexanediamine . 2HCl à 5 0,25 M, à un pH de 7,0. Les films résultants présentaient de bonnes caractéristiques de résistance à l'état humide de la fluorohectorite ayant subi un échange d'ions par les ions hexaméthylènediammonium. Les films résultants ont été lavés avec de l'eau désionisée, afin d'éliminer l'hexaméthylènediamine . 2HCl 10 en excès, et ils ont été séchés à 60°C. Les films secs, qui étaient flexibles, ont été chauffés à 150°C pendant 3 heures. Les films résultants ont présenté une rigidité accrue par rapport à celle à laquelle on 15 pouvait s'attendre avec un durcissement d'époxyde. Par conséquent, il apparaît que le cation hexanediammonium-1,6 est efficace pour réaliser la fonction d'échange d'ions des silicates en feuilles et le durcissement de l'époxyde.

20 Pour un autre procédé de fabrication des articles, la co-dispersion époxyde-fluorohectorite, telle que décrite ci-dessus, a été convertie en la forme d'un floc par l'addition de la co-dispersion à une solution d'hexanediamine-1,6 . 2HCl 0,25 M, sous agitation.

25 Après l'élimination de l'hexanediamine-1,6 . 2HCl en excès hors du floc par lavage, la teneur en solides du floc a été ajustée à 2 % et le floc a été soumis à un mélangeage sous cisaillement élevé, afin de réduire la dimension des particules. La matière résultante a été 30 transférée dans un moule non poreux et on l'a laissé sécher, afin d'obtenir des films flexibles cohérents d'approximativement 0,25 mm (10 mil) d'épaisseur. Les films ont été pressés à chaud à 150°C, pendant 3 heures, et les films sont devenus plus rigides.

35 De 1 à 80 parties en poids de résine époxydes peuvent

être utilisées dans la fabrication d'articles selon la présente invention, sur la base du poids en matières solides du silicate en feuilles de départ.

5 Exemple 19

Cet exemple illustre les différences d'allongement et de propriétés électriques que l'on peut obtenir en faisant varier l'ion diammonium utilisé dans le présent procédé d'échange d'ions. Pour ces expériences, 10 des films ont été préparés à l'aide de dispersions de vermiculite. Un film a été réalisé à l'aide d'un applicateur Bird de 0,25 mm (10 mil), qui présentait une largeur de 12,7 cm (5 pouces), afin d'étirer un film sur une plaque de verre. La plaque de verre, avec 15 le film attaché avec elle, a ensuite été plongée dans une solution 0,25 M de dichlorhydrate de butanediamine-1,4, à 55°C, afin de provoquer un échange de cations entre les cations butanediammonium-1,4 et les cations interstitiels de la vermiculite. Une peau 20 s'est formée, apparemment instantanément, dans le film, ce qui indiquait qu'un tel échange d'ions avait eu lieu. On a laissé le film se durcir dans la solution pendant 4 heures supplémentaires, pour être assuré de l'échange. Le film a ensuite été retiré de la 25 plaque, lavé dans de l'eau désionisée pour éliminer les sels résiduels, et il a été séché. Ce film présentait un allongement extrêmement élevé.

Exemples 20-27

30 Pour chacun de ces exemples, le mode opératoire de l'Exemple 19 a été répété avec le cation d'échange (tous provenant de la diamine correspondante) tel que spécifié, pour former le film correspondant. Les propriétés de résistance à la traction et d'allongement 35 sont données dans le Tableau I ci-après, alors que les

propriétés électriques sont données dans le Tableau II ci-après.

Tableau I

5	Film de l'Exem- ple N°	Cation d'échange	Résistance à la Traction 10^6 Pa (10^3 livres par pouce carré)		Allongement (%)	
			à sec	à l'état humide	à sec	à l'état humide
10	20	éthanediam- monium-1,2	35,2 (5,100)	20,7 (3,000)	2	1,2
	21	propanediam- monium-1,3	50,6 (7,333)	48,7 (7,065)	1,8	1,6
	19	butanediam- monium-1,4	31,0 (4,500)	29,0 (4,200)	3,5	2,8
20	22	pentanediam- monium-1,5	71,8 (10,414)	59,5 (8,630)	3,0	2,2
	23	hexanediam- monium-1,6	73,1 (10,600)	60,7 (8,806)	1,4	0,8
25	24	heptanediam- monium-1,7	93,8 (13,605)	61,0 (8,838)	0,9	0,7
	25	octanediam- monium-1,8	77,2 (11,200)	73,1 (10,600)	0,6	0,6
	26	nonadediam- monium-1,9	71,7 (10,394)	70,7 (10,251)	0,7	0,6
30	27	décanediam- monium-1,10	45,2 (6,553)	41,6 (6,040)	1,0	0,8

En règle générale, la vermiculite ayant subi l'échange
35 d'ions par des ions diammonium présentés dans le

Tableau I, offre une bonne résistance à la traction à la fois à l'état humide et à l'état sec. Les propriétés d'allongement élevé des films des Exemples 19-22 sont réellement uniques et, de façon inattendue, supérieures à celles des Exemples 23-27. Les propriétés d'allongement élevé de ces films des Exemples 19-23 peuvent permettre d'utiliser ces matières dans des applications dans lesquelles la matière constituée de silicate en feuilles doit être utilisée pour l'enveloppement.

Tableau II

Film de l'Exemple N°	Cation d'échange	Constante Diélectrique (50 % HR)		Facteur de Dissipation (50 % HR)	
		100Hz	1Mégahz	100Hz	1Mégahz
20	éthanediammonium-1,2	500	10	1,2	0,25
21	propanediammonium-1,3	250	8,0	0,80	0,20
19	butanediammonium-1,4	140	8,3	0,63	0,24
22	pentanediammonium-1,5	100	8,0	0,90	0,20
23	hexanediammonium-1,6	100	8,0	1,1	0,15
24	heptanediammonium-1,7	63	8,0	0,90	0,18
25	octanediammonium-1,8	20	8,0	0,54	0,09
26	nonanediammonium-1,9	18	9,0	0,33	0,10
27	décanediammonium-1,10	19	8,5	0,36	0,12

Comme présenté dans le Tableau II, l'ion d'échange utilisé dans la fabrication de films présente un effet inattendu dans les propriétés diélectriques des films à base de silicate en feuilles. En règle générale, au fur et à mesure que l'on augmente la longueur de la chaîne carbonée entre les groupes ammonium, on voit une amélioration des propriétés diélectriques des films. En règle générale, les Exemples 25, 26 et 27 sont uniques en ce sens qu'il n'y a pas de réelle variation de la constante diélectrique et du facteur de dissipation au fur et à mesure que l'on va de 100 Hz à 1 Méga Hz. Ceci est une caractéristique hautement souhaitable pour des matières utilisées pour des applications électriques. La constante diélectrique et le facteur de dissipation ont été obtenus d'après les directives générales selon ASTM D150 dans des modes opératoires mettant en oeuvre des électrodes gardées à trois bornes, avec les exceptions suivantes : (1) les échantillons étaient par nécessité plus minces que recommandé; (2) la disposition à trois bornes a été convertie en une disposition à cinq bornes pour s'adapter aux exigences de l'Analyseur de Réseau Basse Fréquence Hewlett Packard 4191A, utilisé pour mesurer la capacitance et la conductance entre 10Hz et 10MHz. Les électrodes utilisées étaient soit en or déposé sous vide, soit en argent peint ("Electrodag 504", fabriqué par "Acheson, Port Huron, Michigan"). L'électrode basse présentait un diamètre 3,175 cm (1,25 pouce), et l'épaisseur de l'échantillon était d'approximativement 0,0254 mm (1 mil). L'étalonnage a été effectué par la détermination de la permittivité diélectrique de feuilles de Téflon [®] d'épaisseur analogue avec les mêmes types d'électrodes. Les valeurs obtenues avec les feuilles de Téflon [®] étaient en accord avec les valeurs de la littérature à 2 % près.

Exemple 28La Préparation d'un Composite Epoxyde/Silicate Contenant un Agent de Durcissement

5 Pour cet exemple, l'époxyde utilisé était le "CMD W60-5520", une dispersion non ionique d'une résine bisphénol A époxyde, modifiée par un uréthane, présentant un poids équivalent en époxyde de 540 et une teneur en matières solides de 60 %.

10 Une solution aqueuse d'un agent de durcissement des époxydes a été préparée comme suit :

117,6 g d'eau désionisée ont été chauffés à 50°C sur une plaque chaude à agitation magnétique.

15 31,5 g de Dicyandiamide (Dicy) ont été ajoutés lentement. La température a été portée à 65-70°C, moment auquel le Dicy s'est complètement dissous. Ensuite, 0,9 g de méthyl-2 imidazole (2-MI) a été ajouté à cette solution chaude (le 2-MI est utilisé en tant qu'accélérateur de durcissement).

20 Une dispersion d'époxyde, catalysée, a ensuite été préparée par addition de 10 g de la solution chaude ci-dessus de l'agent de durcissement à 150 g d'époxyde aqueuse modifié par uréthane, (CMD W60-5520). 3,6 g supplémentaires d'eau désionisée (DI) ont été ajoutés à la dispersion.

25 La co-dispersion d'époxyde et de vermiculite, comprenant également l'agent de durcissement, a été préparée comme suit : 17,04 g de la dispersion d'époxyde ci-dessus ont été ajoutés à 300 g d'une dispersion de vermiculite à 12 % en matières solides dans l'eau désionisée. Ce mélange a été homogénéisé à faible vitesse pendant 15 minutes, après quoi on l'a laissé reposer pendant toute une nuit, afin d'éliminer l'air piégé.

35 Des films séparés ont été étirés sur des plaques de verre propres, à l'aide d'un applicateur à lame Bird,

avec une ouverture ajustée pour donner une épaisseur de film à l'état humide de 0,254 mm (10 mil). Les plaques ont été renversées (côté film tourné vers le bas) dans une solution 0,5 N (0,25 M) de chlorhydrate d'hexane-diamine-1,6, à un pH de 7, et maintenues à une température de 55°C. Les films ont ensuite été lavés dans l'eau désionisée jusqu'à être sensiblement exempts de chlorure (essai au nitrate d'argent). Le séchage d'un film a été effectué à la température ambiante (20°C), et celui d'un autre, à une température élevée (55°C), ce qui a fourni de façon tout à fait inattendue des résultats entièrement différents :

5 (A) Le séchage à l'ambiante a donné un film opaque : 0,051 mm - 0,064 mm (2-2 1/2 mil) d'épaisseur.

10 (B) Le séchage à 55°C a donné un film semi-transparent de 0,25 - 0,038 mm (1-1 1/2 mil) d'épaisseur. Des sections transversales observées au microscope électronique à balayage de surface (SEM) ont également révélé des différences surprenantes avec les échantillons séchés à l'ambiante, montrant une structure de plaquettes se dispersant légèrement, et les échantillons séchés au four, une structure laminaire, comprimée. On trouve également quelque indication sur le fait que les propriétés électriques sont améliorées avec le procédé de séchage à

15 20 25 température élevée.

Exemple 29

Des échantillons de films époxyde/silicate ont été préparés à l'aide de deux différents époxydes, suivant généralement le mode opératoire de mélangeage décrit à l'Exemple 4. Les co-dispersions suivantes d'époxyde et de vermiculite ont été préparées :

30

	<u>Matières pour les</u> <u>Echantillons A-D</u>	<u>Quantité d'Ingrédients pour</u> <u>les Echantillons A-D</u>			
		A	B	C	D
5	Vermiculite (voir note 1) (12 % en matières solides)	3000g	3550g	1500g	1500g
	Epoxyde CMD W60-5520	150g	175g	-	-
	Epoxyde W55-5003 (voir note 3)	-	-	81,8g	81,5g
10	Emulsion Acrylique (voir note 2)	83,5g	-	-	-
	Diacyandiamide	-	-	-	3,15g
	Méthyl-2 imidazole	-	-	-	0,09g

(1) Dispersion de vermiculite présentant une dimension
15 moyenne des particules de 25 microns.

(2) Emulsion acrylique (UCAR 123), obtenue auprès
d'"Union Carbide Corp.", et présentant une dimen-
sion des particules de 0,5 micron et une teneur en
20 matières solides de 60 %, cette émulsion étant
ajoutée en tant que modificateur pour durcir le
film.

(3) CMD W-55-5003 - Une dispersion non ionique d'une
résine époxyde aromatique polyfonctionnelle, avec
une fonctionnalité moyenne de trois et une teneur
25 en matières solides de 57 %.

Des films des formulations ci-dessus ont été préparés
à l'aide d'une solution 0,4 normale de dichlorhydrate
d'hexanediamine-1,6. Les films ont été lavés avec de
30 l'eau désionisée, puis séchés à 55°C.

Des couches multiples des films ont été pressées à
chaud pour donner des stratifiés présentant une épais-
seur allant de 0,10 mm (4 mil) à une valeur aussi éle-
vée que 5,08 mm (200 mil). Avant la stratification, il
35 est généralement préférable de réaliser une pré-

cuisson des films, pour éliminer les traces d'eau et d'autres substances volatiles. Un cycle de 3 heures à 150°C dans un four à air chaud a donné de bons résultats.

5 Divers essais ont été conduits, dont les résultats sont résumés ci-après :

Essais		Résultats				
(Pour les Unités)	Méthode	Echantillons et Résultats				
		A	B	C	D	
10	CDT sur l'Axe des X (voir note 4)	ASTM D646	10,6	11,7	-	-
15	CDT sur l'Axe des Y (voir note 4)	ASTM D646	11,4	11,0	-	-
	CDT sur l'Axe des Z (voir note 4)	ASTM D646	171	60-80	-	-
	Tg (5)	IPC 2.4 .24	-	-	59,6	123,2
20	Résistance à la Flexion (voir note 6)	ASTM D790	168,9 (24,5)	213,7 (31,0)	-	-
	Résistance à la Flexion (AMD)		141,3 (20,5)	158,6 (23,0)	-	-
25	Module de Flexion (voir note 7)		30,3 (4,4)	47,6 (6,9)	-	-
	Module de Flexion (AMD)		21,0 (3,05)	31,0 (4,5)	-	-

30 Note (4) : Coefficient de Dilatation Thermique; Les unités sont en ppm/°C.

Note (5) : Température de Transition Vitreuse; (Méthode de TMA); les unités sont en °C.

Note (6) : Les conditions sont : écartement des mâchoires 3,81 cm (1,5 pouce) et vitesse de la tête transversale 0,51 mm/minute (0,02 pouce/mn); les unités sont en 10^6 Pa (10^3 livres par pouce carré).

Note (7) : Les conditions sont les mêmes qu'en (4); les unités sont en 10^{12} Pa (10^9 livres par pouce carré).

Comme on peut le voir à partir des données concernant les exemples C et D, la présence d'un agent de durcissement affecte fortement la température de transition vitreuse. Alors que l'agent de durcissement peut être incorporé dans la dispersion silicate/résine, comme représenté par l'échantillon D et à l'Exemple 4, dans beaucoup de cas, il est préférable de mettre en oeuvre l'agent de durcissement par une application locale. Ceci est particulièrement le cas si on a donné aux films une pré-cuisson à température élevée avant la stratification. Le durcissement s'effectuera au fur et à mesure que les films sont soumis à la chaleur. Les valeurs élevées des modules de flexion pour les échantillons A et B sont remarquables. Ceci indique que les structures sont très rigides et co-planaires (plates), caractéristiques idéales pour des utilisations telles que les planches de câblage imprimé. Dans ce qui précède, l'abréviation AMD signifie que la résistance est mesurée suivant le sens transversal de la machine utilisée (de l'anglais : Across Machine Direction).

Exemple 30

Des solutions ont été préparées à l'aide de la composition de l'échantillon A (voir Exemple 29) avec les différentes solutions d'agents de durcissement décrites dans les échantillons E-H. L'échantillon I ne comportait pas d'agent de durcissement. Les solutions suivantes ont été préparées :

10	Echan- tillon #	<u>Composition de l'Agent de Durcissement</u>
5	E	6,2 % de DDS- Voir note 8; 0,3 % de BF ₃ MEA comme accélérateur de durcissement - Note 9;
15		93,5 % de solvant - Note 10;
	F	12 % de DDS (Note 8); 0,6 % de BF ₃ MEA - Note 9; 87,5 % de solvant;
20		
	G	1,6 % de dicyandiamide; 0,8 % de méthyl-2 imidazole; 97,6 % de solvant (Note 10);
25		
	H	1,2 % de BF ₃ MEA (Note 8); 98,8 % de solvant (Note 10);
	I	Sans.

30 Note (8) : Diamino Diphényl Sulfone (DDS) (Durcisseur HT 976 de "Ciba-Geigy").

Note (9) : Complexe Trifluorure de Bore Mono-éthylamine (MEA) de "Harshaw Chemical".

35 Note (10) : Acétone : méthylisobutylcétone (50:50), solvant de l'agent de durcissement.

Un film de la Composition A de l'Exemple précédent a été utilisé dans cette expérience. Des échantillons du film (11,43 cm x 11,43 cm - 4 1/2 x 4 1/2 pouces) ont été plongés dans les solutions ci-dessus pour donner
 5 une reprise d'humidité de 50 %. Après un séchage à l'air pour éliminer le solvant, les films traités ont été conditionnés pendant 8 heures dans un four sous vide à 100°C. Des stratifiés épais (1,48 mm - 58 mil) ont été préparés par pression à chaud de 32 plis du
 10 film ensemble. La température de transition vitreuse a été déterminée par deux méthodes (TMA & DSC), et les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Agent de Durcissement	Tg (°C) par TMA	Tg (°C) par DSC
E	96	104
F	88	101
G	82	107,5
H	75	78,2
20 I (Aucun)	68	74,5

Comme on peut le voir clairement, tous les agents de durcissement ont augmenté la Tg, mettant ainsi en évidence l'efficacité d'une méthode d'application locale.
 25

Exemple 31

Exemple de composite en film silicate/époxyde avec application locale d'une résine adhésive.

Une dispersion de Taeniolite de Lithium (LiTn) (Fluoromica synthétique de Topy (Japon)) et de l'époxyde
 30 dispersible dans l'eau de l'Exemple 28 ont été préparés de la façon suivante :

De la poudre de LiTn a été tamisée à travers un tamis de 75 microns d'ouverture de maille et la dimension
 35 moyenne des particules a été trouvée comme étant de 22

microns. Ensuite, 36 g de cette poudre ont été dispersés dans 264 g d'eau à l'aide d'un homogénéiseur. A cette dispersion, 13,8 g de la dispersion d'époxyde ont été ajoutés tout en mélangeant. Après un mélangeage modéré, on a laissé reposer la dispersion pendant une période de temps suffisante pour permettre à l'air piégé de s'échapper.

5 Ensuite, à l'aide d'une lame Bird telle que décrite précédemment, des films de cette dispersion ont été préparés, et un bain d'échange de cations de floculation, consistant en chlorhydrate de mélamine 0,2N (pH de 3,5), à une température de 55-60°C a été utilisé. Le film séché final contenait 15 % en poids de la résine époxyde et présentait une valeur de CDT sur les axes X-Y de 6 ppm/°C.

10 Un échantillon du film ci-dessus a été revêtu par la dispersion de résine époxyde ci-dessus, par immersion dans celle-ci, jusqu'à une reprise en humidité de 21 %, conduisant à une teneur totale en résine époxyde de 28 %- soit 15 % appliqués de façon interne et 13 % appliqués de façon externe. Après séchage à l'air et pré-cuisson, 8 plis du film revêtu ont été pressés à chaud, afin de fournir un stratifié d'une épaisseur de 0,53 mm (21 mil) et présentant un coefficient X-Y de dilatation thermique (CDT) de 14 ppm/°C. Un stratifié analogue, préparé avec 25 % de résine-liant interne et ne présentant pas de revêtement externe de résine présentait une valeur du CDT de 7,5 ppm/°C (une valeur faible comme on le souhaite).

20 Ceci montre que, pour diminuer la dilatation thermique, il est avantageux d'inclure la résine dans la composition, évitant ainsi l'application locale. Les valeurs de la dilatation thermique pour ces compositions présentant la résine-liant interne sont, de façon souhaitable, inférieures à celles obtenues pour 25 la composition utilisant la résine-liant externe.

Exemple 32

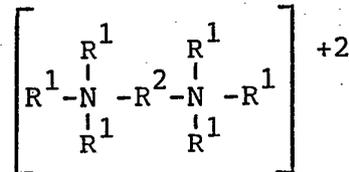
Cet exemple est présenté pour comparer l'ornithine avec les composés diammonium de la présente invention (ne présentant pas de fraction acide), à l'avantage
5 des composés de l'invention.

Un mat de verre a été saturé par une dispersion de fluorohectorite de lithium à 10 % en matières solides, utilisant une lame Bird de 0,11 mm (4,5 mil). Le mat de verre revêtu a été ensuite plongé dans une solution
10 0,25 M de chlorhydrate d'ornithine à 60°C pendant une heure. Le mat revêtu a ensuite été retiré de cette solution et placé dans de l'eau désionisée, puis il a été lavé de façon à éliminer le sel en excès. Durant ce processus de lavage, la fluorohectorite ayant subi
15 un échange d'ions avec l'ornithine a été éliminée du mat de verre par lavage, laissant le mat non revêtu et presque nu.

Il doit être souligné que l'ornithine a floclé la dispersion de silicate, mais que le contact avec l'eau
20 a dispersé et éliminé par lavage le silicate ayant subi l'échange d'ions avec l'ornithine. En revanche, les cations diammonium selon la présente invention peuvent produire un floc de silicate lavable, même à une concentration aussi faible qu'une solution 0,01
25 molaire.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Matériau de structure à base de silicate, résistant à l'eau, en particulier pour feuilles, papiers, plaques, films, fibres et articles stratifiés, caractérisé par une dispersion de silicate en feuilles 2:1 gonflé, présentant une densité moyenne de charge qui va d'environ -0,4 à environ -1, et contenant du mica, de la vermiculite ou leurs mélanges, ledit silicate contenant au moins quelques cations interstitiels qui sont essentiellement dérivés de composés de formule :



15 dans laquelle :

- chaque R^1 peut représenter indépendamment, soit un hydrogène, soit un groupe alkyle en C_1 à C_8 , à chaîne droite ou ramifié, saturé ou insaturé; et
- R^2 est une fraction hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé par le fait que :

- chaque R^1 représente un hydrogène; et
- R^2 est une fraction hydrocarbonée saturée, ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

3. Matériau selon la revendication 2, caractérisé par le fait que :

- chaque R^1 représente un hydrogène; et
- R^2 est une fraction hydrocarbonée saturée, ayant de 10 à 18 atomes de carbone.

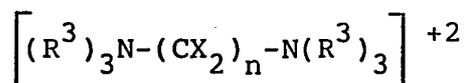
4. Matériau selon la revendication 2, caractérisé par le fait que :

- chaque R^1 représente un hydrogène; et
- R^2 a de 1 à 6 atomes de carbone.

5. Matériau selon la revendication 2, caractérisé par le fait que :

- 5 - chaque R^1 représente un hydrogène; et
- R^2 a de 6 à 18 atomes de carbone.

6. Matériau de structure à base de silicate, résistant à l'eau, en particulier pour feuilles, papiers, plaques, films, fibres et articles stratifiés, caractérisé par une dispersion de silicate en feuilles 2:1 gonflé, présentant une densité moyenne de charge qui va d'environ -0,4 à environ -1, et contenant du mica, de la vermiculite ou leurs mélanges, ledit silicate contenant au moins quelques cations interstitiels qui sont essentiellement dérivés de composés ayant la formule :



dans laquelle :

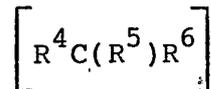
- 20 - chaque R^3 est choisi indépendamment parmi l'hydrogène, les groupes alkyle en C_1 à C_8 , à chaîne droite ou ramifiés, saturés ou insaturés, les groupes alkyle acycliques en C_3 à C_6 , ou un groupe aryle, à la condition qu'il n'y ait pas plus d'un groupe aryle
- 25 sur chaque azote;
- chaque X est choisi indépendamment parmi l'hydrogène, les groupes alkyle ou les groupes aryles; et
- n représente un nombre entier allant de 2 à 15, avec l'option que, lorsque n vaut 3 ou plus, les groupes
- 30 CX_2 peuvent former des fractions cyclisées qui peuvent être aromatiques.

7. Matériau de structure à base de silicate, résistant à l'eau, en particulier pour feuilles, papiers, plaques, films, fibres et articles stratifiés, caractérisé par une dispersion de silicate en feuilles 2:1

gonflé, présentant une densité moyenne de charge qui va d'environ -0,4 à environ -1, et contenant du mica, de la vermiculite ou leurs mélanges, ledit silicate contenant au moins quelques cations interstitiels qui sont essentiellement dérivés de composés ayant la

5

formule :



dans laquelle R^4 , R^5 et R^6 sont choisis indépendamment parmi NH_2 et CH_3 ; à la condition cependant qu'au moins deux, ou plus, parmi R^4 , R^5 et R^6 représentent NH_2 , mais de plus à la condition qu'un ou plusieurs atomes d'hydrogène de R^4 , R^5 et R^6 puissent, à la place, être un substituant choisi parmi : les groupes alkyle en C_1 à C_5 , les groupes alcényle en C_2 à C_5 et les groupes alcynyle en C_2 à C_5 , ces substituants pouvant être reliés pour former au moins un cycle qui peut être saturé, insaturé ou aromatique.

10

15

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le silicate en feuilles 2:1 est un silicate gélifiable synthétique et que les ions interstitiels sont Li^+ et/ou Na^+ .

20

9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'il contient également un oligomère organique.

25

10. Matériau selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'oligomère est un époxyde.

11. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que la dispersion de silicate en feuilles 2:1 gonflé se présente sous la forme d'un film, avant d'être mis en contact avec les composés à partir duquel les cations interstitiels proviennent.

30

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que la disper-

sion de silicate en feuilles 2:1 gonflé présente une teneur en matières solides dépassant 5 % en poids.

5 13. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que la dispersion de silicate en feuilles 2:1 gonflé contient également des fibres.

14. Matériau selon la revendication 13, caractérisé par le fait que les fibres comprennent des fibres non tissées.

10 15. Matériau selon la revendication 13, caractérisé par le fait que les fibres comprennent des fibres tissées.

15 16. Matériau selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé par le fait que les fibres sont des fibres de polybenzimidazole.

17. Procédé de préparation d'un matériau de structure à base de silicate, tenant aux températures élevées, sans amiante, et résistant à l'eau, tel que défini à l'une des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que l'on met en contact un silicate en
20 feuilles 2:1 dispersé, présentant une densité moyenne de charge qui va d'environ -0,4 à environ -1, et contenant du mica, de la vermiculite ou leurs mélanges, et qui contient des ions interstitiels échangeables
25 avec au moins une espèce d'un cation d'échange dérivé de composés essentiellement constitués par des composés diammonium ou triammonium, et que l'on conduit une réaction d'échange d'ions entre au moins quelques-uns
des ions interstitiels échangeables et au moins
30 quelques-uns des cations échangés, pour flocculer ainsi le silicate.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que l'on a fait gonfler le silicate en mettant en contact le silicate en feuilles 2:1 avec un
35 liquide polaire, pendant une période de temps

suffisante pour provoquer le gonflement des couches et la formation d'un gel.

19. Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé par le fait que :

- 5 (1) on réalise une dispersion homogène de :
- (a) une matière consistant en un silicate en feuilles 2:1 présentant une densité moyenne de charge allant de -0,4 à environ -1,0, et contenant du mica, de la vermiculite ou leurs mélanges,
 - 10 (b) un oligomère organique; et
 - (c) une solution polaire; et
- (2) on met en contact la dispersion avec un flocculant cationique, pour former ainsi un floc de silicate qui contient l'oligomère organique.
- 15

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que l'on transforme la dispersion homogène de l'étape (1) en un film, lequel est ensuite mis en contact avec le flocculant à l'étape (2).

20 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisé par le fait que l'on moule la dispersion de silicate en feuilles 2:1 gonflé, pour former un article avant de le mettre en contact avec les composés diammonium ou triammonium.

25 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, caractérisé par le fait que l'on combine la dispersion de silicate en feuilles 2:1 gonflé avec une matière fibreuse non tissée, ou avec une matière fibreuse tissée, avant de la mettre en contact avec les composés diammonium ou triammonium.

30

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 22, caractérisé par le fait que l'on combine ensuite le produit constitué par le silicate flocculé avec des fibres.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 23, caractérisé par le fait que l'on combine la dispersion de silicate en feuilles 2:1 gonflé avec l'oligomère organique avant de la mettre
5 en contact avec les composés diammonium ou triammonium.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8800189
BO 844

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	GB-A-2 172 883 (ARMSTRONG WORLD INDUSTRIES INC.) * page 2, lignes 13-52 * ---	1,17	C 04 B 14/20 C 01 B 33/20
P,A	FR-A-2 589 459 (ARMSTRONG WORLD INDUSTRIES INC.) * page 2, ligne 6 - page 3, ligne 36 * ---	1,17	
A	EP-A-0 115 398 (CORNING GLASS WORKS) * page 3, ligne 16 - page 8, ligne 20 * ---	1,17	
A	GB-A-2 166 127 (ARMSTRONG WORLD INDUSTRIES INC.) * page 2, lignes 9-60 * -----	1,17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 04 B 14/20 C 01 B 33/20
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
25-06-1991		CLEMENT J. P.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8800189
BO 844

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 10/07/91

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A- 2172883	01-10-86	AU-B- 577453	22-09-88
		AU-A- 5487886	02-10-86
		CA-A- 1257054	11-07-89
		CH-A- 670444	15-06-89
		DE-A- 3606217	25-09-86
		FR-A, B 2579198	26-09-86
		JP-A- 61222920	03-10-86
		LU-A- 86369	24-06-86
		NL-A- 8600740	16-10-86
		SE-A- 8601349	26-09-86
		US-A- 4877484	31-10-89
		US-A- 4990405	05-02-91
		FR-A- 2589459	07-05-87
AU-B- 578171	13-10-88		
AU-A- 6465086	07-05-87		
BE-A- 905690	04-05-87		
CH-A- 674002	30-04-90		
DE-A, C 3636850	07-05-87		
GB-A, B 2184107	17-06-87		
JP-A- 62106839	18-05-87		
LU-A- 86645	04-05-87		
NL-A- 8602757	01-06-87		
SE-C- 463712	23-05-91		
SE-A- 8604673	05-05-87		
EP-A- 0115398	08-08-84		
		CA-A- 1201256	04-03-86
		JP-A- 59155482	04-09-84
GB-A- 2166127	30-04-86	AU-B- 573011	26-05-88
		AU-A- 4425485	24-04-86
		BE-A- 903446	03-02-86
		CA-A- 1241506	06-09-88
		CH-A- 670081	12-05-89
		DE-A- 3535031	24-04-86
		FR-A- 2572068	25-04-86
		JP-B- 2055396	27-11-90
		JP-A- 61097155	15-05-86

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8800189
BO 844

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 10/07/91

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A- 2166127		LU-A- 86125 NL-A- 8502815 SE-A- 8504856 US-A- 4762643 US-A- 4707298	24-03-86 16-05-86 19-04-86 09-08-88 17-11-87
