



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 886.829

Classif. Internat.: B01D

Mis en lecture le:

23 -06- 1981

Le Ministre des Affaires Économiques,

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.K. Fritzsche, H.P. Holladay et M.L. Woodcock)

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet
déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 3 janvier 1980,
n° 109.425 et le 25 novembre 1980, n° 209.807 au nom
de A.K. Fritzsche, H.P. Holladay et M.L. Woodcock 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.

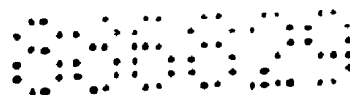
Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 23 juin 1981

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPETEUR



B. 16.281

36-52-0430A BG

La Société dite : MONSANTO COMPANY

"Feuilles tubulaires pour appareils de perméation".

Inventeurs : ALFRED KEITH FRITZSCHE, HARRY PHILIP
HOLLADAY et MAURICE LUCIEN WOODCOCK.

Revendication de deux demandes de brevets déposées aux
Etats-Unis d'Amérique le 3 janvier 1980 sous le n°
109.425 et le 25 novembre 1980 sous le n° 209.807,
aux noms des inventeurs.

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 formées à partir d'une composition résineuse liquide contenant une résine polyglycidique et une charge finement divisée.

Les appareils de perméation comportant des membranes à fibres creuses sont souvent avantageux en 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 être suffisamment 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).

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 les conduits des 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 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 tubulaire peuvent altérer considérablement le rendement de l'appareil de perméation, car des fractions ne subissant pas la perméation peuvent passer, via ces fuites.



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 le 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 d'une opération de séparation envisagée.

En règle générale, on fabrique des feuilles tubulaires en utilisant une composition résineuse liquide dans laquelle la résine peut être naturelle ou synthétique et que l'on
20 peut appliquer sur les 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 composition résineuse liquide 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 composition résineuse liquide 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'engendre pas, dans ces dernières, des tensions altérant
10 l'intégrité de ces membranes ;

4. la composition résineuse liquide 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 composition résineuse liquide. (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 6. en particulier avec des compositions résineuses liquides contenant 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
30 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 composition résineuse liquide doit être suffisamment basse pour que ce liquide puisse pénétrer aisément à travers ce faisceau ;

8. la composition résineuse 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 composition résineuse liquide 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 composition résineuse liquide 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.

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 Etats-Unis d'Amérique n° 3.499.062 accordé le 3 mars 5 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 brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.422.008 accordé le 14 janvier 1969 au nom de McLain, on décrit l'uti- 10 lisation 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 caoutchoucs synthétiques, thermodurcissables et des résines acryliques peuvent également être appropriés. Parmi 15 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 fluorocarbones, les résines vinyliques, les styrènes, 20 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).

Les résines époxy sont les résines de loin 25 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 fabrication de feuilles tubulaires destinées à des appareils 30 de perméation. Dans ce brevet, il est suggéré que les polyépoxydes englobent les polyéthers glycidiques de phénols polyhydriques tels que le résorcinol, le catéchol, l'hydroquinone, le phloroglucinol, le 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)propane (bisphénol A), la 4,4'-dihydroxybenzophénone, le 1,1-bis(4-hydroxyphényl)éthane, le 35 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 plus souvent, la résine époxy décrite spécifiquement par Schrader comprend un éther diglycidyle de bisphénol A.

5 La composition résineuse de Schrader contient également une amine aromatique comme agent durcissant et une faible quantité (spécifiquement environ 0,5 à 5 parties par 100 parties de résine) d'un agent thixotrope apparemment destiné à réduire l'effet de mèche, tout en permettant

10 néanmoins la pénétration de la composition résineuse dans un faisceau de fibres. Dans le brevet de Schrader, il est stipulé que la silice colloïdale ("Cab-O-Sil") est un agent thixotrope utile et il est suggéré que l'on peut utiliser une variété d'autres agents thixotropes

15 tels que des argiles, des argiles à modification organique, des silices à modification organique, ainsi que des dérivés chimiques de l'huile de ricin. Schrader stipule également que des agents de couplage, des diluants réactifs, des plastifiants, des agents favorisant

20 la liaison et des accélérateurs de durcissement peuvent être des ingrédients facultatifs.

Bien qu'il existe différentes propositions suggérant des matières pour feuilles tubulaires destinées à des appareils de perméation contenant des membranes à fibres creuses, dans de nombreux cas, ces matières peuvent être dépourvues d'une ou de plusieurs propriétés souhaitables telles que la résistance aux produits chimiques, l'absence de tensions internes, la facilité de fabrication, l'absence de risques intolérables de toxicité, l'absence de températures de durcissement excessivement élevées, etc. En règle générale, le rendement que l'on exige d'une feuille tubulaire, dépendra des conditions opératoires escomptées de l'appareil de perméation. On a constaté que des appareils de perméation contenant des membranes à fibres creuses pou-

25

30

35

vaient être utilisés pour le dessalage, l'ultrafiltration et l'hémodialyse. En règle générale, ces opérations

J

de séparation créent des milieux ambiants relativement modérés, c'est-à-dire que les courants traités contiennent, en concentrations faibles, voire nulles, des fractions pouvant exercer une influence néfaste sur la matière dont sont constituées les feuilles tubulaires (par exemple, par la perte d'intégrité ou de résistance physique ou par gonflement). De plus, dans des opérations telles que l'hémodialyse, dans lesquelles une différence de pression faible, voire nulle est exercée en travers de la feuille tubulaire, la résistance physique de celle-ci n'est pas un facteur primordial. En conséquence, il existe une plus grande liberté pour le choix de la composition résineuse liquide destinée à la fabrication d'une feuille tubulaire. Par exemple, les aspects tels que la résistance physique et la résistance aux produits chimiques peuvent être sacrifiés pour éviter que des températures élevées soient atteintes ou provoquées au cours du durcissement, pour obtenir une composition résineuse liquide d'une fluidité souhaitable pour qu'elle puisse pénétrer dans un faisceau préalablement assemblé et constitué de membranes à fibres creuses, ainsi que pour assurer une bonne adhérence de la feuille tubulaire à ces membranes. Même avec des appareils de perméation fonctionnant dans des conditions relativement modérées, on peut toujours rencontrer de grandes difficultés lorsqu'il s'agit d'obtenir une composition résineuse liquide appropriée pour former une feuille tubulaire. Manifestement, ces difficultés s'accroissent lorsque la feuille tubulaire doit avoir une haute résistance physique et une haute résistance aux produits chimiques.

Un des problèmes qui a été particulièrement gênant dans la fabrication de feuilles tubulaires, en particulier, dans la fabrication de feuilles tubulaires ayant une haute résistance physique et une haute résistance aux produits chimiques, réside dans les températures de pointe qui peuvent être atteintes au cours

du durcissement d'une composition résineuse liquide par suite des réactions exothermiques de durcissement. Par exemple, des appareils de perméation ayant des dimensions suffisamment importantes pour être intéressants, par exemple, pour des séparations gaz/gaz, peuvent comporter des feuilles tubulaires nécessitant au moins 0,5, par exemple, au moins 1 kg de composition résineuse liquide. En raison de la conductibilité thermique généralement médiocre de ces résines et également en raison de la nature fortement exothermique de leurs réactions de durcissement, ces grandes quantités de composition résineuse liquide peuvent engendrer des températures suffisamment élevées pour détériorer les membranes à fibres creuses et créer des tensions thermiques, par exemple, entre une zone comportant des membranes à fibres creuses et une zone dépourvue de ces membranes.

Une méthode qui peut être adoptée pour éviter ces températures élevées, consiste à fabriquer la feuille tubulaire, par exemple, en procédant à une série de coulées successives de la composition résineuse liquide, une solidification ayant lieu lors de chaque coulée avant d'entamer la coulée suivante. Etant donné que, lors de chaque coulée, le volume est moins important que la quantité totale requise pour fabriquer la feuille tubulaire, on peut réduire la température maximale atteinte lors de chaque coulée. Toutefois, l'interface entre chaque coulée peut donner lieu à des affaiblissements structuraux et un laps de temps supplémentaire considérable peut être nécessaire pour effectuer plusieurs coulées en vue de fabriquer une feuille tubulaire, comparativement au temps requis pour la fabrication d'une feuille tubulaire en une seule coulée. Une autre méthode peut consister à refroidir la composition résineuse liquide au cours du durcissement, par exemple, en utilisant un moule pouvant être refroidi au cours du durcissement de la résine ou en faisant passer un fluide

de refroidissement à travers les membranes à fibres creuses au cours du durcissement de la résine. En conséquence, cette méthode peut nécessiter certains équipements et procédés complexes. De plus, étant donné que les compositions résineuses liquides ont habituellement des caractéristiques de transfert de chaleur médiocres, le refroidissement peut donner lieu à des différences de température exagérées dans la composition résineuse liquide au cours du durcissement et, partant, il peut en résulter un risque d'apparition de tensions thermiques intolérables à l'intérieur de la feuille tubulaire ; de plus, les zones plus froides de cette feuille tubulaire au cours du durcissement risquent de ne pas acquérir le degré de réticulation souhaité. De plus, si la feuille tubulaire est maintenue à ces températures plus basses, le temps requis pour atteindre le degré de durcissement souhaité peut être trop long pour être intéressant du point de vue commercial.

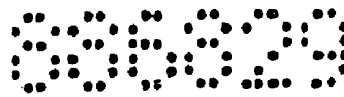
Des charges ont généralement été appliquées dans les formulations de résines époxy afin de réduire le retrait, d'améliorer la résistance aux chocs thermiques, de dissiper la chaleur, de conférer des propriétés ignifuges et de réduire les prix de revient (voir, par exemple, Shimp, "Non-Fibrous Fillers for Epoxy Resins" (= charges non fibreuses pour résines époxy), Technical Bulletin 1667, publié par "Celanese Coatings Company" en 1967). Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.018.260 accordé le 23 janvier 1962 au nom de Creighton Jr., on suggère des formulations de résines époxy pour la fabrication d'articles tels que des vis, des outils, des gabarits, des matrices, des moules, des articles moulés, des modèles et des porte-outils. Les formulations décrites dans ce brevet contiennent des particules métalliques finement divisées (par exemple, des particules d'acier) dans un rapport volumétrique de 32 à 90% de métal pour 68 à 10% de résine. Une des fonctions de ces particules métalliques est décrite dans la colon-

ne 2, lignes 21 à 29 de ce brevet :

"La polymérisation de la résine donne lieu à une réaction exothermique qui est habituellement né-
faste dans des articles relativement épais, étant
5 donné que la résine elle-même est un mauvais conduc-
teur de chaleur. Toutefois, dans la forte propor-
tion dans laquelle elles sont utilisées suivant l'in-
vention, les particules métalliques servent de con-
ducteurs de chaleur depuis les parties internes de la
10 masse jusqu'à la surface de celle-ci, évitant ainsi
les effets préjudiciables de la chaleur de la polymé-
risation."

Toutefois, on admet généralement que les char-
ges augmentent la viscosité d'une composition résineuse
15 liquide. De plus, si la viscosité de la composition
résineuse liquide n'est pas suffisamment élevée, les
charges peuvent se déposer, même au cours du durcisse-
ment. Dès lors, il peut exister une perte d'uniformité
dans le durcissement, ainsi que dans les températures
20 atteintes au cours de ce dernier.

De nombreuses recherches ont été effectuées
et une abondante littérature a été publiée sur la tech-
nologie générale des résines époxy (voir, par exemple,
Lee et Neville, Handbook of Epoxy Resins, 1967, "Epoxy
25 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 ré-
sines époxy ont trouvé des applications largement ré-
pandues pour les revêtements, les collages, les enro-
30 bages électriques, les outillages, les parquages,
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
35 de traitement, leur temps de durcissement, leur résis-
tance à la déformation thermique et analogues. En con-



séquence, 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. Bien que des propriétés et des effets généraux puissent être attribués à différentes résines époxy, lorsqu'on recherche une résine époxy appropriée pour une application particulière, il peut toujours être nécessaire de faire preuve d'ingéniosité et c'est particulièrement le cas en ce qui concerne le choix des matières pour feuilles tubulaires dans lesquelles on peut utiliser des membranes à fibres creuses très sensibles et pour lesquelles une haute résistance physique et une haute résistance aux produits chimiques peuvent être requises.

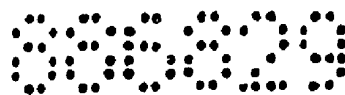
Suivant la présente invention, on prévoit des appareils de perméation contenant des membranes à fibres creuses et comportant des feuilles tubulaires contenant une résine solide durcie et une charge. Suivant la présente invention, on peut fabriquer aisément des feuilles tubulaires contenant des charges, notamment par des techniques de fabrication consistant à couler une composition résineuse liquide autour d'un faisceau préalablement assemblé et constitué de membranes à fibres creuses. De plus, la charge peut être utilisée sans exercer un effet néfaste intolérable sur la pénétration de la composition résineuse liquide à travers les membranes à fibres creuses, ou sur l'effet de mèche. Suivant la présente invention, on peut avantageusement fabriquer la feuille tubulaire en une seule coulée afin de minimiser le temps requis pour sa fabrication et la résine peut être durcie à une température appropriée sans devoir utiliser un équipement complexe afin de réduire le temps de durcissement au minimum et d'atteindre un degré de durcissement uniforme maximum dans toute la feuille tubulaire, essentiellement sans tensions internes.

Les feuilles tubulaires des appareils de perméation de la présente invention comprennent une compo-



sition résineuse solidifiée et durcie formée à partir d'une composition résineuse liquide contenant une résine constituée d'une quantité pondérale prépondérante d'une résine polyglycidylrique, une composition d'un agent durcissant et une charge finement divisée. Suivant la présente invention, la résine a une viscosité d'environ 500 à 12.000 centipoises à la température ambiante et la résine polyglycidylrique a une viscosité d'environ 1.000 à 30.000 centipoises à 25°C. Très souvent, la composition résineuse liquide a une viscosité d'environ 1.000 à 10.000 centipoises à 25°C. Sauf indication contraire, toutes les viscosités mentionnées dans la présente spécification sont des viscosités de Brookfield et elles sont déterminées à 25°C. De préférence, la résine contient une quantité pondérale prépondérante d'éther diglycidylrique ayant un poids moléculaire moyen en poids d'au moins environ 300, ainsi qu'une faible quantité d'éther diglycidylrique ayant un poids moléculaire moyen en poids inférieur à environ 250.

Sous un aspect préféré de l'invention, la composition d'agent durcissant contient au moins deux agents durcissants, un agent augmentant la viscosité et un agent solidifiant. L'agent augmentant la viscosité réagit rapidement avec les groupes glycidyle contenus dans la résine et il est prévu en une quantité suffisante pour accroître la viscosité de la composition résineuse liquide de façon à réduire la tendance de la charge à se séparer de la composition résineuse liquide, cependant que la quantité de cet agent augmentant la viscosité est suffisamment faible pour ne pas élever exagérément la température de la composition résineuse liquide par les réactions exothermiques de durcissement. L'agent solidifiant réagit plus lentement avec les groupes glycidyle de la résine que l'agent augmentant la viscosité. En conséquence, le laps de temps au cours duquel a lieu le durcissement de la résine, peut être prolongé jusqu'à



ce que la chaleur dégagée au cours du durcissement exothermique puisse être progressivement dissipée et qu'ainsi, la température régnant dans toute la feuille tubulaire au cours du durcissement puisse être relativement uniforme afin d'assurer un degré de durcissement relativement uniforme dans toute la feuille tubulaire. De plus, en laissant se dissiper la chaleur produite par les réactions exothermiques de durcissement, on peut éviter des températures excessivement élevées au cours du durcissement de la résine.

Suivant l'invention, les charges pouvant être utilisées pour former les feuilles tubulaires peuvent être constituées d'une large variété de matières solides. Fréquemment, des charges appropriées ont des densités d'environ 1 à 10, de préférence, d'environ 2 à 8, par exemple, d'environ 2 à 5 g par cm³ à 25°C. Parmi ces charges, il y a, par exemple, les charges inorganiques, les charges inorganiques à modification organique, de même que les charges organiques. Parmi les charges inorganiques, il y a, par exemple, les matières du type à base de silice telles que la silice, les silicates d'aluminium (argiles, feldspath, mica, etc.), le silicate de sodium, le borosilicate de sodium, le talc, la wollastonite ; des métaux et des oxydes de métaux tels que l'aluminium, l'oxyde d'aluminium, le fer, l'oxyde de fer, l'acier, le cuivre, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de calcium, le dioxyde de titane, le zinc, etc. ; des sels inorganiques tels que le sulfate de baryum, le carbonate de calcium, le sulfate de titane, etc. ; et analogues. Parmi les charges inorganiques à modification organique, il y a, par exemple, des charges inorganiques telles que celles décrites ci-dessus avec des agents de couplage contenant des groupes organiques. Habituellement, le couplage a lieu par l'intermédiaire d'atomes difonctionnels et trifonctionnels tels que les atomes d'oxygène, de soufre et d'azote qui font partie d'une fraction organique pouvant être un groupe alkyle, un groupe alcé-

nyle, un groupe aryle (y compris un groupe alcaryle) ou un groupe hétérocyclique (les hétéro-atomes étant habituellement au moins un atome d'azote, un atome d'oxygène ou un atome de soufre). Fréquemment, la fraction
5 organique contient un à environ 50 atomes de carbone, par exemple, environ 1 à 20 atomes de carbone. Des fractions silane peuvent également être utiles et elles peuvent contenir 1 à environ 20 ou 30 atomes de silicium. Les fractions organiques et les fractions silane peuvent
10 contenir des groupes fonctionnels tels qu'un groupe amino, un groupe glycidyle, un groupe mercapto, un groupe hydroxy, un groupe acrylique, un groupe méthacrylique, etc. De même, la liaison de couplage peut être, par exemple, une liaison éther ou amine ou encore une liaison phosphi-
15 to, pyrophosphato, phosphato, carboxy, sulfonyle, amido, etc. Les agents de couplage peuvent fréquemment englober les glycols, la glycérine, la triéthanolamine, les glycidyltrialcoxysilanes, le vinylsilane, les phosphites de dialkyle, etc. Les charges organiques sont habituelle-
20 ment des résines solides, de préférence, des résines thermodurcissables telles que les résines phénoliques, les résines époxy, etc.

De préférence, la charge est à l'état de particules par opposition à l'état fibreux afin de minimiser
25 ses effets sur la viscosité de la composition résineuse liquide et permettre ainsi, à cette dernière, de pénétrer dans les membranes à fibres creuses. Fréquemment, la granularité moyenne et la granulométrie des particules, de même que le rapport de surface spécifique par
30 unité de volume de la charge contribuent à assurer l'effet de celle-ci sur les propriétés rhéologiques de la composition résineuse liquide. Dans de nombreux cas, la section transversale maximale moyenne des particules est inférieure à environ 200 microns, par exemple, d'en-
35 viron 1,5 à 150 microns et le plus souvent, d'environ 2 à 100 microns, par exemple, d'environ 2 à 50 microns.

Dans certains cas, la dimension maximale moyenne des particules est d'environ 2 à 30 microns. Habituellement, la charge est fortement dépourvue (par exemple, moins d'environ 5% en poids, calculés sur le poids total de la charge) de particules d'une section transversale maximale inférieure à environ 1 micron. De préférence, la charge ne doit pas avoir une surface spécifique exagérément élevée afin que la viscosité de la composition résineuse liquide soit suffisamment réduite pour permettre la pénétration entre les membranes à fibres creuses. En règle générale, le rapport entre la surface spécifique et le poids des charges pouvant être utilisées pour réaliser les feuilles tubulaires de la présente invention est inférieur à environ 5, notamment inférieur à environ 3, par exemple, d'environ 0,01 ou 0,05 à 2,5, notamment d'environ 0,1 à 2 ou 2,5 m²/g. La surface spécifique d'une charge peut être déterminée par n'importe quelle technique appropriée, par exemple, la technique analytique classique d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller pour la détermination des surfaces spécifiques. Fréquemment, le rapport d'aspect des charges (basé sur les dimensions globales des charges en particules) est d'environ 1:1 à 50:1 et parfois d'environ 1:1 à 20:1.

La quantité de charge utilisée est au moins suffisante pour réduire la température de pointe atteinte au cours du durcissement de la résine. La charge peut réduire cette température de pointe atteinte au cours du durcissement de la résine : (1) en réduisant la quantité de résine requise pour former la feuille tubulaire, si bien qu'il y a moins de groupes glycidyle disponibles pour la réaction avec dégagement de chaleur, (2) en prévoyant une masse destinée à absorber la chaleur dégagée par les réactions exothermiques de durcissement et (3) en facilitant le transfert de la chaleur à l'intérieur de la feuille tubulaire. Très souvent, la charge représente au moins environ 5, de préférence, au moins environ 10 ou 15% en volume de la composition

résineuse liquide. La quantité de la charge est avantageusement inférieure à environ 35, de préférence, inférieure à environ 30% en volume de la composition résineuse liquide afin d'assurer la pénétration adéquate de celle-ci entre les membranes à fibres creuses. Le plus fréquemment, la charge représente environ 15 à 25% en volume de la composition résineuse liquide.

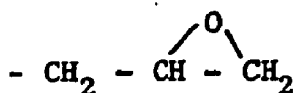
La résine représente souvent au moins environ 30 et souvent, au moins environ 40% en poids de la composition résineuse liquide. A l'exclusion de la charge, la résine peut représenter environ 60 à 95, par exemple, environ 85 à 95% de la composition résineuse liquide. La viscosité de la résine peut être d'environ 500 à 12.000 centipoises à 25°C et elle est le plus souvent d'environ 2.000 à 10.000 centipoises à 25°C.

La résine contient une quantité pondérale prépondérante d'une résine polyglycidylrique. La résine polyglycidrique contient un ou plusieurs composés diglycidyliques (y compris des prépolymères à terminaison diglycidyle). De même, la résine polyglycidrique peut éventuellement contenir des composés glycidyliques trifonctionnels ou d'une fonctionnalité supérieure. Les composés triglycidyliques et des composés d'une fonctionnalité supérieure (par exemple, les résines novolakes) 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, puisqu'aussi bien l'agent durcissant à base d'imidazole assure très souvent une réticulation adéquate pour obtenir 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 polyglycidrique. 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. La viscosité de la résine polyglycidylrique peut souvent se situer entre environ 1.000 et 30.000, par exemple, entre environ 4.000 et 25.000 centipoises et de nombreuses résines polyglycidylriques intéressantes ont des viscosités d'environ 5.000 à 15.000 ou 20.000 centipoises à 25°C.

Les résines polyglycidylriques utiles pour réaliser les feuilles tubulaires de la présente invention sont souvent obtenues sous forme du produit glycidylrique 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 glycidylrique, 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 glycidylrique. Ces réactions sont décrites d'une manière générale dans la littérature relative à la technique époxy (voir, par exemple, Lee et Neville, "Handbook of Epoxy Resins", 1967).

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



Les composés organiques formant la résine polyglycidylrique 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/

15

$$\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 \right]_n$$

20

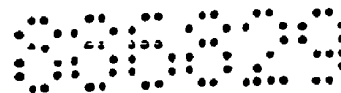
$$-\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3$$

Sous un aspect de la présente invention, la résine polyglycidylrique contient une importante quantité d'éther diglycidylrique ayant un poids moléculaire moyen en poids d'au moins environ 300, ainsi qu'une faible quantité d'éther diglycidylrique ayant un poids moléculaire moyen en poids inférieur à environ 300, de telle sorte que la résine ait une viscosité désirée. De préférence, les éthers diglycidyliques d'un poids moléculaire supérieur contiennent des groupes aromatiques afin de conférer une résistance physique et une résistance aux produits chimiques à la feuille tubulaire. Toutefois, ces éthers diglycidyliques d'un poids moléculaire supérieur ont souvent des viscosités élevées qui peuvent être inopportunes pour assurer la pénétration entre les membranes à fibres creuses ; de plus, ces éthers diglycidy-



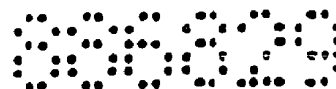
liques peuvent réagir assez lentement avec les agents durcissants. Les éthers diglycidyliques d'un poids moléculaire inférieur ont généralement des viscosités inférieures aux éthers diglycidyliques d'un poids moléculaire supérieur et, partant, ils peuvent être utilisés pour
5 réduire la viscosité de la résine. En conséquence, ils sont souvent appelés "diluants réactifs". Etant donné que les éthers diglycidyliques d'un poids moléculaire inférieur comportent avantageusement deux groupes glycidyle, ils n'ont pas tendance à venir se placer à la terminaison de la structure de la chaîne polymère au cours
10 du durcissement. En conséquence, les éthers diglycidyliques d'un poids moléculaire inférieur n'altèrent pas sensiblement la résistance physique et la résistance aux produits chimiques de la feuille tubulaire comme ce pourrait être le cas avec un éther glycidylique monofonctionnel. De plus, les éthers diglycidyliques d'un poids moléculaire inférieur peuvent réagir plus rapidement avec
15 l'agent durcissant, favorisant ainsi un accroissement souhaitable de la viscosité de la composition résineuse liquide au cours des premiers stades du durcissement, de telle sorte qu'un dépôt exagéré de la charge ne puisse se produire.

En utilisant au moins deux éthers diglycidyliques d'un poids moléculaire variable dans la résine
25 polyglycidylique, on dispose d'une grande souplesse dans le choix des éthers diglycidyliques devant être utilisés pour réaliser la feuille tubulaire. Par exemple, un éther diglycidylique pouvant avoir d'excellentes propriétés de résistance physique et de résistance aux
30 produits chimiques, peut être déficient en ce qui concerne l'effet de mèche, la viscosité ou la réactivité et il peut être combiné avec un autre éther diglycidylique afin de remédier à une ou plusieurs de ces déficiences sans pour autant altérer trop fortement les
35 propriétés avantageuses assurées par le premier éther diglycidylique. Fréquemment, les éthers diglycidyliques



d'un poids moléculaire supérieur ont des poids moléculaires moyens en poids d'environ 300 à 500 ou 600, par exemple, d'environ 300 à 400, de préférence, d'environ 330 à 390, ainsi que des viscosités d'environ 4.000 à 20.000 ou 30.000 centipoises à 25°C. Un éther diglycidylique préféré d'un poids moléculaire supérieur est l'éther diglycidylique de bisphénol A. Parmi d'autres éthers diglycidyliques utiles d'un poids moléculaire supérieur, il y a les éthers diglycidyliques de la 4,4'-dihydroxybenzophénone, du 1,1'-bis(4-hydroxyphényl)-butane, du bis(2-hydroxynaphtyl)méthane, du 2,2'-bis(4-hydroxyphényl)butane, de la 4,4'-dihydroxydiphénylsulfone, de l'acide linoléique dimère, du 2,4,4'-trihydroxydiphényle, du 2,2',4,4'-tétrahydroxydiphényle, du bis-résorcinol F, de la bisphénolhexafluoracétone, du 1,1-bis(4-hydroxyphényl)éthane ou d'autres composés semblables, par exemple, ceux comportant deux groupes hydroxyphényle terminaux. Les éthers diglycidyliques d'un poids moléculaire inférieur ont fréquemment des poids moléculaires moyens en poids inférieurs à environ 300, par exemple, d'environ 210 à 250. De préférence, les éthers diglycidyliques d'un poids moléculaire inférieur ont des viscosités inférieures à environ 5.000 centipoises à 25°C, par exemple, d'environ 100 ou 500 à 2.000 centipoises à 25°C.

Parmi les éthers diglycidyliques appropriés d'un poids moléculaire inférieur, il y a les éthers alkyl-diglycidyliques dans lesquels le groupe alkyle contient 4 à 10 atomes de carbone, par exemple, un groupe butyle, un groupe pentyle, un groupe néopentyle, un groupe 2-méthylbutyle, un groupe hexyle, un groupe décyle, etc. ; un éther phényl-diglycidylique ou un éther alcaryl-diglycidylique dans lequel le groupe alcaryle contient jusqu'à 8 atomes de carbone. Les éthers diglycidyliques préférés d'un poids moléculaire inférieur sont les éthers alkyl-diglycidyliques dans lesquels le groupe alkyle contient 4 à 7 atomes de carbone,



par exemple, l'éther néopentyl-diglycidylique (également connu sous le nom de "éther diglycidylique de néopentyl-glycol"). De préférence, les éthers diglycidyliques d'un poids moléculaire inférieur ont de très
5 faibles tensions de vapeur de façon à minimiser les risques d'inhalation d'éthers diglycidyliques évaporés au cours de la préparation de la composition résineuse liquide ou au cours de la fabrication de la feuille tubulaire. Très souvent, l'éther diglycidylique d'un poids
10 moléculaire inférieur représente moins d'environ 30, par exemple, environ 0,5 à 20, notamment, environ 0,5 à 15% en poids de la résine polyglycidylique.

La résine peut également contenir un composé monoglycidylique et, très souvent, des résines polyglycidyliques disponibles dans le commerce contiennent des
15 composés monoglycidyliques comme impuretés ou comme additifs. Les composés monoglycidyliques servent souvent à réduire la viscosité de la composition résineuse liquide et ils sont parfois appelés "diluants réactifs".
20 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 et, partant, ces composés monoglycidyliques re-
25 présentent habituellement moins d'environ 40, de préférence, moins d'environ 30% en poids de la résine. Dans les cas où une haute résistance physique et une haute résistance aux produits chimiques dans la feuille tubulaire sont essentielles, il est préférable que les com-
30 posés monoglycidyliques éventuels représentent moins d'environ 10, par exemple, essentiellement 0 à environ 5% en poids de la résine. Parmi les composés monoglycidyliques, il y a, par exemple, l'éther butyl-glycidylique, l'éther pentyl-glycidylique, l'éther phényl-
35 glycidylique, l'éther glycidylique de 2-éthylhexanol, etc.

Habituellement, dans la technique des résines époxy, les résines glycidyliques sont caractérisées en termes d'"équivalent époxyde" ou de "poids équivalent époxy", c'est-à-dire le poids (en grammes) de la résine glycidylique contenant un équivalent-gramme de résine époxy. Dès lors, dans un composé diglycidylique, le "poids équivalent époxy" serait la moitié du poids moléculaire du composé. Le poids équivalent époxy est utile pour faciliter la détermination de la quantité d'agent durcissant devant être employé dans la composition résineuse liquide. Fréquemment, les résines utilisées pour réaliser les feuilles tubulaires de la présente invention ont des "poids équivalents époxy" d'environ 75 à 300, par exemple, d'environ 125 à 250 et le plus souvent, d'environ 150 à 200 g. Certaines résines intéressantes ont des "poids équivalents époxy" d'environ 150 à 180 g.

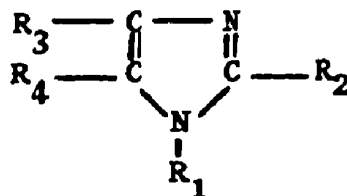
La résine de la composition résineuse liquide peut également contenir d'autres matières polymères qui sont en phase liquide dans la composition résineuse liquide et sont solidifiées lorsque cette composition est solidifiée. Parmi les autres matières polymères, on peut mentionner, par exemple, les résines phénoliques, les polycarbonates, les polysulfones, les polyimides, les polyamides, etc. Si elles sont utilisées, ces autres résines représentent habituellement moins d'environ 10% en poids de la résine. La composition résineuse liquide contient également une composition d'agent durcissant. Cette composition d'agent durcissant peut contenir un ou plusieurs composés comportant des groupes réagissant avec les groupes glycidyle et elle peut englober des composés qui, par exemple, catalysent la réaction de durcissement. De préférence, les composés intervenant dans la composition d'agent durcissant peuvent consommer (soit par réaction directe, soit par catalyse) au moins environ deux groupes glycidyle par molécule. Dès lors, les composés préférés pour la composition d'agent durcissant sont habituellement au moins

difonctionnels, encore que l'on puisse parfaitement
 utiliser des composés monofonctionnels favorisant des
 réactions complémentaires de groupes glycidyle. Parmi
 les composés comportant au moins un groupe fonctionnel
 pouvant réagir avec un groupe glycidyle, il y a, par exem-
 ple, les polyamines telles que l'isopropylamine, les po-
 lyméthylène-diamines, les polyalkyléther-diamines, les di-
 alkylène-triamines (par exemple, la diéthylène-triamine),
 les trialkylène-tétramines (par exemple, la triéthylène-
 tétramine), le diéthylaminopropylène, la N-aminoéthyl-
 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-phé-
 nylène-diamine, la m-xylylène-diamine, le 4,4'-diamino-
 diphényl-méthane, la diaminodiphénylsulfone, la pipéra-
 zine, la N-méthylpipérazine, la pipéridine, le 2,4,6-
 tris(diméthylaminométhyl)phénol (DMP-30), le sel tri-2-
 éthylhexoate de DMP-30, les polyamines aliphatiques mo-
 difiées 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 pro-
 duits d'addition d'amino-alcoxysilanes et d'oxyde de
 propylène, les hydroxypolyamines, les agents durcissants
 à base d'imidazole, etc.; les agents durcissants acides
 tels que le trifluorure de bore, le chlorure d'aluminium,
 la monoéthylamine de trifluorure de bore, l'anhydride ma-
 léique, l'anhydride phtalique, l'anhydride chlorendique, le
 dianhydride pyromellitique, le dianhydride benzophénone-té-
 tracarboxylique, 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(anilinophénylphosphi-
 ne-oxyde) de p-phénylène); les urées (y compris les
 urées substituées et les composés d'urée-formaldéhyde);
 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-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-diméthylaminoéthoxy)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.

Un des groupes préférés de composés utilisés pour le durcissement des résines polyglycidyliques est celui des agents durcissants à base d'imidazole comme décrit par A. Zampini dans une demande de brevet connexe de la Demanderesse, mentionnée ici à titre de référence (faisant partiellement suite à la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 109.428 déposée le 3 janvier 1980).

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



dans laquelle R₁, R₂, R₃ et R₄ peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe alkyle (par exemple, un groupe alkyle contenant 1 à environ 12 atomes de carbone, de préférence, 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 aralkyle (par exemple, un groupe aryle ou aralkyle monocyclique ou bicyclique contenant 6 à environ 15 atomes de carbone). En outre, R_2 , R_3 et R_4 peuvent représenter 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 (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 benzimidazole. Chacun des radicaux R_1 , R_2 , R_3 et R_4 peut être substitué, par exemple, par un groupe hydroxy ou 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-butyylimidazole, 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 composition résineuse 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 sur-

fondu à la température ambiante et il a, à cette température, une viscosité d'environ 4.000 à 6.000 centipoises. Les agents durcissants à base d'imidazole peuvent assurer un temps de traitement suffisant avec la composition résineuse liquide, même à des températures légèrement élevées, avant que la viscosité de cette composition résineuse liquide ne commence à augmenter de manière importante par suite du durcissement et ce, afin de faciliter la pénétration de cette composition résineuse liquide dans un faisceau de membranes à fibres creuses. De plus, on a constaté non seulement que les agents durcissants à base d'imidazole pouvaient assurer les faibles viscosités nécessaires pour permettre cette pénétration de la composition résineuse liquide, mais également que les propriétés d'écoulement (rhéologie) de la composition résineuse liquide pouvaient être appropriées pour assurer la pénétration à travers le faisceau de membranes à fibres creuses sans devoir recourir à des forces importantes telles que celles exercées par une coulée centrifuge. Un autre avantage réside dans le fait que l'on peut éviter des températures exothermiques maximales exagérément élevées, étant donné que la composition résineuse liquide contenant l'agent durcissant à base d'imidazole peut devoir être chauffée, par exemple, à environ 40°C ou plus, pour amorcer une réaction de durcissement rapide qui aurait tendance à donner lieu à des températures élevées suite aux réactions exothermiques de durcissement. Une importante partie du durcissement ayant lieu à des températures inférieures, on peut maintenir plus aisément un profil de température relativement uniforme dans toute la masse de la composition résineuse au cours du durcissement. Bien que les agents durcissants à base d'imidazole puissent ne pas être 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 composition résineuse li-

quide dans tout le faisceau, la hauteur de l'effet de mèche se produisant en travers de la section transversale de ce faisceau peut être relativement uniforme.

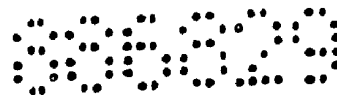
Un avantage important des agents durcissants à base d'imidazole réside dans leur aptitude à faire varier le degré de réaction exothermique éventuelle de la composition résineuse liquide au cours du durcissement en modifiant la quantité de l'imidazole utilisé. On pense que les agents durcissants à base d'imidazole non seulement réagissent avec des fractions époxy par l'intermédiaire d'un ou des deux atomes d'azote cyclique, 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 cyclique 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. 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 tubulaire, des propriétés
 5 avantages en ce qui concerne la résistance physique et la résistance aux produits chimiques.

Sous un aspect préféré de l'invention, la composition d'agent durcissant contient au moins deux
 10 agents durcissants, un agent augmentant la viscosité et un agent solidifiant pouvant assurer des réactions de durcissement par étapes. L'agent augmentant la viscosité réagit rapidement avec les groupes glycidyle de la composition résineuse liquide et il est utilisé en une
 15 quantité suffisante pour accroître la viscosité de cette composition de façon à réduire la tendance de la charge à se déposer. Toutefois, la quantité de cet agent augmentant la viscosité doit être suffisamment faible pour ne pas élever exagérément la température de la composition résineuse liquide. Fréquemment, la quantité de cet
 20 agent augmentant la viscosité est suffisante pour porter la viscosité de la composition résineuse liquide (en absence de tout autre agent durcissant ou de tout autre catalyseur de durcissement) à au moins environ 20.000, par exemple, à au moins environ 50.000 centipoises à
 25 25°C. De préférence, l'agent augmentant la viscosité a une vitesse réactionnelle suffisamment élevée pour que l'on puisse atteindre l'accroissement de viscosité souhaité à environ 35°C en une période d'environ 5 heures, par exemple, en une période d'environ 0,5 à 4 heures.
 30 Parmi les composés pouvant être utiles comme agents augmentant la viscosité, il y a des composés qui ne sont pas excessivement réactifs avec l'agent solidifiant de la composition de durcissement. Parmi les agents appropriés augmentant la viscosité, il y a les polyamines, par exemple, celles comportant au moins deux groupes amino primaires, par exemple, les polyméthylène-diamines,

les polyalkyléther-diamines, les dialkylène-triamines (par exemple, la diéthylène-triamine), les trialkylène-tétramines (telles que la triéthylène-tétramine), la méthylène-dianiline, l'isophorone-diamine, la N-amino-éthyl-pipérazine et analogues ; les polyamides ; les sels d'amines tertiaires et analogues. Très souvent, les agents souhaitables augmentant la viscosité sont pratiquement non catalytiques, c'est-à-dire que chacun des sièges réactifs de cet agent augmentant la viscosité peut provoquer la réaction d'un seul groupe glycidyle. En conséquence, l'agent augmentant la viscosité est généralement présent en une quantité inférieure à environ 40, notamment, en une quantité d'environ 1 à 40, par exemple, d'environ 10 à 25% molaires de celle requise pour assurer la réaction complète avec les groupes glycidyle de la composition résineuse liquide.

L'agent solidifiant intervenant dans la composition d'agent durcissant est prévu en une quantité au moins suffisante pour solidifier la composition résineuse liquide. L'agent solidifiant a, vis-à-vis des groupes glycidyle, une réactivité plus faible que celle de l'agent augmentant la viscosité. Par exemple, à des températures inférieures, notamment en dessous d'une température d'amorçage, par exemple, à une température d'environ 30 ou 35°C, pour de nombreux agents solidifiants, ceux-ci peuvent avoir une faible, voire aucune réactivité avec les groupes glycidyle ; toutefois, lorsqu'on élève la température de la composition résineuse liquide, la réaction entre l'agent solidifiant et les groupes glycidyle peut se dérouler et peut même avoir lieu rapidement. En conséquence, l'agent solidifiant prolonge la durée de la réaction de durcissement et permet ainsi de dissiper la chaleur libérée au cours de la réaction de durcissement afin d'éviter des températures excessives. Etant donné que l'agent augmentant la viscosité permet de maintenir la charge de manière adéquate en suspension dans la com-

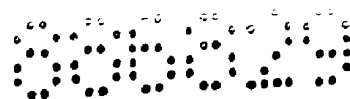


position résineuse liquide, on peut utiliser avantageusement le temps de durcissement prolongé. Des agents solidifiants appropriés englobent souvent des agents durcissants à réaction plus lente tels que les amines secondaires, les amines primaires à empêchement stérique, les agents durcissants à base d'anhydrides et analogues, comme décrit ci-dessus. Fréquemment, les agents solidifiants appropriés ont des durées de conservation en pot dans la composition résineuse liquide d'au moins environ 3, notamment d'au moins environ 4, par exemple, d'environ 4 à 24 heures à 35°C. Des agents solidifiants particulièrement préférés pour la fabrication de feuilles tubulaires d'une haute résistance physique et d'une haute résistance aux produits chimiques, sont ceux qui, directement ou indirectement (par exemple, par catalyse) consomment trois groupes glycidyle ou plus par molécule. Parmi ces agents solidifiants préférés, on peut mentionner, par exemple, les agents durcissants à base d'imidazole tels que ceux décrits ci-dessus. Un agent solidifiant hautement souhaitable est le 2-éthyl-4-méthylimidazole. Un autre agent solidifiant souhaitable est la méthylène-dianiline ou un mélange de diméthylaniline et de diphénylamine.

L'agent solidifiant est prévu en une quantité suffisante pour que la composition d'agent durcissant puisse consommer au moins environ 90, de préférence, au moins environ 95 ou 100% des groupes glycidyle de la composition résineuse liquide. De préférence, dans la composition résineuse durcie, moins d'environ 10%, notamment moins d'environ 5% des groupes fonctionnellement réactifs fournis par la composition d'agent durcissant ne réagissent pas. Lorsqu'on emploie des agents solidifiants exerçant une activité catalytique pour favoriser des réactions supplémentaires consommant des groupes glycidyle, la quantité de ces agents peut souvent influencer le degré de réticulation, c'est-à-dire le nombre de groupes glycidyle consommés par molécule d'agent durcissant. Avec des agents solidifiants tels que les agents durcissants à base d'imida-

zole, la quantité de ces derniers influence généralement le degré de réticulation. Fréquemment, des agents solidifiants catalytiques sont prévus en une quantité comprise entre environ 2 et 40, par exemple, entre environ 2 et 30, de préférence, entre environ 5 et 20% de la quantité requise pour assurer la réaction complète avec l'agent durcissant catalytique et ce, sur une base stoechiométrique. Selon une caractéristique avantageuse, l'agent augmentant la viscosité peut consommer des groupes glycidyle en une quantité suffisante pour que l'on puisse employer de plus faibles quantités de ces agents solidifiants catalytiques et, partant, obtenir un plus haut degré de réticulation que si l'on n'utilisait pas cet agent augmentant la viscosité.. On emploie très souvent ces agents solidifiants catalytiques en une quantité d'environ 0,01 à 0,5, par exemple, d'environ 0,02 à 0,25 mole d'agent solidifiant catalytique par mole de groupe glycidyle de la composition résineuse liquide. Le rapport molaire entre l'agent augmentant la viscosité et l'agent solidifiant est fréquemment d'environ 0,5:1 à 2:1, notamment d'environ 0,1:1 à 1:1, par exemple, d'environ 0,1:1 à 0,7:1.

La composition résineuse liquide peut contenir d'autres composants tels que des plastifiants, des antiplastifiants, des agents favorisant la liaison, des accélérateurs de durcissement, des agents épaississants, des colorants et des pigments. Parmi les plastifiants, il y a les phtalates (par exemple, le phtalate de dibutyle et 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 nonyl-phénol, le bisphénol A, le phosphate de triphényle, l'acide toluène-sulfonique, l'acide lactique, l'acide salicylique et analogues.

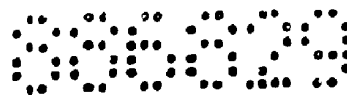


Parmi les agents épaississants, il y a des solides divisés très finement (par exemple, en particules d'une granulaturité maximale moyenne inférieure à 1 micron et ayant souvent une surface spécifique supérieure à environ 3 ou 5 m²/g), par exemple, la silice colloïdale, les argiles et analogues. Le plus fréquemment, des accélérateurs et des agents épaississants ne sont pas requis pour obtenir des compositions résineuses liquides appropriées pour former des feuilles tubulaires suivant la présente invention.

Dans de nombreux cas, au moins environ 95, par exemple, au moins environ 98 et essentiellement jusqu'à 100% en poids de la composition résineuse liquide peuvent être constitués de la résine, de la composition d'agent durcissant et de la charge. La viscosité de la composition résineuse liquide est fréquemment d'environ 1.000 à 15.000, par exemple, d'environ 1.000 à 10.000 et, mieux encore, d'environ 1.000 à 6.000 ou 7.000 centipoises à 25°C.

La composition résineuse liquide peut être amenée à la forme de la feuille tubulaire de n'importe quelle manière appropriée. Par exemple, on peut déposer la résine liquide sur les extrémités de plusieurs membranes à fibres creuses qui sont ensuite rassemblées sous forme d'un faisceau comme décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.455.460 (Mahon) et 3.690.465 (McCinnis et al), repris ici à titre de référence. Dans ce type d'assemblage, les extrémités des membranes à fibres creuses sont réunies pour former une feuille tubulaire résineuse d'une seule pièce.

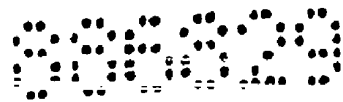
Selon une caractéristique plus avantageuse, les compositions résineuses liquides sont particulièrement utiles pour former des feuilles tubulaires en coulant ces compositions autour d'un faisceau préalablement assemblé et contenant plusieurs membranes à fibres creuses. Ces procédés de coulée en vue de former des feuilles tubulaires sont hautement préférés du fait qu'ils



sont simples et qu'ils ne nécessitent pas des équipements de fabrication complexes. Par exemple, dans ces procédés de coulée, on dépose un faisceau de membranes à fibres creuses dans un moule, les extrémités des conduits des membranes à fibres creuses étant généralement
5 scellées ou les membranes à fibres creuses étant enroulées en boucles de telle sorte que la composition résineuse liquide ne soit pas aspirée dans les conduits. On introduit ensuite la composition résineuse liquide dans
10 le moule et on la coule ainsi pratiquement à la configuration de la feuille tubulaire. Lorsqu'on coule la composition résineuse liquide pour former la feuille tubulaire, il est préférable que sa viscosité atteigne environ 6.000, notamment environ 500 ou 1.000 à 5.000, par
15 exemple, environ 1.000 à 4.000 centipoises à la température de coulée. On peut effectuer la coulée à une température élevée afin de réduire la viscosité de la composition résineuse liquide ; toutefois, des températures de coulée excessivement élevées peuvent accélérer les
20 réactions de durcissement de la résine et elles peuvent donner lieu à des températures inopportunes dues aux réactions exothermiques. En conséquence, la température de la composition résineuse liquide au cours de la coulée est souvent inférieure à environ 45°C, par exemple, en-
25 viron 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 composition
30 résineuse 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 ma-
35ximale atteinte par la résine au cours du durcissement, de même que le degré de réticulation de la résine. Pré-

quement, 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 composition résineuse 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 composition résineuse 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 composition résineuse liquide s'élève habituellement jusqu'à environ 45°C; par exemple, elle est d'environ 25 ou 30 à 40°C.



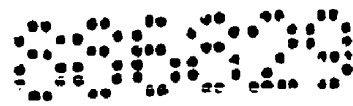
On effectue habituellement l'étape de solidification de la réaction de durcissement à des températures élevées en raison de la chaleur dégagée au cours des réactions de durcissement. Au besoin, de la chaleur peut être fournie à la résine en cours de durcissement afin d'assurer une vitesse réactionnelle 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 inférieure à environ 150°C, par exemple, inférieure à environ 130°C, notamment environ 25 à 120°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 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 120°C ou

130°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.

Dans l'aspect de la présente invention selon lequel la composition d'agent durcissant contient un agent augmentant la viscosité et un agent solidifiant, le programme de durcissement est généralement prolongé et deux étapes d'amorçage peuvent être nécessaires, la première consistant à amorcer la réaction de l'agent augmentant la viscosité, tandis que la seconde a lieu à une température plus élevée, c'est-à-dire; très souvent, une température supérieure d'au moins environ 5°C, par exemple, d'environ 5 à 20°C, afin d'amorcer la réaction de l'agent solidifiant.

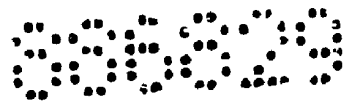
Dans une forme de réalisation préférée, on effectue le durcissement de la composition résineuse liquide de telle sorte que la température de la feuille tubulaire au cours du durcissement soit suffisamment uniforme dans tout son volume afin de ne pas donner lieu à des tensions exagérées. Très souvent, les différences de température exothermique maximales dans le volume de la feuille tubulaire au cours du durcissement sont inférieures à environ 40°C et le plus fréquemment inférieures à environ 30°C ; parfois, ces différences de température exothermique maximales sont inférieures à environ 20°C. Le temps pendant lequel subsistent ces



température exothermique maximales, peut évidemment varier dans tout le volume de la feuille tubulaire. Etant donné que les réactions de durcissement sont exothermiques, dans de nombreux cas, le moule est isolé ou même chauffé afin d'éviter un refroidissement excessif des zones extérieures de la feuille tubulaire et maintenir ainsi ces zones à peu près à la même température que les zones intérieures de la feuille tubulaire. En conséquence, le durcissement de la composition résineuse liquide peut être pratiquement adiabatique, la charge absorbant une importante quantité de la chaleur dégagée par les réactions exothermiques de durcissement, tandis que la vitesse de dissipation de la chaleur dans le milieu ambiant est suffisamment faible pour éviter des différences de température excessive au cours du durcissement, ces différences pouvant favoriser l'apparition de tensions dans la feuille tubulaire.

Après formation de la feuille tubulaire, par exemple, en assemblant un faisceau de membranes à fibres creuses comportant des compositions résineuses liquides à ses extrémités, ou en procédant à une coulée, on coupe généralement la feuille tubulaire pour exposer les conduits des membranes à fibres creuses.

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.

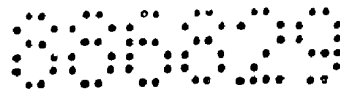
L'appareil de perméation peut être du type à extrémité simple ou double. Un appareil de perméation
20 à extrémité simple comporte une feuille tubulaire à une seule extrémité, tandis qu'une ou les deux extrémités des membranes à fibres creuses sont enrobées dans cette feuille tubulaire. Lorsqu'une seule 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

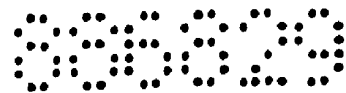


qu'une zone relativement exempte de membranes à fibres creuses. Ces zones peuvent avoir, par exemple, des propriétés de durcissement différentes, notamment des températures exothermiques maximales différentes au cours de l'étape de solidification du durcissement et ce, en raison de la différence de densité des résines entre ces zones. Grâce aux compositions résineuses 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 durcie. De même, la feuille tubulaire doit avoir une longueur suffisante pour assurer un contact ample entre les tubes et la résine durcie 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 25 ou 50 cm.

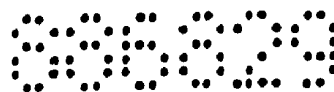
Le volume de la composition résineuse liquide utilisée pour former les feuilles tubulaires de la présente invention variera suivant les dimensions de la feuille tubulaire et la partie du volume de celle-ci qui est occupée par les membranes à fibres creuses. Très souvent, il faut plus d'environ 500 ou 1.000 à 1.500 g de la composition résineuse liquide pour fabriquer la feuille tubulaire et les compositions résineuses liqui-



des de la présente invention permettent de fabriquer ces grandes feuilles tubulaires en une seule coulée sans qu'il en résulte des risques intolérables de détérioration des membranes à fibres creuses suite à la chaleur dégagée au cours du durcissement de la résine.

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-butyrates de cellulose,

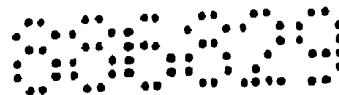


le propionate de cellulose, l'éthyl-cellulose, la méthyl-cellulose, la nitrocellulose, etc. ; les polyamides et les polyimides, notamment les arylpolyamides, les arylpolyimides et les copolymères de polyamides ;
5 les polyéthers; les polyacétals ; les oxydes de polyarylène tels que l'oxyde de polyphénylène 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-butyral, 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.,
30 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-sulfophénylmétallyliques ; de même
35 que les polymères greffés et les mélanges contenant l'un 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
5 groupes aryle monocycliques ; les groupes acyle inférieurs et analogues.

Les dimensions des membranes à fibres creuses en section transversale peuvent être choisies dans une large gamme ; toutefois, les membranes à fibres creuses
10 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
15 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
20 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
25 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
30 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
35 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 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 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

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, ces membranes comportant une pellicule extérieu-

re avec un diamètre extérieur d'environ 560 microns, tandis qu'elles sont fabriquées à partir d'une polysulfone ("P-3500" de "Union Carbide Corporation"): Par fusion, on scelle les membranes à fibres creuses à l'extrémité

5 du faisceau déposé dans le moule. Ce moule comporte une chambre supérieure cylindrique et légèrement conique, cette chambre ayant un diamètre maximum d'environ 24,5 cm à son sommet et une profondeur de 10 cm, de même qu'une

10 chambre inférieure concentrique ayant un diamètre de 20,3 cm et une profondeur de 7,6 cm. Au fond du moule, est prévu un trou d'écoulement concentrique d'un diamètre d'environ 10 cm. On chauffe le moule électriquement. Le faisceau est orienté verticalement et son extrémité inférieure vient s'engager dans la chambre inférieure du

15 moule (facteur de densité d'environ 55%, basé sur le diamètre de la chambre inférieure) et il sort au sommet du moule en décrivant un coude. On chauffe le moule à environ 35°C.

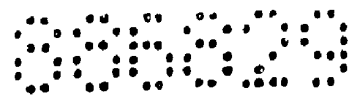
On prépare un mélange comprenant environ

20 5.400 g d'"EPON 826" (marque commerciale pour une résine époxy non modifiée de bisphénol A ayant une viscosité d'environ 65-95 poises à 25°C et un poids équivalent époxy d'environ 180 à 190, vendue par "Shell Company"), 600 g d'éther diglycidyle de néopentyl-glycol et

25 3.900 g de poudre d'aluminium finement divisée (moins de 325 mailles, tamis américain) vendue sous le nom de "poudre d'aluminium Reynolds n° 120" (granularité moyenne des particules : environ 20 à 30 microns) de "Reynolds Metal Company", puis on chauffe ce mélange à environ

30 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",

35 marque commerciale de "Fike Chemical Company"), puis on mélange avec le mélange contenant les résines polyglyci-



dyliques pour obtenir la composition résineuse liquide. L'opération de mélange nécessite une durée d'environ 5 à 10 minutes, après quoi on verse la composition résineuse liquide dans le moule. Environ 3 ou 4 coulées de la composition résineuse liquide sont nécessaires pour remplir la cavité du moule, étant donné que cette résine liquide pénètre à l'intérieur du faisceau. On dépose environ 150 g de la composition résineuse liquide résiduelle dans un réfrigérateur. On lie un gros cordon autour du faisceau au-dessus du niveau de la résine liquide contenue dans le moule de telle sorte que le diamètre du faisceau soit d'environ 20 à 22 cm. On fait ensuite glisser le cordon sur le faisceau pour l'amener légèrement en dessous du niveau de la composition résineuse liquide.

On maintient le moule à 35°C pendant 18 à 20 heures, période au terme de laquelle la résine est solidifiée et a subi un léger retrait. On dépose la composition résineuse liquide réfrigérée au-dessus de la résine solidifiée afin d'achever la feuille tubulaire. On porte ensuite la température du moule à 45°C pendant 2 heures, puis à 55°C pendant 2 heures et ensuite à 65°C pendant 2 heures, puis 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 retire 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.

5 On répète ce procédé avec environ 98.000 membranes à fibres creuses comportant une pellicule extérieure, ayant un diamètre extérieur d'environ 450 microns et constituées d'une polysulfone ("P-3500"), avec cette exception que la profondeur de la chambre supérieure du
10 moule est d'environ 15 cm, que la température de la composition résineuse liquide après la coulée est d'environ 30°C et que le moule est maintenu à une température d'environ 30°C pendant 18 heures (période au cours de laquelle on observe une température exothermique maximale d'en-
15 viron 130°C), pour être ensuite chauffé à 60°C pendant environ 4 heures, puis refroidi. Habituellement, avec de plus grandes feuilles tubulaires comportant des volumes plus importants d'une composition résineuse liquide par unité de surface de cette feuille tubulaire, les tempé-
20 ratures exothermiques maximales peuvent être plus élevées. C'est ainsi que les températures exothermiques maximales observées et atteintes en utilisant le moule plus profond sont plus élevées que celles atteintes en utilisant le moule moins profond ayant les mêmes dimensions en sec-
25 tion transversale. Toutefois, on réduit les températures exothermiques maximales en abaissant la température initiale du moule et de la composition résineuse liquide d'environ 35°C à environ 30°C. Si la température ini-
tiale du moule et de la composition résineuse liquide
30 est d'environ 25°C, on ne peut assurer une pénétration souhaitable de cette composition dans le faisceau.

EXEMPLE 2

On répète pratiquement le procédé de l'exem-
ple 1, avec cette exception qu'au lieu de la poudre
35 d'aluminium, on utilise une silice couplée à un époxy-
silane (gamma-glycidoxypropyltriméthoxysilane (0,5%))
ayant une surface spécifique d'environ 2 m²/g et en



particules d'une granularité maximale moyenne d'environ 5 microns ("NOVAKUP 187", marque commerciale de "Malvern Minerals Company").

EXEMPLE 3

5 Dans un moule en aluminium dans lequel on a pulvérisé un agent de démoulage à base de silicone, on dépose un faisceau d'environ 25.000 membranes à fibres creuses, ces membranes comportant une pellicule extérieure avec un diamètre extérieur d'environ 450 microns, tandis qu'elles sont fabriquées à partir d'une polysulfone (10 "P-3500"). Le moule comporte une chambre supérieure légèrement conique ayant, à son sommet, un diamètre maximum d'environ 14,5 cm et une profondeur de 12,7 cm, de même qu'une chambre inférieure concentrique ayant un (15 diamètre de 10,3 cm et une profondeur de 7,6 cm. Au fond du moule, est prévu un trou d'écoulement concentrique ayant un diamètre d'environ 10,2 cm. On chauffe électriquement le moule. Le faisceau est orienté verticalement et son extrémité inférieure vient s'adapter dans la chambre (20 inférieure du moule et elle sort par le sommet de ce dernier en décrivant un coude. On chauffe le moule à une température d'environ 35°C.

On prépare une composition résineuse liquide pratiquement comme décrit à l'exemple 1, avec cette exception que l'on utilise les composants suivants dans les (25 quantités indiquées :

"EPON 826" (marque commerciale)	1.800 g
Poudre d'aluminium n° 123	1.300 g
Ether diglycidyle de néopentyl-glycol	200 g
30 "Versamid 140" (marque commerciale)	80 g
"EMI 24" (marque commerciale)	70 g

La poudre d'aluminium n° 123 est un aluminium atomisé en particules d'une granularité moyenne d'environ 30 microns et d'une surface spécifique d'environ (35 0,2 à 0,3 m²/g.

On adopte pratiquement le même programme de durcissement que celui décrit à l'exemple 1 pour durcir

la composition résineuse liquide en vue de former une feuille tubulaire.

EXEMPLES 4 A 6

On répète pratiquement le procédé de l'exemple 1, avec cette exception que l'on utilise les composants suivants dans les quantités indiquées.

	<u>Composant</u>	<u>Quantité approximative (grammes)</u>		
		<u>Exemple 4</u>	<u>Exemple 5</u>	<u>Exemple 6</u>
10	"EPON 826" (marque commerciale)	4.100	4.100	4.100
	Poudre d'aluminium n° 123	3.540	3.540	3.540
	Ether diglycidyle de néopentyl-glycol	460	460	460
15	"EMI 24" (marque commerciale)	183	160	137
	"Versamid 140" (marque commerciale)	0	229	183

Le programme de durcissement (températures et durées de séjour dans le moule, température ambiante : environ 20 à 25°C), le temps s'écoulant jusqu'à la température exothermique maximale, de même que l'intervalle de ces températures exothermiques maximales sont indiqués ci-après :

	Exemple	<u>Programme de durcissement</u>		Temps s'écoulant entre l'écart de température et la température exothermique maximale (heures)	Intervalle de températures dans la feuille tubulaire à la température exothermique maximale (°C)
		<u>Durée de séjour à la température ambiante (heures)</u>	<u>Température élevée du moule (°C)</u>		
35	4	19	45	5	122-148
	5	0	35	12	52-79
	6	22	45	7-8	106-142

EXEMPLES 7 ET 8

On répète pratiquement l'exemple 3, avec cette exception que l'on utilise les composants suivants dans les quantités indiquées en parties en poids

	<u>Exemple 7</u>	<u>Exemple 8</u>
5 "Araldite 509" (marque commerciale)	100	-
"EPON 8132" (marque commerciale)	-	100
10 "Polyamide 840" (marque commerciale)	40	-
"Versamid 140" (marque commerciale)	-	40
15 "Novakup 187" (marque commerciale)	50	65

L'"Araldite 509" (marque commerciale) est un mélange d'éther décyl-glycidylique et d'un éther diglycidylique de bisphénol A, ce mélange ayant une viscosité d'environ 500 à 700 centipoises à 25°C et un poids équivalent époxy d'environ 189 à 200, tandis qu'il est vendu par "Ciba-Geigy Company". L'"EPON 8132" (marque commerciale) est un mélange vendu par "Shell Chemical Company" et constitué de 80% en poids d'un éther diglycidylique de bisphénol A ayant une viscosité d'environ 170-225 poises à 25°C et un poids équivalent époxy d'environ 190 à 198, ainsi que de 20% en poids d'un diluant réactif monofonctionnel, ce mélange ayant par ailleurs une viscosité de 5 à 7 poises à 25°C et un poids équivalent époxy d'environ 195 à 215. Le "Polyamide 840" est une résine réactive de polyamide ayant un indice d'amine d'environ 370 à 400 et vendue par "Ciba-Geigy Company".

On durcit les compositions résineuses à la température ambiante, puis on les soumet à un durcissement ultérieur pendant 2 heures à 75°C, ces compositions donnant de bonnes feuilles tubulaires.

Une méthode particulièrement utile pour évaluer l'aptitude virtuelle d'une composition résineuse



liquide à former une feuille tubulaire consiste à cou-
ler une masse de la résine représentant à peu près la
quantité requise pour former la feuille tubulaire, tout
en observant ensuite les caractéristiques de durcisse-
ment de la masse de résine.

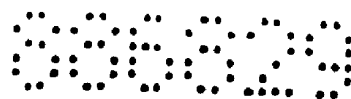
EXEMPLES 9 A 15

On prépare des échantillons d'environ 4 li-
tres des compositions résineuses liquides et on les cou-
le dans des récipients métalliques chauffés, puis on dur-
cit les compositions résineuses liquides. A l'exemple
15, on prépare uniquement environ 1 litre de la composi-
tion résineuse liquide. Le tableau I ci-après donne les
détails pertinents. Dans ce tableau, on utilise les
abréviations suivantes :

15	826 :	"EPON 826" (marque commerciale)
	8132 :	"EPON 8132" (marque commerciale)
	509 :	"Araldite 509" (marque commerciale)
	IDA :	Isophorone-diamine
	EMI :	2-éthyl-4-méthylimidazole
20	Agent Z :	Méthylène-dianiline vendue par "Shell Chemical Company"
	NAP :	N-aminoéthylpipérazine
	Agent D :	Agent durcissant à base d'un sel de polyamine, vendu par "Shell Chemical Company"
25	BDMA :	Benzyl-diméthylamine
	HHPA :	Anhydride hexahydrophthalique
	Al :	Poudre d'aluminium vendue par "Alcoa" sous le nom de "poudre d'aluminium n° 123"
30	T.A. :	Température ambiante, environ 20 à 25°C.

TABLEAU I

Exem- ple	Résine (parties en poids)	Composition de durcis- sment (parties en poids)	Charge (parties en poids)	Température de durcisse- ment (°C)	Température exothermi- que maxima- le (°C)	Sédimentation de la charge
9	826 (100)	IDA (3) EMI (3,5)	Al (65)	35	155	Néant
10	826 (100)	Versamid 140 (4) Agent Z (19)	Al (65)	35	163	Néant
11	826 (100)	NAP (2) EMI (3,5)	Al (65)	35	161	Néant
12	826 (100)	Agent D (1,5) EMI (3,5)	Al (65)	35	178	Néant
13	8132 (100)	Versamid 140 (40)	Al (65)	T.A.	60 à 82	Néant à légère
14	509 (100)	Versamid 140 (40)	Novakup 187 (65)	T.A.	95	Néant
15	826 (100)	Versamid 140 (5) BDMA (3) HHPA (80)	Al (65)	35° pendant 18 heures 80° pendant 2 heures	134	Néant



EXEMPLES 16 A 18

On répète pratiquement le procédé de l'exemple 3, avec cette exception que le faisceau contient environ 17.000 membranes à fibres creuses de polysulfone ("P-3500") ayant une pellicule extérieure et un diamètre extérieur d'environ 560 microns, tandis que les températures du moule et de la résine liquide sont initialement de 30°C et que le moule est chauffé à 30°C pendant environ 18 heures, puis à 45°C pendant 2 heures et ensuite, 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, comme indiqué dans le tableau II ci-après. Dans ce tableau II, on utilise les abréviations suivantes :

826 :	"EPON 826" (marque commerciale)
15 8132 :	"EPON 8132" (marque commerciale)
NC :	"Novacite 207A" (marque commerciale)
	de "Malvern Minerals Company" pour une
	silice en particules d'une granularité
20 moyenne d'environ 3,6 microns et d'une	
	surface spécifique d'environ 2 m ² /g.
Fe :	Poudre de fer électrolytique en particules d'une granularité moyenne de 6 microns, vendue par "Glidden Metals, SMC Corporation" sous le nom de "poudre de fer électrolytique A-130".
25 Cu :	Poudre de cuivre vendue par "Glidden Metals, SMC Corporation" sous le nom de "500 RL".
RD-4 :	Dioxyde de vinylcyclohexène vendu par
30 "Ciba-Geigy".	
H-68 :	"Heloxy68" (marque commerciale)
TETA :	Triéthyl-tétramine
V-140 :	"Versamid 140" (marque commerciale)
A-U :	Agent durcissant U, amine liquide modifiée à durcissement rapide ayant une
35 viscosité d'environ 100 poises à 25°C,	
	vendu par "Shell Chemical Company".

EMI : 2-éthyl-4-méthylimidazole

TABLEAU II

<u>Exemple</u>	<u>Résine (parties en poids)</u>	<u>Composition de durcissement (parties en poids)</u>	<u>Charge (parties en poids)</u>
5			
16	8132 (100)	V-140 (35)	NC (45)
17	826 (100)	TETA (5)	Cu (150)
	RD-4 (20)	EMI (3,5)	
18	826 (100)	A-U (8)	Fe (150)
10	H-68 (20)	EMI (3)	

REVENDECATIONS

1. Feuille tubulaire dans laquelle sont enrobées plusieurs membranes à fibres creuses appropriées pour la séparation des fluides, cette feuille tubulaire étant conçue pour être installée dans une relation d'étanchéité aux fluides à l'intérieur d'un appareil de perméation, tandis qu'elle est constituée d'une composition résineuse durcie et solidifiée formée à partir d'une composition résineuse liquide, cette dernière comprenant :

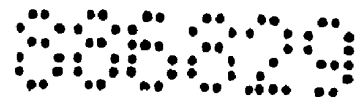
a. une résine ayant une viscosité d'environ 500 à 12.000 centipoises à 25°C et contenant une importante quantité pondérale d'une résine polyglycidylque ayant une viscosité d'environ 1.000 à 30.000 centipoises à 25°C ;

b. une composition d'agent durcissant en une quantité suffisante pour consommer au moins environ 90% des groupes glycidyle de la composition résineuse liquide ; et

c. une charge en particules ayant une densité d'environ 1 à 10 g par cm³ à 25°C, des particules d'une granularité maximale moyenne d'environ 1,5 à 150 microns et une surface spécifique inférieure à environ 5 m²/g, cette charge représentant environ 5 à moins d'environ 35% en volume de la composition résineuse liquide, cette composition résineuse liquide ayant une viscosité d'environ 1.000 à 10.000 centipoises à 25°C.

2. Feuille tubulaire suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la charge représente environ 10 à 25% en volume de la composition résineuse liquide.

3. Feuille tubulaire suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la charge a une surface spécifique d'environ 0,1 à 2,5 m²/g, tandis que la granularité maximale moyenne de ses particules est d'environ 2 à 100 microns.



4. Feuille tubulaire suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la charge a un rapport d'aspect d'environ 1:1 à 20:1.

5. Feuille tubulaire suivant la revendication 3, caractérisée en ce que la charge est une charge inorganique ou une charge inorganique à modification organique.

6. Feuille tubulaire suivant la revendication 5, caractérisée en ce que la charge est constituée d'un métal.

7. Feuille tubulaire suivant la revendication 6, caractérisée en ce que la charge est constituée de poudre d'aluminium.

8. Feuille tubulaire suivant la revendication 5, caractérisée en ce que la charge est constituée de silice.

9. 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 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'-trihydroxy-bisphényle, le 2,2',4,4'-tétrahydroxy-bisphényle, 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 phénolformaldéhyde, la novolaque d'o-crésol/formaldéhyde ou un mélange de ces composés.

10. Feuille tubulaire suivant la revendication 9, caractérisée en ce que la résine polyglycidyl-
que est constituée d'un produit réactionnel glycidyl-
que d'un composé formateur de groupes glycidyle et de
5 bisphénol A ou de la novolaque de phénol/formaldéhyde.

11. Feuille tubulaire suivant la revendication 10, caractérisée en ce que la résine polyglycidyl-
que est constituée d'un mélange d'éthers diglycidyliques
de bisphénol A.

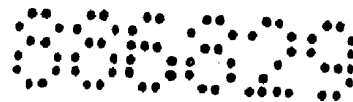
10C 12. Feuille tubulaire suivant la revendication 9, caractérisée en ce que la résine polyglycidyl-
que comprend une importante quantité pondérale d'un
éther diglycidylique ayant un poids moléculaire moyen
en poids d'au moins environ 300, ainsi qu'une faible
15 quantité pondérale d'un éther diglycidylique ayant un
poids moléculaire moyen en poids inférieur à environ
250, de telle sorte que la résine polyglycidylique ait
une viscosité d'environ 4.000 à 25.000 centipoises à
25°C.

20 13. Feuille tubulaire suivant la revendication 12, caractérisée en ce que l'éther diglycidylique
d'un poids moléculaire supérieur a un poids moléculaire
moyen en poids d'environ 300 à 600 et une viscosité
d'environ 4.000 à 30.000 centipoises à 25°C.

25 14. Feuille tubulaire suivant la revendication 12, caractérisée en ce que l'éther diglycidylique
d'un poids moléculaire inférieur a un poids moléculaire
moyen en poids d'environ 200 à 250 et une viscosité
inférieure à environ 5.000 centipoises à 25°C.

30 15. Feuille tubulaire suivant la revendication 12, caractérisée en ce que l'éther diglycidylique
d'un poids moléculaire inférieur est constitué d'un
éther alkyl-diglycidylique dont le groupe alkyle con-
tient 4 à 7 atomes de carbone.

35 16. Feuille tubulaire suivant l'une quel-
conque des revendications 13 à 15, caractérisée en ce
que l'éther diglycidylique d'un poids moléculaire supé-



rieur est constitué d'un éther diglycidyle de bis-phénol A.

5 17. Feuille tubulaire suivant la revendication 12, caractérisée en ce que l'éther diglycidyle d'un poids moléculaire inférieur représente moins d'environ 30% en poids de la résine polyglycidyle.

10 18. Feuille tubulaire suivant l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée en ce que l'éther diglycidyle d'un poids moléculaire inférieur représente environ 0,5 à 20% en poids de la résine polyglycidyle.

15 19. Feuille tubulaire suivant l'une quelconque des revendications 1, 9 et 12, caractérisée en ce que les composés diglycidyles représentent environ 90 et essentiellement jusqu'à 100% en poids de la résine polyglycidyle.

20 20. Feuille tubulaire suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent durcissant comprend un agent augmentant la viscosité et réagissant avec les groupes glycidyle de la composition résineuse liquide, en une quantité suffisante pour accroître la viscosité de la composition résineuse liquide afin de réduire la tendance de la charge à se déposer, ainsi qu'un agent solidifiant réagissant plus lentement avec
25 les groupes glycidyle de la composition résineuse liquide que l'agent augmentant la viscosité, cet agent solidifiant étant présent en une quantité suffisante pour solidifier cette composition résineuse liquide.

30 21. Feuille tubulaire suivant la revendication 20, caractérisée en ce que l'agent augmentant la viscosité est présent en une quantité suffisante pour porter la viscosité de la composition résineuse liquide à au moins 50.000 centipoises à 50°C.

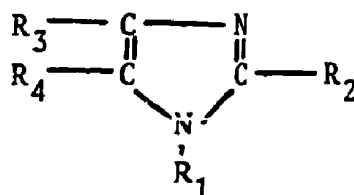
35 22. Feuille tubulaire suivant la revendication 20, caractérisée en ce que l'agent augmentant la viscosité est présent en une quantité inférieure à environ 40% molaires de celle requise pour assurer la

réaction complète avec les groupes glycidyle de la composition résineuse liquide.

23. Feuille tubulaire suivant la revendication 22, caractérisée en ce que l'agent augmentant la viscosité est présent en une quantité d'environ 10 à 25% molaires de celle requise pour la réaction avec les groupes glycidyle de la composition résineuse liquide.

24. Feuille tubulaire suivant la revendication 23, caractérisée en ce que l'agent augmentant la viscosité est constitué d'une polyamine, d'un polyamide ou d'un sel d'une amine tertiaire.

25. Feuille tubulaire suivant la revendication 20, caractérisée en ce que l'agent solidifiant est constitué d'un agent durcissant à base d'imidazole ayant la structure suivante :



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 atomes de carbone, tandis que R_2 , R_3 et R_4 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.

26. Feuille tubulaire suivant la revendication 25, caractérisée en ce que l'agent durcissant à base d'imidazole est constitué du 2-éthyl-4-méthylimidazole.

27. Feuille tubulaire suivant la revendication 20, caractérisée en ce que l'agent solidifiant est constitué d'au moins un composé choisi parmi la méthylène-dianiline et la diphénylamine.

5 28. Feuille tubulaire suivant l'une quelconque des revendications 20, 24, 25 et 27, caractérisée en ce que le rapport molaire entre l'agent augmentant la viscosité et l'agent solidifiant se situe entre environ 0,5:1 et 2:1.

10 29. Feuille tubulaire suivant l'une quelconque des revendications 20 et 25, caractérisée en ce que l'agent solidifiant est catalytique et est utilisé en une quantité comprise entre environ 0,01 et 0,5 mole par mole de groupes glycidyle de la composition résineuse liquide.

15 30. Feuille tubulaire suivant l'une quelconque des revendications 1, 12 et 20, caractérisée en ce que la viscosité de la composition résineuse liquide est comprise entre environ 1.000 et 7.000 centipoises à 25°C.

20 31. Feuille tubulaire suivant l'une quelconque des revendications 1, 12 et 20, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'au moins environ 1.000 g de la composition résineuse solidifiée.

25 32. 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 cette feuille tubulaire, basé sur les dimensions périphériques de ce faisceau, est d'au moins environ 45%.

30 33. Feuille tubulaire suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte une zone relativement exempte de membranes à fibres creuses, ainsi qu'une zone comportant des membranes à fibres creuses.

34. Feuille tubulaire suivant l'une quelconque des revendications 1, 12 et 20, caractérisée en ce que la dimension périphérique moyenne autour de la feuille tubulaire est supérieure d'environ 5 à 50% vis-à-vis de la dimension périphérique moyenne de la zone de la feuille tubulaire à travers laquelle passe le faisceau de membranes à fibres creuses.

35. Feuille tubulaire suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle a, en section transversale, une dimension moyenne d'environ 0,05 à 1 m et une longueur d'environ 2 à 50 cm.

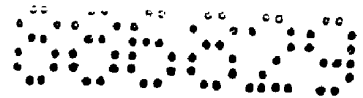
36. Feuille tubulaire suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les membranes à fibres creuses ont un diamètre compris entre environ 150 et 800 microns.

37. 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 composition résineuse liquide, puis durcir cette dernière, caractérisé en ce que la composition résineuse liquide comprend :

a. une résine ayant une viscosité d'environ 500 à 12.000 centipoises à 25°C et contenant une importante quantité pondérale d'une résine polyglycidylque ayant une viscosité d'environ 1.000 à 30.000 centipoises à 25°C ;

b. une composition d'agent durcissant en une quantité suffisante pour consommer au moins environ 90% des groupes glycidyle de la composition résineuse liquide ; et

c. une charge en particules ayant une densité d'environ 1 à 10 g par cm³ à 25°C, des particules d'une granularité moyenne d'environ 1,5 à 150 microns et une surface spécifique inférieure à environ 5 m²/g, cette charge représentant environ 5 à moins d'environ



35% en volume de la composition résineuse liquide, cette dernière ayant, à la température de la coulée, une viscosité d'environ 500 à 5.000 centipoises.

5 38. Procédé suivant la revendication 37, caractérisé en ce que la température de la composition résineuse liquide au cours de la coulée est comprise entre environ 15 et 40°C.

10 39. Procédé suivant la revendication 37, caractérisé en ce qu'on forme la feuille tubulaire en une seule coulée.

40. Procédé suivant la revendication 39, caractérisé en ce que la quantité de la composition résineuse liquide est d'au moins environ 1.000 g.

15 41. Procédé suivant la revendication 39, caractérisé en ce que les différences des températures exothermiques maximales dans la feuille tubulaire au cours du durcissement sont inférieures à environ 40°C.

20 42. Procédé suivant la revendication 39, caractérisé en ce qu'on isole ou chauffe le moule afin de maintenir les zones extérieures de la feuille tubulaire à peu près à la même température que les zones intérieures de cette feuille.

25 43. Procédé suivant la revendication 37, caractérisé en ce que le durcissement de la composition résineuse liquide est pratiquement adiabatique.

30 44. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 39, 41 et 42, caractérisé en ce que la feuille tubulaire comporte une zone relativement exempte de membranes à fibres creuses, ainsi qu'une zone comportant des membranes à fibres creuses.

45. Procédé suivant la revendication 37, caractérisé en ce que la charge représente environ 10 à 25% en volume de la composition résineuse liquide.

35 46. Procédé suivant la revendication 37, caractérisé en ce que la charge a une surface spécifique d'environ 0,1 à 2,5 m²/g et des particules d'une granularité maximale moyenne d'environ 2 à 100 microns.

47. Procédé suivant la revendication 46, caractérisé en ce que la charge est constituée d'un métal.

5 48. Procédé suivant la revendication 46, caractérisé en ce que la charge est constituée de silice.

49. Procédé suivant la revendication 37, 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
10 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-hydrophényl)-
15 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, le bis-résorcinol F, la 2,2',4,4'-tétrahydroxybenzophénone, la
20 bisphénol-hexafluoracétone, l'aniline, le para-aminophénol, l'acide isocyanurique, l'hydantoine, 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

50. Procédé suivant la revendication 49, caractérisé 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 de la novolaque de phénol/formaldéhyde.

51. Procédé suivant la revendication 50, caractérisé en ce que la résine polyglycidylrique est constituée d'un mélange d'éthers diglycidyliques de bisphénol A.

35 52. Procédé suivant la revendication 49, caractérisé en ce que la résine polyglycidylrique comprend une importante quantité pondérale d'un éther



diglycidylique ayant un poids moléculaire moyen en poids d'au moins environ 300, ainsi qu'une faible quantité pondérale d'un éther diglycidylique ayant un poids moléculaire moyen en poids inférieur à environ 250, de telle sorte que cette résine polyglycidylique ait une viscosité d'environ 4.000 à 25.000 centipoises à 25°C.

53. Procédé suivant la revendication 52, caractérisé en ce que l'éther diglycidylique d'un poids moléculaire supérieur a un poids moléculaire moyen en poids d'environ 300 à 600 et une viscosité d'environ 4.000 à 30.000 centipoises à 25°C.

54. Procédé suivant la revendication 52, caractérisé en ce que l'éther diglycidylique d'un poids moléculaire inférieur a un poids moléculaire moyen en poids d'environ 200 à 250 et une viscosité inférieure à environ 5.000 centipoises à 25°C.

55. Procédé suivant la revendication 52, caractérisé en ce que l'éther diglycidylique d'un poids moléculaire inférieur est constitué d'un éther alkyl-diglycidylique dont le groupe alkyle contient 4 à 7 atomes de carbone.

56. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 52, 54 et 55, caractérisé en ce que l'éther diglycidylique d'un poids moléculaire supérieur est l'éther diglycidylique de bisphénol A.

57. Procédé suivant la revendication 52, caractérisé en ce que l'éther diglycidylique d'un poids moléculaire inférieur représente moins d'environ 30% en poids de la résine polyglycidylique.

58. Procédé suivant la revendication 52, caractérisé en ce que l'éther diglycidylique d'un poids moléculaire inférieur représente environ 0,5 à 20% en poids de la résine polyglycidylique.

59. Procédé suivant la revendication 37, caractérisé en ce que l'agent durcissant est constitué d'un agent augmentant la viscosité et réagissant avec

les groupes glycidyle de la composition résineuse liquide, cet agent augmentant la viscosité étant présent en une quantité suffisante pour accroître la viscosité de cette composition résineuse liquide afin de réduire la tendance de la charge à se déposer, ainsi que d'un agent solidifiant réagissant plus lentement avec les groupes glycidyle de la composition résineuse liquide que l'agent augmentant la viscosité, cet agent solidifiant étant présent en une quantité suffisante pour solidifier cette composition résineuse liquide.

60. Procédé suivant la revendication 59, caractérisé en ce qu'on élève la température de durcissement d'au moins environ 5°C pour amorcer la réaction de l'agent solidifiant.

61. Procédé suivant la revendication 59, caractérisé en ce que l'agent augmentant la viscosité est présent en une quantité suffisante pour porter la viscosité de la composition résineuse liquide à au moins 50.000 centipoises à 50°C.

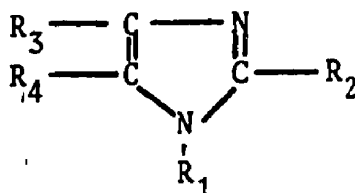
62. Procédé suivant la revendication 59, caractérisé en ce que l'agent augmentant la viscosité est présent en une quantité inférieure à environ 40% molaires de celle requise pour assurer la réaction complète avec les groupes glycidyle de la composition résineuse liquide.

63. Procédé suivant la revendication 59, caractérisé en ce que l'agent augmentant la viscosité est présent en une quantité d'environ 10 à 25% molaires de celle requise pour la réaction avec les groupes glycidyle de la composition résineuse liquide.

64. Procédé suivant la revendication 63, caractérisé en ce que l'agent augmentant la viscosité est constitué d'une polyamine, d'un polyamide ou d'un sel d'une amine tertiaire.

65. Procédé suivant la revendication 59, caractérisé en ce que l'agent solidifiant est constitué d'un agent durcissant à base d'imidazole ayant la

structure :



5

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 atomes de carbone, tandis que R_2 , R_3 et R_4 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.

15

66. Procédé suivant la revendication 65, caractérisé en ce que l'agent durcissant à base d'imidazole est constitué du 2-éthyl-4-méthylimidazole.

20

67. Procédé suivant la revendication 59, caractérisé en ce que l'agent solidifiant est constitué d'au moins un composé choisi parmi la méthylène-dianiline et la diphenylamine.

25

68. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 59, 64, 65 et 67, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'agent augmentant la viscosité et l'agent solidifiant se situe entre environ 0,5:1 et 2:1.

30

69. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 59 et 65, caractérisé en ce que l'agent solidifiant est catalytique et utilisé en une quantité comprise entre environ 0,01 et 0,5 mole par mole de groupes glycidyle de la composition résineuse liquide.

35

70. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 37, 52 et 59, caractérisé en ce que la viscosité de la composition résineuse liquide à la

température de coulée est d'environ 1.000 à 4.000 centipoises.

5 71. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 37, 52 et 59, caractérisé en ce qu'on élève la température de la résine après solidification afin d'assurer une réticulation complémentaire.

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

