



NUMERO DE PUBLICATION : 1003845A4

NUMERO DE DEPOT : 8900465

Classif. Internat.: D21H

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Date de délivrance : 30 Juin 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

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

Vu le procès verbal dressé le 27 Avril 1989 à 15h00
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : COMPAGNIE ROYALE ASTURIENNE DES MINES Société Anonyme
avenue Louise 54, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VAN MALDEREN Michel, OFFICE VAN MALDEREN, Avenue J.-S. Bach,
22^e bte 43 - B 1080 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : ELEMENT DE CONSTRUCTION MUNI D'UN REVETEMENT ANTI-FEU A BASE DE PAPIER MICA IMPREGNE.

Priorité(s) 29.11.88 BE BEA 8801345

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

Bruxelles, le 30 Juin 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L
Directeur.

5

10

ELEMENT DE CONSTRUCTION MUNI D'UN REVÊTEMENT ANTI-FEU
A BASE DE PAPIER MICA IMPREGNE

Objet de l'invention

15 La présente invention est relative à l'utilisa-
tion d'une composition de papier mica imprégné comme revê-
tement anti-feu d'éléments de construction, particulière-
ment pour des applications et utilisations à des endroits
soumis à des normes particulièrement sévères en la ma-
20 tière, telle que l'industrie aéronautique, l'industrie
automobile, la décoration intérieure, ... etc.

Arrière-plan technologique

Les milieux industriels concernés sont de plus
en plus préoccupés par les propriétés de réaction et de
25 résistance au feu des matériaux utilisés dans leurs appli-
cations respectives, notamment dans les transports
aériens, ferroviaires, plus particulièrement souterrains
et maritimes, dans la construction de grands ensembles à
fréquentation élevée ainsi que dans l'industrie pétrochimie-
30 que.

Notamment dans l'industrie aéronautique, de nou-
velles spécifications font état de plusieurs critères par-
ticulièrement sévères. On peut citer la "Airworthiness
Authorities" ayant édité en 1986 les directives FAR 25 -
35 Amendement 25-61 concernant le dégagement de chaleur (heat
release test) et, en 1988, les directives FAR 25 - Amende-
ment 25-66 relatives au dégagement de chaleur et à la den-
sité des fumées, ainsi que Airbus Industries/MBB ayant

édité la norme AFS 10001 (issue 1 and 5) intitulée "Flammabilité - Rules and Smoke Density and Toxicity".

L'essai de dégagement de chaleur (heat release test) consiste à déterminer la quantité de chaleur totale et maximum instantanée dégagée pendant un temps court, par un échantillon de dimension donnée, lors de l'exposition simultanée à la flamme et à un rayonnement calorifique intense bien défini.

Les limites de chaleur dégagée dans un appareillage donné, c'est-à-dire une chambre de combustion imaginée par l'Ohio State University, sont normalisées par la Federal Aviation Administration, Department of Transportation:

	- Août 1988 : + maximum	: 100 kW/m ²
15	+ totale pendant deux minutes	: $\frac{100 \text{ kW. minute}}{\text{m}^2}$
	- Août 1990 : + maximum	: 65 kW/m ²
20	+ totale pendant deux minutes	: $\frac{65 \text{ kW. minute}}{\text{m}^2}$

Les autres critères retenus sont plus classiques et concernent la tendance à l'inflammabilité, la densité de fumées et la toxicité des fumées.

25 Etat de la technique

On connaît des produits micacés constitués de papier mica et d'un liant, qui sont utilisés aujourd'hui dans de nombreux domaines industriels (cableries, électroménager, fours à induction,...) notamment pour leur excellente résistance thermique.

Le mica qui est un minerai de la famille des aluminosilicates a notamment comme propriété une excellente résistance à la température jusqu'à 600°C pour la muscovite et jusqu'à 900 - 1000°C pour la phlogopite.

Pour pouvoir utiliser le mica, on transforme le minerai de base (scraps) en papier mica et ce papier mica est renforcé par un liant pour pouvoir être utilisé (produits micacés).

On ne connaît toutefois pas l'utilisation de papier de mica comme revêtement d'éléments de construction, en vue d'obtenir une protection contre le feu.

Buts de l'invention

5 La présente invention vise à fournir une solution répondant aux problèmes susmentionnés, c'est-à-dire rendre les éléments de construction résistants au feu.

Un autre but de la présente invention consiste à fournir un revêtement adéquat qui, une fois appliqué sur
10 les éléments de construction les rend résistants au feu de sorte qu'ils répondent aux critères énoncés.

Eléments essentiels de l'invention

Conformément à la présente invention, un élément de construction répond aux critères susmentionnés lorsqu'il est muni d'un revêtement de papier mica imprégné de
15 5 à 40% d'une résine thermodurcissable, notamment du type polyimide, phénolique, époxy, silicone ou bismaléide ou d'une résine thermoplastique, notamment du type polyesterimide (PEI), polyestersulfone (PES) ou polyesteracétone, ou
20 d'un liant inorganique, notamment du type silicate ou phosphate.

On a, en effet, constaté que le mica est inerte et résistant à la flamme. Tout particulièrement la phlogopite présente une résistance à la flamme très élevée et ne
25 réagit pas jusqu'à une température de l'ordre de 900°C.

On constate également que le mica se contente d'un taux de résine d'imprégnation assez faible, notamment par rapport aux autres textures telles que des tissus ou non tissés de verre, d'aramide... etc. Des taux de l'ordre
30 de 5 à 40 % et plus particulièrement compris entre 10 et 15% suffisent pour saturer le papier de mica, alors que d'autres textures ont besoin de trois à quatre fois plus de résine à saturation.

On se trouve donc en présence d'un matériau composite résistant tout particulièrement bien à la flamme et émettant relativement peu de fumées et de chaleur. Il est surprenant de constater que l'élément de construction ainsi garni résiste aux essais susmentionnés alors que

sans revêtement il n'y résisterait pas.

Par ailleurs, le mica et notamment le papier mica imprégné tel qu'utilisé dans l'invention peut être aisément mis en oeuvre sous forme de feuille ou de bande.

Le revêtement peut aussi consister en une
5 feuille ou bande de papier mica appliquée sur un support tel qu'un support à base de fibres, tissées ou non tissées, de verre, d'aramide, de carbone ou autres, à placer sur l'élément de construction.

L'adhésion du papier mica sur son support ainsi
10 que du revêtement sur l'élément à protéger peut être assurée par un adhésif adéquat connu en soi dégageant une chaleur réduite lorsqu'il est soumis à une flamme et émettant pas ou peu de fumées à la combustion. On peut ainsi prévoir un revêtement autoadhésif qu'il suffit d'appliquer
15 sur l'élément que l'on cherche à protéger.

On peut également utiliser du papier mica contenant un liant au stade B (partiellement polymérisé) et faire adhérer le revêtement sur son support ou la structure à protéger lors de la cuisson ultérieure.

20 Selon une forme d'exécution particulièrement préférée, on utilise une résine de silicone comme liant du papier de mica. On a, en effet, constaté de manière surprenante que les produits micacés constitués de papier mica et d'une résine silicone avaient un comportement surprenant
25 lors de l'exposition à une température élevée.

En effet, on a réalisé des essais à l'aide d'un calorimètre D.S.C. (Differential Scanning Calorimeter) qui est un appareil d'analyse thermique qui permet de mesurer la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par un échantillon
30 de produit soumis à un programme de chauffage. Cet essai se rapproche très fort de l'essai de dégagement de chaleur dans la chambre O.S.U. susmentionné.

L'échantillon y est entièrement soumis à la température puisque placé dans un four alors que dans la chambre
35 O.S.U. l'échantillon nettement plus grand est soumis à un rayonnement calorifique intense et à une flamme.

Les résultats des essais effectués sont exprimés

en cal/g et peuvent être aisément transformés en kilowatt minute/m² connaissant le poids au mètre carré du produit pour une épaisseur donnée.

Ce comportement surprenant est détecté lors des 5 analyses D.S.C. et est caractérisé par l'absence d'exothermie aux environs de 480°C lors de l'analyse d'un échantillon de papier mica imprégné d'une résine de silicone.

Brève description des essais

- La figure 1 représente des résultats d'essais dans un
10 D.S.C.;
- la figure 2 représente des résultats d'essais dans une chambre O.S.U.;
- les figures 3 et 4 représentent des résultats d'essais dans une chambre O.S.U., qui se rapportent à
15 l'exemple 5; et
- les figures 5 et 6 représentent des résultats relatifs à l'exemple 6.

Description des essais

Les analyses sont effectuées dans un D.S.C. de
20 marque PERKIN-ELMER. Conditions d'analyses :

- + quantité d'échantillon: 10 à 20 mg.
- + vitesse de montée en température: 10 deg./min.
- + analyses sous air.
- + températures: entre 30 et 700°C.

- 25 Lorsque l'on analyse une résine organique sous air, notamment une résine de méthyl silicone, on constate:
- un pic exothermique d'intensité faible (30 cal/g) aux environs de 280°C et relatif à un réarrangement de la structure du silicone;
 - 30- un pic exothermique beaucoup plus intense (de l'ordre de 1000 cal/g) aux environs de 480°C, relatif à la réaction d'oxydation de la résine de silicone.

D'autre part, lors de l'analyse en D.S.C. d'un papier de mica exempt de liant, on ne détecte aucun pic
35 exothermique ce qui est normal étant donné l'inaltérabilité du mica à la température. Par contre on constate une dérivation endothermique.

De plus, dans le cas d'un papier de mica du type

muscovite, on constate, aux alentours de 680°C, un début d'une endothermie plus prononcée qui est due à la perte en eau de la muscovite.

Lorsque l'on soumet au même essai un produit miscé constitué d'un papier de mica et d'une résine de silicone, on constate de manière surprenante que le pic exothermique aux environs de 480° relatif à la réaction d'oxydation de la résine de silicone a disparu.

Par exemple, lors de l'analyse en D.S.C. d'un papier de mica du type muscovite imprégné de 12% d'une résine méthyl silicone catalysée (identique à celle mentionnée ci-dessus) apparaît:

- un pic exothermique de faible intensité aux environs de 280°C, relatif au réarrangement de la structure du silicone;
- une légère dérivation endothermique comparable à celle qui se produit pour le papier de mica exempt de liant jusqu'à environ 450°;
- une dérivation endothermique plus prononcée à partir de 450°.

Ceci est vérifié pour un papier de mica imprégné d'une résine de silicone que celle-ci soit préalablement polymérisée ou non.

A titre de comparaison, une analyse D.S.C. d'un tissu de verre de 34g/m² imprégné de la même résine de méthyl silicone fait apparaître les deux pics exothermiques caractérisant la résine.

La figure 1 est une représentation des résultats d'essais D.S.C. tels que susmentionnés. Dans la figure:

- (1) représente la courbe obtenue avec une résine de méthyl silicone;
- (2) représente la courbe obtenue avec un papier de mica exempt de liant;
- (3) représente la courbe obtenue avec un papier de mica imprégné à raison de 12% en poids d'une résine de méthyl silicone;
- (4) représente la courbe obtenue avec un papier de mica imprégné à raison de 12% en poids d'une résine de

méthyl silicone et polymérisé pendant 1h à 230°C dans une presse chauffante.

D'autres analyses de thermogravimétrie confirment ces résultats. Egalement les résultats dans la chambre O.S.U. confirment une certaine endothermie (voir figure 2). Il est clair que ces résultats surprenants sont très favorables quant à l'utilisation des produits micacés constitués de papier de mica et de résine de silicone dans les domaines précités, notamment l'aéronautique et ce pour la réalisation d'éléments de construction devant résister au feu et principalement devant répondre à l'essai de dégagement de chaleur dans la chambre O.S.U..

L'invention est décrite plus en détail ci-dessous, à l'appui des exemples d'application.

15 Exemple 1

On considère un panneau plan d'intérieur de cabine d'avion, constitué par un noyau en nid d'abeille fait de tissu de verre imprégné de résine phénolique sur lequel on colle un tissu de verre imprégné de résine phénolique au moyen d'un film double face du type AT10 de 3 M.

Sur les deux faces du panneau sandwich ainsi constitué, on vient coller une feuille de papier mica imprégnée de résine phénolique au moyen d'un film adhésif du même type que mentionné ci-dessus.

25 Le papier de mica imprégné augmente sensiblement la résistance au feu de l'ensemble et diminue sensiblement l'émission de calories lors de l'essai de dégagement de chaleur (heat release) dans la chambre de combustion normalisée imaginée par l'"Ohio State University", décrite ci-dessus.

Exemple 2

35 On considère des structures de formes gauches pour intérieur d'avion telles que des panneaux latéraux, des panneaux courbes munis d'une ouverture pour fenêtre, des coffres à bagages, des dossiers de fauteuils, etc... fabriqués dans un moule de forme adéquate.

On dispose soigneusement dans un moule un papier mica doublé d'un tissu de verre fin de 34 g/m² et imprégné

de résine époxy au stade B à raison de 20 à 25% en poids.

Ensuite on dispose trois couches de tissu de verre de 240 g/m² imprégné d'époxy à raison de 55%, également au stade B.

5 Le moule est alors fermé, l'ensemble est pressé et cuit à 160° pendant 90 min.

On colle alors au moyen d'un adhésif une feuille décorative donnant l'aspect extérieur souhaité au panneau considéré.

10 Il en résulte une structure rigide de forme adéquate et particulièrement résistante au feu, notamment au dégagement de chaleur (heat release) lorsqu'il est simultanément soumis à une flamme et à un rayonnement calorifique dans la chambre de combustion normalisée par l'Ohio State
15 University.

Exemple 3

On considère des structures gauches destinées à la fabrication d'un réservoir de kérosène pour les transports aériens.

20 Dans un moule de forme appropriée, on dispose soigneusement un papier mica imprégné à raison de 14% de résine phénolique au stade B dans le moule. Ensuite, on dispose deux couches de tissu de verre de 300 g/m² imprégné de résine phénolique à raison de 58%, au stade B.

25 Le moule est alors fermé et on effectue la cuisson sous pression. Après ce traitement, on obtient une structure courbe particulièrement ininflammable et résistante mécaniquement permettant de constituer un élément de réservoir pour kérosène.

30 Exemple 4

On considère une structure gauche fabriquée par un moulage sous faible pression à partir d'un tissu de verre imprégné de résine polyimide.

Cette structure peut servir d'habillage intérieur d'avions, notamment les panneaux latéraux, les
35 fonds, etc...

Sur la structure ainsi obtenue, on vient coller, au moyen d'une colle à base de silicates, un papier de

mica de 80 g/m² imprégné de résine inorganique à base de silicates, à raison de 18% en poids environ.

Le tout est recouvert d'un papier décoratif collé au moyen de colle de silicates.

5 Cette structure est particulièrement incombustible et dégage notamment un minimum de calories par unité de surface lors du test décrit ci-dessus, dans la chambre O.S.U..

Exemple 5

10 On considère un panneau dit fibrelam LF grade 5 (de Ciba Geigy) d'une épaisseur de 10 mm.

On réalise un essai à la chambre O.S.U. sur le panneau, dont les résultats sont indiqués à la figure 3.

15 On constate - un dégagement total de chaleur de 56,43 kW.min/m² et
- un dégagement maximum de chaleur de 51,98 kW.min/m².

20 On colle ensuite une barrière de micanite réalisée à partir de papier de mica, de résine silicone polymérisée à 12%, à l'aide d'une colle PERMABOND E26.

L'essai dans la chambre O.S.U. fournit le diagramme de la figure 4 où l'on constate que la chaleur dégagée est nettement diminuée.

En effet, les résultats deviennent:

25 - dégagement total de chaleur: 19,87 kW.min/m²
- dégagement maximum de chaleur: 47,46 kW.min/m².

On constate que la chaleur se dégage nettement plus tard, la micanite, complètement inerte agissant comme retardateur ou comme barrière thermique.

30 Exemple 6

On considère un panneau en nid d'abeilles portant la dénomination commerciale NOMEX imprégné d'une résine phénolique.

35 Les résultats d'un essai réalisé dans la chambre O.S.U. sont représentés à la figure 5, soit:

- dégagement total de chaleur total: 47,81 kW.min/m² et
- dégagement de chaleur maximum : 43,56 kW.min/m².

On colle ensuite de part et d'autre du nid

10

d'abeilles une plaque de protection de micanite réalisée à partir de papier de mica contenant 12% d'une résine silicone polymérisée. L'adhésif utilisé est également constitué à base de silicone. On effectue un nouvel essai de cet ensemble dans une chambre O.S.U. et les résultats obtenus sont représentés à la figure 6:

- dégagement de chaleur totale: $24,47 \text{ kW.min/m}^2$
- dégagement maximum de chaleur: $24,35 \text{ kW.min/m}^2$.

On constate l'effet protecteur de la micanite complètement inerte du point de vue dégagement de chaleur.

15

20

25

30

35

019 3465

REVENDICATIONS

1. Elément de construction muni d'un revêtement anti-feu à base de papier mica imprégné de 5 à 40% d'une résine thermodurcissable, notamment du type polyimide, phénolique, époxy, silicone ou bismaléide ou d'une résine thermoplastique, notamment du type polyesterimide (PEI), polyestersulfone (PES) ou polyestercétone, ou d'un liant inorganique, notamment du type silicate ou phosphate.
2. Elément de construction selon la revendication 1 caractérisé en ce que le papier mica est imprégné à raison de 10 à 15% d'une résine thermodurcissable, thermoplastique ou d'un liant inorganique.
3. Elément de construction selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il est revêtu d'un papier de mica imprégné à raison de 5 à 40%, de préférence 10 à 15%, d'une résine de silicone.
4. Elément de construction selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'il est muni d'un revêtement anti-feu à base de papier mica imprégné collé sur un support, tel qu'un support à base de fibres, tissées ou non tissées, de verre, d'aramide, de carbone ou autres.
5. Elément de construction selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le mica est essentiellement constitué de phlogopite.
6. Utilisation de papier mica imprégné de 5 à 40%, de préférence de 10 à 15%, d'une résine thermodurcissable, thermoplastique ou d'un liant inorganique, de préférence une résine de silicone, éventuellement collé sur un support à base de fibres, tissées ou non tissées, de verre, d'aramide, de carbone ou autre, comme revêtement anti-feu d'éléments de construction.
7. Revêtement anti-feu caractérisé en ce qu'il consiste en une feuille ou bande de papier mica imprégnée à raison de 5 à 40%, de préférence 10 à 15%, d'une résine thermodurcissable, d'une résine thermoplastique ou d'un liant inorganique du type silicate, de préférence d'une résine de silicone.

8. Revêtement anti-feu selon la revendication 7 caractérisée en ce qu'il est supporté par un support à base de fibres, tissées ou non tissées, de verre, d'aramide, de carbone ou autre, collé sur ladite feuille ou 5 bande de papier mica moyennant une colle adéquate connue en soi.

9. Utilisation d'une résine de silicone comme liant de stratifié de mica destiné à une protection anti-feu d'éléments de construction.

10

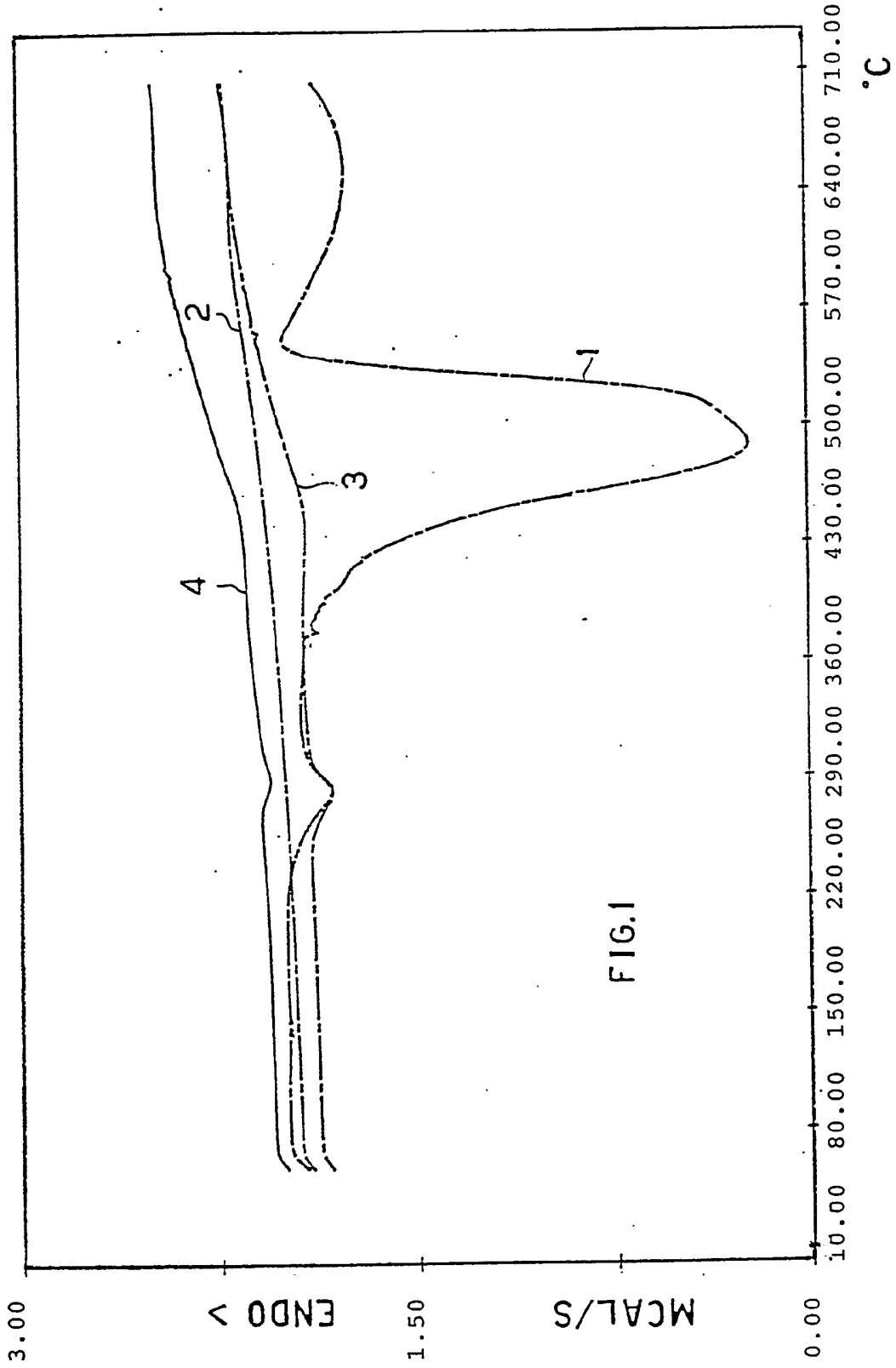
15

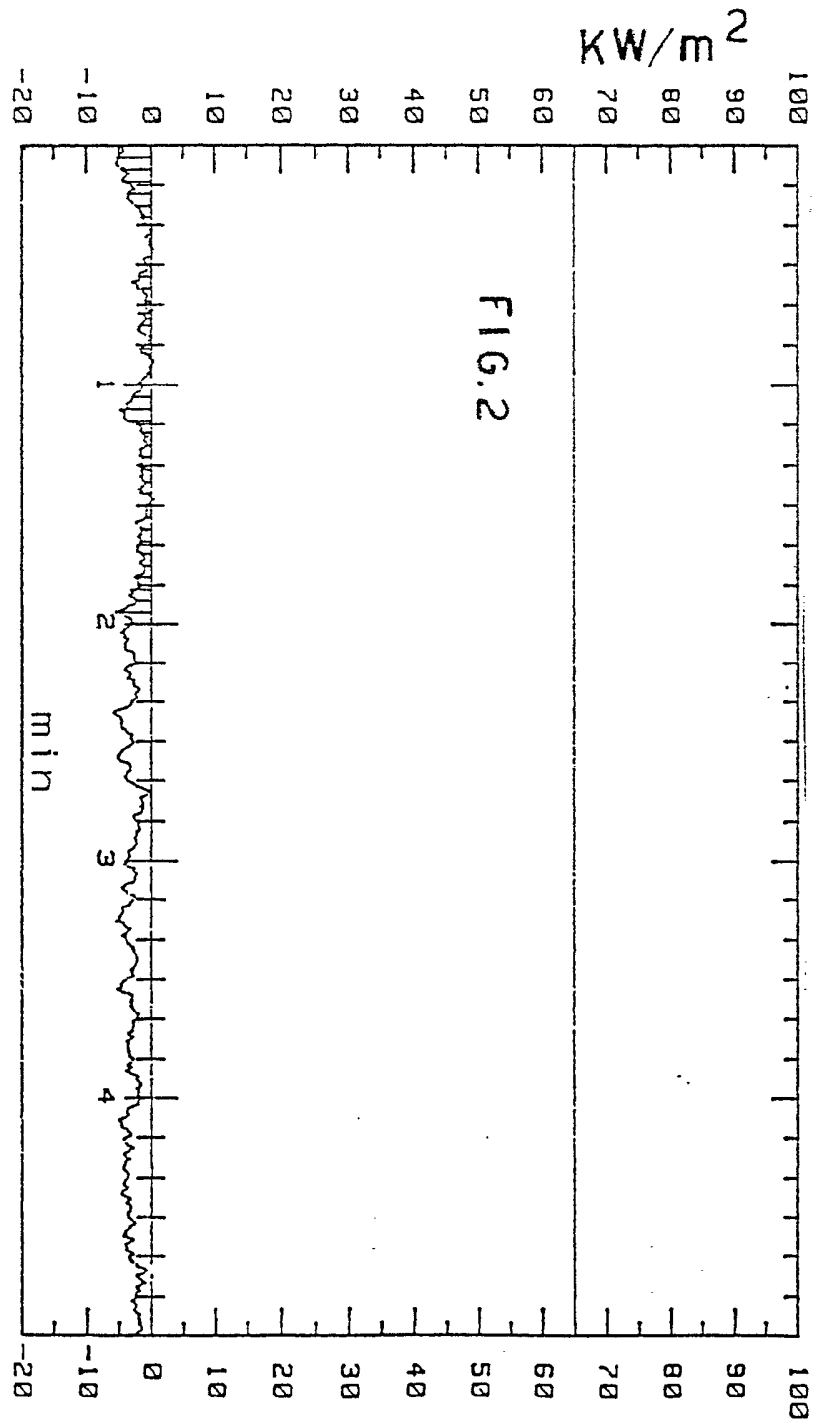
20

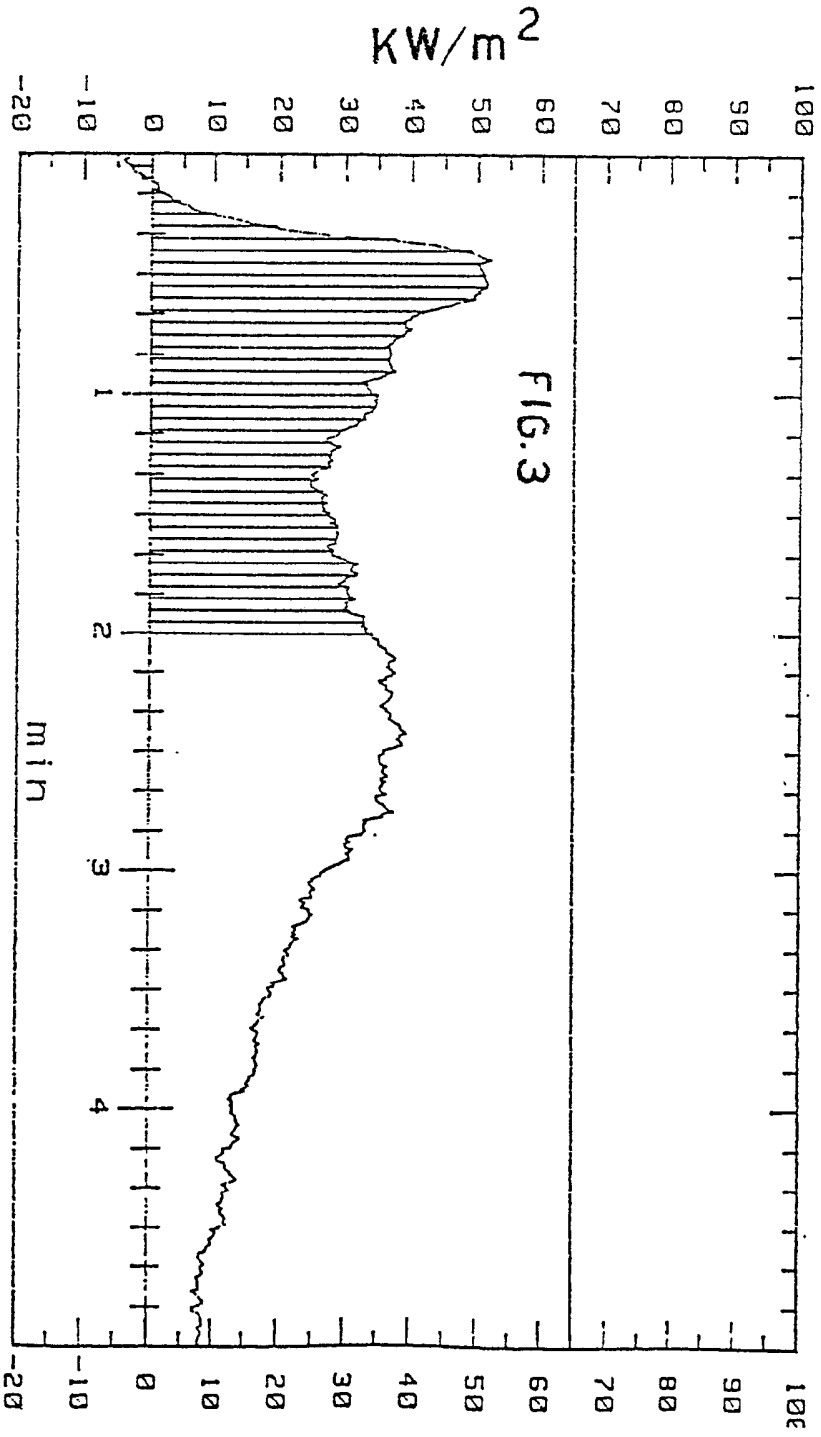
25

30

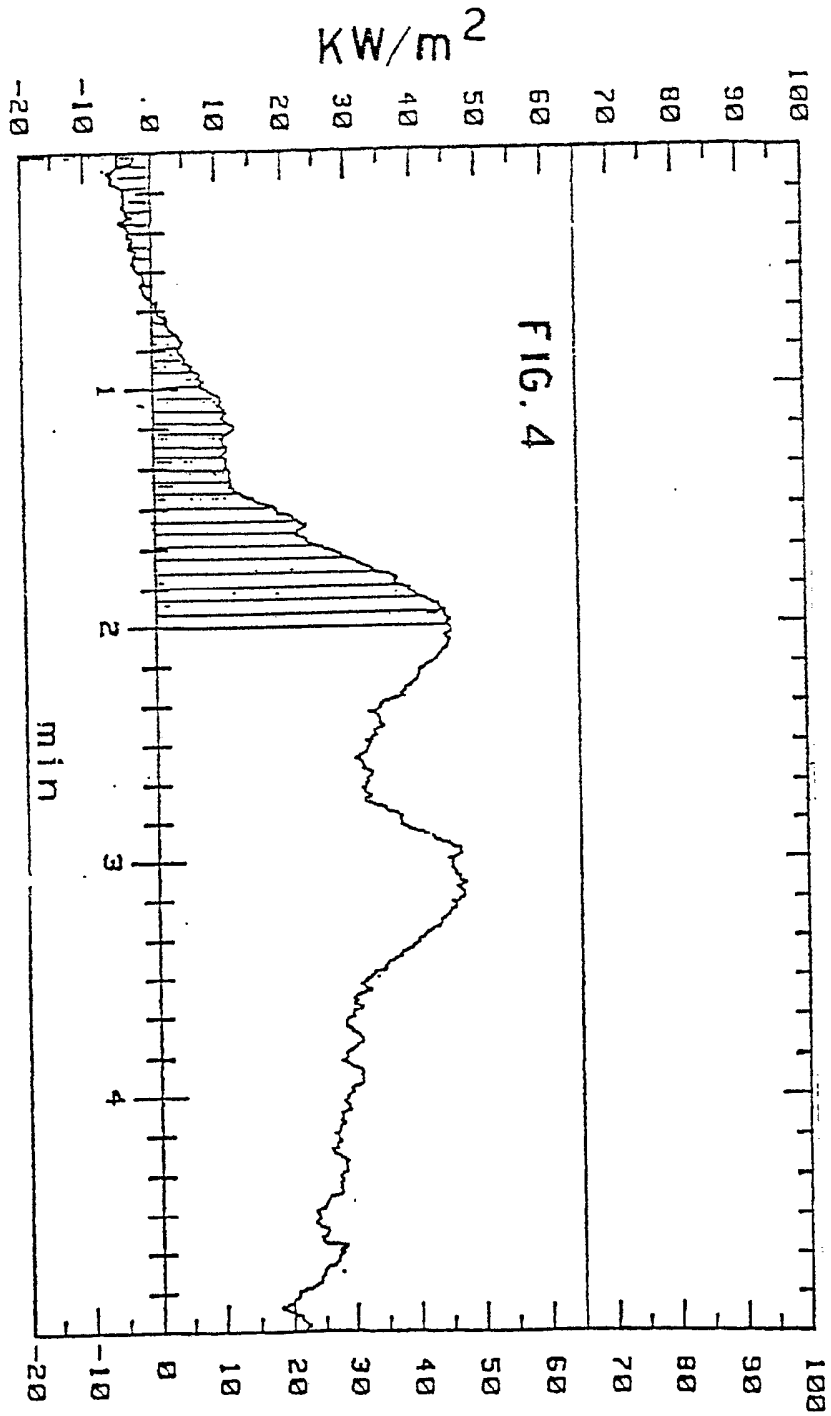
35



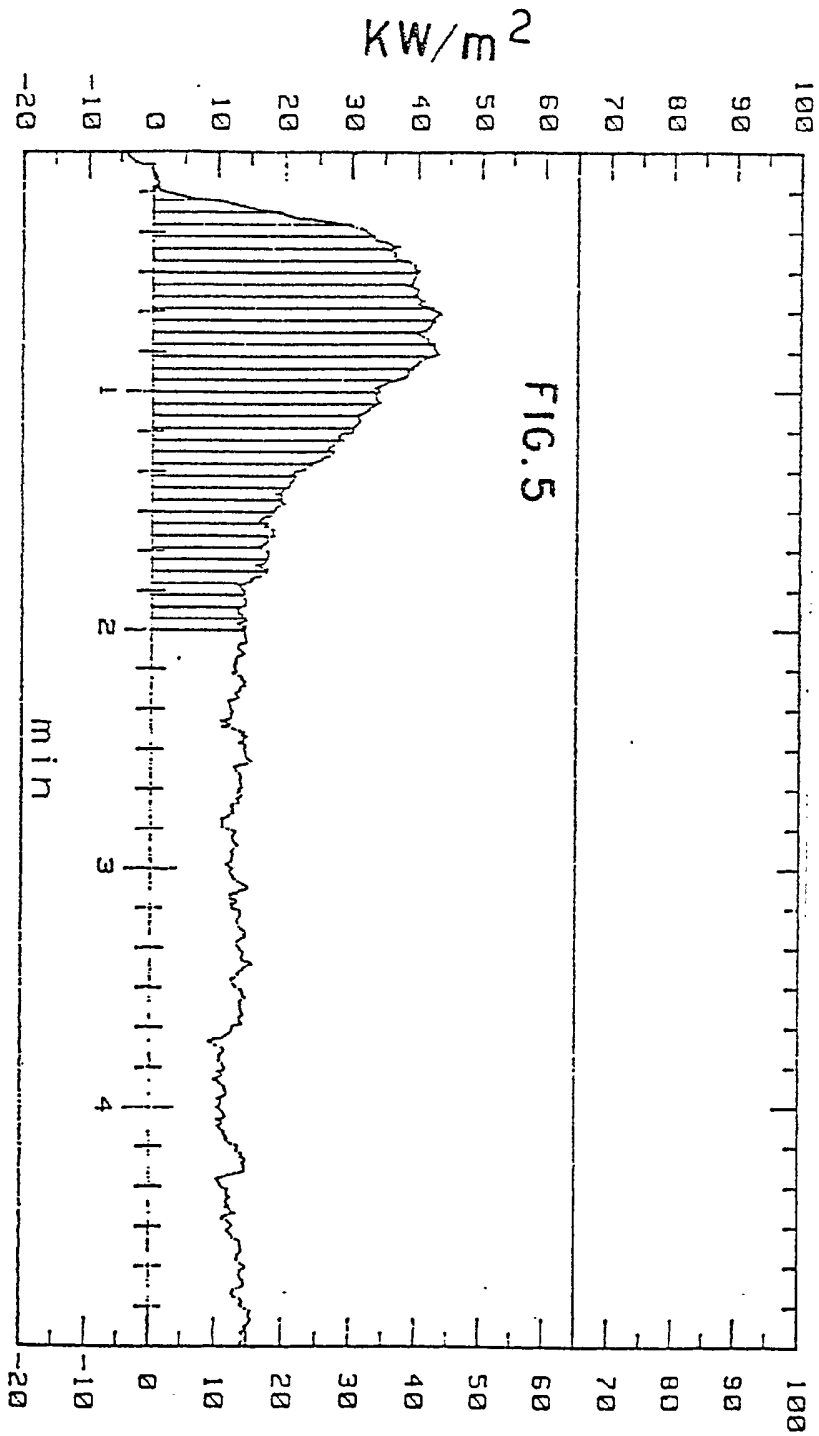


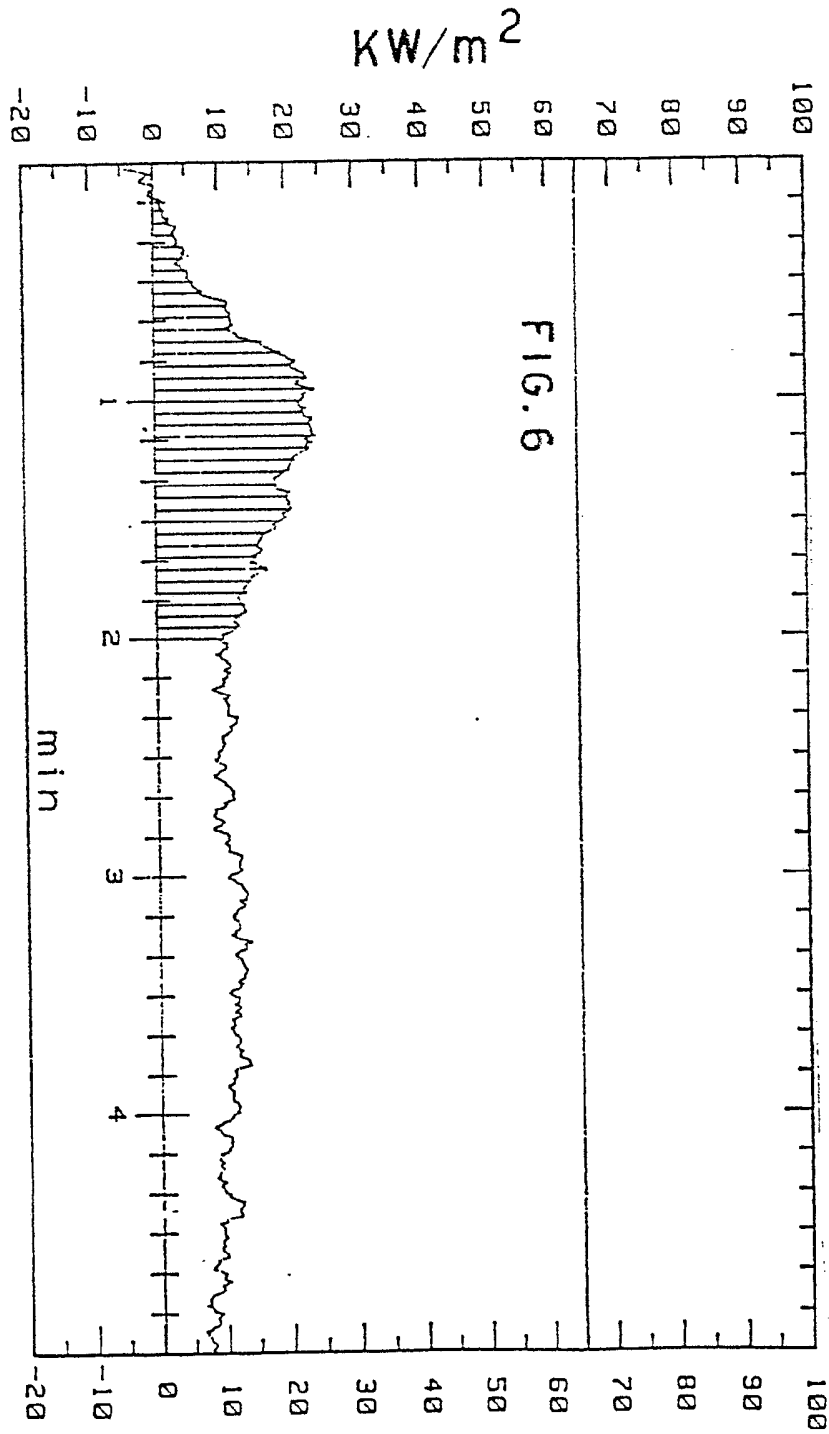


026 2718



030 2465







Office européen
des brevets

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

Numero de la demande
nationale

BE 8900465
BO 1638

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	ABSTRACT BULLETIN OF THE INSTITUTE OF PAPER CHEMISTRY, vol. 55, no. 2, août 1984, page 242, résumé no. 2256, Appleton, Wisconsin, US; & JP-A-102 417/83 (FUKUI NITTO ELECTRIC INDUSTRIAL CO. LTD) 18-06-1983 * Résumé *	7,8,9	D 21 H 21/34 D 21 H 13/44
Y	Idem ---	1-4,6	
Y	GB-A-2 141 455 (THE MEAD CORP.) * Résumé *	1-4,6	
A	US-A-3 215 590 (R.J. PURVIS) ---		
A	EP-A-0 115 399 (CORNING GLASS WORKS) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			D 21 H 21 D 21 H 13
		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
		11-10-1989	SONGY O.M-L.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P0448)

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

BE 8900465

BO 1638

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

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 07/11/89

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A- 2141455	19-12-84	DE-A- 3416940	13-12-84
		FR-A- 2547239	14-12-84

US-A- 3215590		Aucun	

EP-A- 0115399	08-08-84	US-A- 4559264	17-12-85
		CA-A- 1213508	04-11-86
		DE-A- 3466417	29-10-87
		JP-A- 59149602	27-08-84
