

12

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: **89870191.7**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **D21H 21/34, D21H 13/44**

22 Date de dépôt: **28.11.89**

30 Priorité: **29.11.88 BE 8801345**  
**27.04.89 BE 8900465**

43 Date de publication de la demande:  
**13.06.90 Bulletin 90/24**

64 Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

71 Demandeur: **COMPAGNIE ROYALE**  
**ASTURIENNE DES MINES, Société Anonyme**  
**54, avenue Louise**  
**B-1050 Bruxelles(BE)**

72 Inventeur: **Dubois, André**  
**98, Avenue de la Floride**  
**B-1180 Bruxelles(BE)**  
Inventeur: **Jacques, Alain**  
**117 rue des Verreries**  
**B-5100 Jambes(BE)**  
Inventeur: **Mortier, Noel**  
**Ter Linden 4**  
**B-9710 Gent(BE)**

74 Mandataire: **Bosch, Henry et al**  
**Office VAN MALDEREN Avenue J.-S. Bach,**  
**22/43**  
**B-1080 Bruxelles(BE)**

54 **Utilisation d'une composition de papier de mica imprégné comme revêtement pour des éléments de construction et éléments de construction obtenus.**

57 Utilisation de papier mica imprégné de 5 à 40%, de préférence de 10 à 15%, d'une résine thermodurcissable, thermoplastique ou d'un liant organique, de préférence d'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 à faible dégagement de chaleur et répondant aux normes ATS 10 000-001 directives FAR 25 (chambre O.S.U.) pour des éléments de construction.

**EP 0 373 137 A2**

## UTILISATION D'UNE COMPOSITION DE PAPIER DE MICA IMPREGNE COMME REVETEMENT POUR DES ELEMENTS DE CONSTRUCTION ET ELEMENTS DE CONSTRUCTION OBTENUS

### Objet de l'invention

La présente invention est relative à l'utilisation d'une composition de papier mica imprégné comme revêtement anti-feu à faible dégagement de chaleur pour des éléments de construction, particulièrement pour des applications et utilisations à des endroits soumis à des normes particulièrement sévères en la matière, tel 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 résistance au feu des matériaux utilisés dans leurs applications 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 pétrochimique.

Notamment dans l'industrie aéronautique, de nouvelles spécifications font état de plusieurs critères particulièrement sévères. On peut citer la "FEDERAL AVIATION ADMINISTRATION" ayant édité en 1986 les directives FAR 25 -Amendement 25-61 concernant le dégagement de chaleur (heat release test) et, en 1988, les directives FAR 25 - Amendement 25-66 relatives également au dégagement de chaleur, ainsi que Airbus Industries/MBB ayant édité en 1979 la norme ATS 10.000-001 (issue 1 and 5) intitulée "Fire Smoke Toxicity -Test spécification".

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:

30	- Août 1988: + maximum	: 100 kW/m <sup>2</sup>
	+ totale pendant	
	deux minutes	: <u>100 kW.minute</u>
		m <sup>2</sup>
35	- Août 1990: + maximum	: 65 kW/m <sup>2</sup>
	+ totale pendant	
	deux minutes	: <u>65 kW.minute</u>
		m <sup>2</sup>

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

### 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 (câbleries, électro-ménager, fours à induction,...) notamment pour leur excellente résistance thermique.

Le mica qui est un minerai de la famille des alumino-silicates 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 exempt de liant

et ce papier mica est renforcé par un liant pour pouvoir être utilisé (produits micacés). Il y a lieu de noter que dans le papier de mica les paillettes de mica sont orientées parallèlement au plan du papier.

Par le document 1004 Abstract Bulletin of the Institute of Paper Chemistry 55 (1984), n°2, page 242 n° 2256 (voir aussi JP-A-102417/83), on connaît une application du papier de mica renforcé par des fibres  
 5 résistant au feu et comportant un liant à base de résine de silicone, dans le domaine de la fabrication de câbles électriques isolés de sécurité, où il s'agit de maintenir le plus longtemps possible la résistance électrique à un niveau suffisant afin de garantir le plus longtemps possible une isolation suffisante, lorsque le câble est soumis au feu.

Dans le document GB-A-2 141 455, on décrit un revêtement décoratif consistant en une feuille de  
 10 papier résistant au feu. Il s'agit en effet d'un papier comportant une texture résistant au feu qui contient 15 à 90% en poids d'une charge, par exemple de mica, 5 à 30% en poids de fibres organiques et 0 à 20% de liant constitué par une résine classique dans ce domaine d'application. D'une part, ce document ne mentionne pas la résine de silicone comme liant et, d'autre part, il décrit un papier comportant du mica à l'état de charge, c'est-à-dire orientées de manière aléatoire (contrairement à un papier de mica où les  
 15 paillettes sont orientées parallèlement dans le plan du papier); cette composition exige bien entendu l'utilisation de fibres afin d'assurer une cohérence du papier.

Toutefois, aucun de ces documents ne décrit l'utilisation d'un revêtement pour éléments de construction, qui résiste au feu tout en dégageant une quantité minimum de chaleur dans les conditions des essais décrits ci-dessus, conformément aux normes susmentionnées.

20

### Buts de l'invention

La présente invention vise à fournir un revêtement adéquat qui, une fois appliqué sur les éléments de  
 25 construction les rend résistants au feu de sorte qu'ils répondent aux critères énoncés ci-dessus.

### Eléments essentiels de l'invention

30 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 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 polyesterécétone, ou d'un liant inorganique, notamment du type silicate ou phosphate.

35 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 réagit pas jusqu'à une température de l'ordre de 900 °C.

On constate également que le papier de 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 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 ou quatre fois plus de résine à saturation.

40 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.

45 Le revêtement peut aussi consister en une 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 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  
 55 autoadhésif qu'il suffit d'appliquer sur l'élément qu'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.

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 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 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 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/m<sup>2</sup> connaissant le poids au mètre carré du produit pour une épaisseur donnée.

Ce comportement surprenant est détecté lors des 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 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 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 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.

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;
- 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 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 micacé 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/m<sup>2</sup> 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

5 (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  
 10 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  
 20 phénolique au moyen d'un film double face du type AT10 de 3M.

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.

Le papier de mica imprégné augmente sensiblement la résistance au feu de l'ensemble et diminue  
 25 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

30 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/m<sup>2</sup> et imprégné de résine époxy au stade B à raison de 20 à 25% en poids.

35 Ensuite on dispose trois couches de tissu de verre de 240 g/m<sup>2</sup> imprégné d'époxy à raison de 55%, également au stade B.

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.

40 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 University.

#### Exemple 3

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

50 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/m<sup>2</sup> imprégné de résine phénolique à raison de 58%, au stade B.

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.

55

#### 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 plafonds, etc...

5 Sur la structure ainsi obtenue, on vient coller, au moyen d'une colle à base de silicates, un papier de mica de 80 g/m<sup>2</sup> 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.

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..

10

#### Exemple 5

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

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

On constate

- un dégagement total de chaleur de 56,43 kW.min/m<sup>2</sup> et
- un dégagement maximum de chaleur de 51,98 kW.min/m<sup>2</sup>.

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 (nom commercial).

L'essai de 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:

- dégagement total de chaleur: 19,87 kW.min/m<sup>2</sup>
- 25 - dégagement maximum de chaleur: 47,46 kW.min/m<sup>2</sup>.

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.

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

- 35 - dégagement total de chaleur total: 47,81 kW.min/m<sup>2</sup> et
- dégagement de chaleur maximum : 43,56 kW.min/m<sup>2</sup>.

On colle ensuite de part et d'autre du nid 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

40 résultats obtenus sont représentés à la figure 6:

- dégagement de chaleur totale : 24,47 kW.min/m<sup>2</sup>
- dégagement maximum de chaleur: 24,35 kW.min/m<sup>2</sup>.

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

45

#### **Revendications**

1. Élément de construction muni d'un revêtement anti-feu à faible dégagement de chaleur et répondant aux normes ATS 10 000-001 et directives FAR 25 (chambre O.S.U.) 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 de type silicate ou phosphate.

2. Élément 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. Élément de construction selon la revendication 1 caractérisé en ce que le revêtement consiste en un papier de mica imprégné à raison de 5 à 40%, de préférence 10 à 15%, d'une résine de silicone.

4. Élément de construction selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le

revêtement consiste en un 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.

5 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 à faible dégagement de chaleur et répondant aux normes ATS 10 000-001 et directives FAR 25 (chambre O.S.U.) d'éléments de construction.

10 7. Revêtement anti-feu à faible dégagement de chaleur et répondant aux normes ATS 10 000-001 et directives FAR 25 (chambre O.S.U.) caractérisé en ce qu'il consiste en une feuille ou bande de papier mica imprégné 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.

15 8. Revêtement selon la revendication 7 caractérisé 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 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 à faible dégagement de chaleur et répondant aux normes ATS 10 000-001 et directives FAR 25 (chambre O.S.U.).

20

25

30

35

40

45

50

55

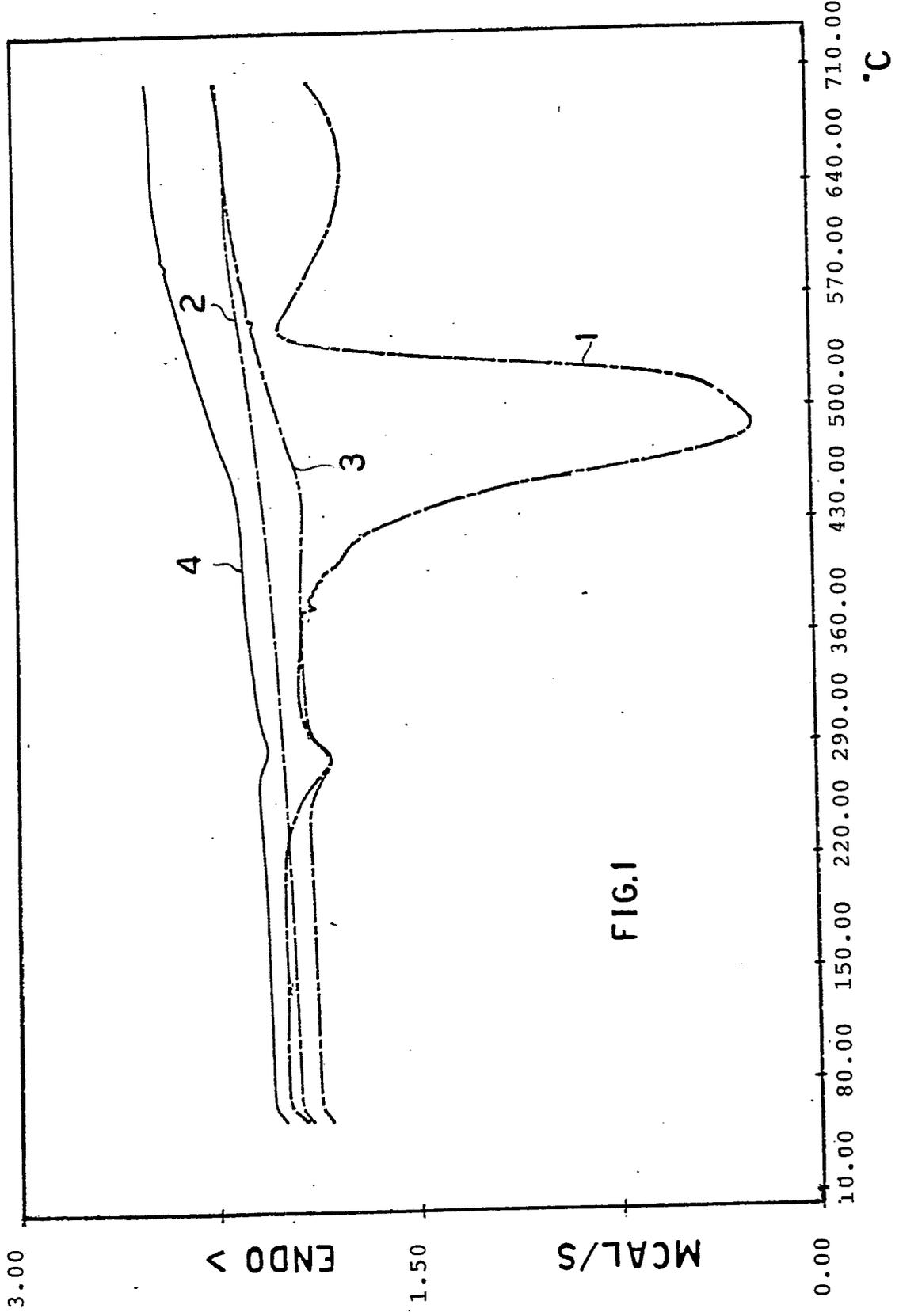


FIG.1

