

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 465 690

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 79 23176

⑤④ Nouvelle composition vitrifiable, procédé pour l'obtenir et produit ainsi obtenu.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. ³). C 03 B 1/00; C 03 C 3/10.

②② Date de dépôt..... 18 septembre 1979.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 27-3-1981.

⑦① Déposant : Société dite : RHONE-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

⑦② Invention de : Christian Richard.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Henri Martin, Service Brevets chimie et polymères, Rhône-Poulenc,
BP 753, 75360 Paris Cedex 08.

NOUVELLE COMPOSITION VITRIFIABLE, PROCEDE POUR L'OBTENIR,
ET PRODUIT AINSI OBTENU

5 La présente invention a pour objet un nouveau procédé pour l'obtention d'une composition vitrifiable, elle concerne également son procédé d'obtention ainsi que le produit obtenu.

On sait que les verres sont obtenus par fusion d'un
10 mélange de composition variable selon le produit que l'on désire finalement obtenir mais qui comprend au moins un constituant formateur de réseau tel que la silice SiO_2 , l'oxyde de bore B_2O_3 , l'anhydride phosphorique P_2O_5 , généralement au moins un oxyde modificateur du réseau tel que
15 BaO , CaO , Na_2O , K_2O et éventuellement des oxydes accessoires de réseau : colorants, affinants, opacifiants, etc...

Ces constituants sont apportés par un mélange de diverses matières les renfermant.

On peut dans le cas du verre pur de silice faire appel
20 à du quartz, mais la température de celui-ci qui est de l'ordre de 1800°C , pose des problèmes importants de fabrication.

Aussi dans les cas les plus courants on fait appel comme matériau de départ à du sable auquel on ajoute selon
25 le cas divers composés minéraux comme le feldspath, le carbonate et le sulfate de sodium, le calcaire et la dolomie, le minium, le borate de soude etc...

Ce mélange est malaxé, et est porté progressivement à une température qui est couramment de 1500°C de manière
30 à le fondre et le combiner pour former le verre. La masse en fusion contenant de nombreuses bulles, on procède à une opération dite d'affinage pour les éliminer et on fait se reposer le verre à une température telle qu'il soit amené à un degré de viscosité compatible avec la mise en forme
35 des objets que l'on désire obtenir. C'est la braise.

De nombreux travaux ont porté sur la fusion des mélanges vitrifiables. On a même proposé d'agglomérer les matières vitrifiables de manière à permettre de soumettre les

matières à un préchauffage avant la fusion proprement dite (FR 2 281 902), mais jusqu'à ce jour, à la connaissance de la demanderesse on n'a pas remis en cause la forme même de la composition vitrifiable et sa structure.

Or dans la demande française 79.04536 déposée le 22 février 1979 la demanderesse a revendiqué un procédé pour l'obtention de silicate de plomb de rapport molaire SiO_2/PbO supérieur à 2, par action d'un silicate alcalin soluble et d'un sel de plomb en maintenant un excès de plomb par rapport à la quantité stoechiométriquement nécessaire de manière à éviter la précipitation de la silice. Selon ce procédé, le plomb peut être amené avantageusement par du nitrate de plomb. Il a été fait observer que le silicate de plomb pouvait être utilisé comme matière première dans l'industrie du verre .

Dans la demande 79.14408 du 6 juin 1979 la demanderesse a revendiqué une composition pour verrerie obtenue à partir d'un silicate de plomb selon la première demande.

En particulier on a observé que ce procédé permettait d'apporter un silicate double de sodium et de potassium.

Or maintenant, on a trouvé que contrairement à ce qui se passe dans les procédés de l'art antérieur, où la forme de l'oxyde formateur est imposée par la forme de l'oxyde dans le produit de départ (sable ou quartz dans le cas de la silice), il était possible d'intervenir de manière simple et contrôlée sur le réseau de la composition vitrifiable de départ.

Le procédé selon l'invention se caractérise par le fait que l'on amène les oxydes formateurs de réseau sous forme d'au moins un sel soluble de manière telle que le rapport molaire oxydes formateurs/oxydes modificateurs corresponde à la composition vitrifiable finale.

Ainsi dans le cas où au moins un oxyde formateur est la silice on forme d'abord une solution de silicate alcalin soluble, on fait réagir un sel soluble d'un métal modificateur de manière à précipiter un silicate dudit métal, et on mélange éventuellement le silicate ainsi obtenu avec

d'autres silicates, et d'autres oxydes accessoires du réseau.

Le silicate alcalin soluble initial de K, Li ou Na, 5 doit être de rapport molaire silice/oxyde alcalin tel qu'il permette d'apporter la silice dans le rapport molaire oxydes formateurs/oxydes modificateurs correspondant à la composition vitrifiable finale.

D'un point de vue pratique cela suppose qu'il soit 10 d'un rapport suffisamment élevé, avantageusement supérieur à deux.

L'oxyde modificateur est constitué par tout oxyde modificateur connu, notamment du plomb ou du calcium dans le cas d'un verre sodo-calcique ou du baryum.

15 Bien évidemment on ne sortirait pas de la présente invention en faisant appel comme solution de départ à des solutions de sels d'autres métaux entrant dans la composition des oxydes formateur de réseau, dans la mesure où ces sels sont susceptibles d'apporter le réseau dans les conditions du milieu. 20

Ainsi, dans le cas d'un verre de type pyrex qui contient du bore celui-ci peut être amené sous forme d'une solution d'acide borique mélangée soit à la solution de silicate alcalin, soit du sel de l'oxyde modificateur ; le 25 cas échéant on élimine le sodium en excès par attaque à l'acide nitrique pour conserver le rapport molaire désiré dans le mélange final.

Dans le cas d'une composition vitrifiable à base de plomb on peut notamment faire appel à une composition selon 30 la demande française 79.14408 qui renferme un sel de plomb de rapport SiO_2/PbO supérieur à deux et au moins un silicate de plomb obtenu par le procédé décrit dans la demande 79.04536 selon lequel on fait agir un silicate alcalin soluble et un sel soluble de plomb en maintenant un excès 35 de sel de plomb par rapport à la quantité stoechiométriquement nécessaire.

Un procédé analogue peut être mis en oeuvre avec d'autres oxydes modificateurs tels par exemple que le calcium.

Selon l'invention la composition vitrifiable obtenue peut être séchée, par exemple à l'étuve, à température modérée, puis portée à la température de fusion.

5 On a remarqué en particulier que dans le cas du mélange vitrifiable qui fait partie de l'invention, on peut obtenir des billes très denses facilitant la fusion par un malaxage sous vide.

Par ailleurs le comportement dans l'acide fluorhydrique d'un verre obtenu à partir d'un mélange vitrifiable selon l'invention met en évidence la grande homogénéité du réseau formateur.

En effet on observe que dans le verre selon l'invention l'attaque de la silice se produit de manière régulière sur l'ensemble de la surface, ce qui est corroboré par un examen au microscope.

Mais la présente invention sera plus aisément comprise à l'aide des exemples suivants donnés à titre illustratif mais nullement limitatif.

20

Exemple 1

Dans le but d'obtenir 1 kg de verre dont la composition est la suivante :

550 g de silice
 300 g d'oxyde de plomb
 150 g d'oxyde de potassium

25

on commence par calculer le rapport molaire $\frac{\text{SiO}_2}{\text{PbO} + \text{K}_2\text{O}}$
 on trouve $R_m = 3,12$

On prépare une solution de silicate de potassium à partir de silicate vitreux dont le rapport molaire est égal à 3,12. Cette fabrication se fait par fusion d'un mélange calculé de sable et de carbonate de potassium. La solution de silicate est soigneusement filtrée afin d'éliminer toutes impuretés métalliques. Elle est parfaitement limpide.

35

En partant de 550 g de sable compte pur et de 405 g de carbonate de potassium, on obtient, après fusion et dissolution, 2 755 g de solution contenant 550 g de silice et 276,6 g d'oxyde de potassium.

On prend d'abord 1 261,3 g de cette solution pour former le silicate de plomb en partant de 330 g d'oxyde de plomb en solution nitrique ce qui correspond à un excès de 5 10 % en PbO. On obtient 551,8 g de silicate de plomb sous forme solide.

Ensuite, on met en suspension ce produit dans la solution de silicate de potassium non utilisée. On ajoute ainsi 551,8 g de silicate de plomb dans 1 493,7 g de solution. 10 Cette suspension est malaxée et séchée sous vide à la température de 100°C. On obtient une poudre dense et sèche qui a la composition vitrifiable recherchée.

Exemple 2

Dans le but d'obtenir 1 kg de verre dont la composition 15 est la suivante :

720 g de silice

140 g d'oxyde de sodium

140 g d'oxyde de calcium

Le rapport molaire de ce verre est égal à 2,52.

20 On prépare une solution de silicate de sodium à partir de silicate vitreux dont le rapport molaire est égal à 2,52. Cette fabrication se fait par fusion d'un mélange calculé de sable et de carbonate de sodium. La solution est soigneusement filtrée afin d'éliminer toutes impuretés métalliques.

25 Elle est parfaitement limpide.

En partant de 720 g de sable compte pur et de 504 g de carbonate de sodium, on obtient après fusion et dissolution dans l'eau 3 380 g de solution contenant 720 g de silice et 294 g d'oxyde de sodium.

30 On prend d'abord 1 774,5 g de cette solution pour former le silicate de calcium suivant un procédé analogue en tous points à celui suivi pour le silicate de plomb.

En partant de 154 g d'oxyde de calcium sous forme nitrate, on obtient 518 g de silicate de calcium sous forme 35 solide.

Ensuite on met en suspension ce produit dans la solution de silicate de potassium non utilisée. On ajoute ainsi 518g de silicate de calcium dans 1 605,5 g de solution.

Cette suspension est malaxée et séchée sous vide à la température de 100°C. On obtient une poudre dense et sèche qui est la composition vitrifiable que l'on recherche.

5 Dans les exemples 1 et 2 la poudre est granulée, fondue à 1 500°C pendant deux heures.

Le verre obtenu est mis dans une solution d'acide fluorhydrique à 10 % à température ambiante, pendant deux heures. On observe une attaque très régulière ce qui montre
10 la parfaite répartition du réseau de la silice dans le verre.

Ces exemples illustrent bien l'intérêt de la présente invention qui offre une voie tout à fait nouvelle pour la fabrication des mélanges vitrifiables, et permet de mieux
15 contrôler la pureté et la forme de l'oxyde formateur de réseau.

REVENDICATIONS

- 1) Procédé d'obtention d'une composition vitrifiable, caractérisé par le fait que l'on amène les oxydes formateurs
5 de réseau sous forme d'au moins un sel soluble de manière telle que le rapport molaire oxydes formateurs/oxydes modificateurs corresponde à la composition vitrifiable finale.
- 2) Procédé d'obtention d'un mélange vitrifiable selon la revendication 1, renfermant comme oxyde formateur au
10 moins de la silice, caractérisé par le fait que l'on forme une solution de silicate alcalin soluble, on fait réagir un sel soluble d'un métal modificateur de manière à précipiter un silicate dudit mélange.
- 3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé par
15 le fait que l'on mélange au silicate obtenu des composés du groupe des silicates et oxydes accessoires de réseau.
- 4) Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé par le fait que le rapport molaire silice/oxydes alcalins est tel qu'il permette d'apporter la silice dans le
20 rapport molaire oxydes formateurs/oxydes modificateurs correspondant à la composition vitrifiable finale, et avantageusement supérieur à 2.
- 5) Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé par le fait que le rapport molaire silice/oxydes
25 alcalins est supérieur à 2 et que les oxydes modificateurs sont du groupe du plomb et du calcium.
- 6) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on amène du bore sous forme d'acide borique mélangé à la solution de silicate alcalin.
- 30 7) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on amène du bore sous forme d'acide borique mélangé au sel de l'oxyde modificateur.
- 8) Nouvelle composition vitrifiable, caractérisée par le fait qu'elle est obtenue en mettant en oeuvre le procé-
35 dé selon l'une des revendications 1 à 7.
- 9) Nouveau verre caractérisé par le fait qu'il est obtenu en mettant en oeuvre une composition vitrifiable selon la revendication 8.