

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
COURBEVOIE
—

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

3 147 562

②1 N° d'enregistrement national : **23 03542**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 04 B 12/04** (2023.01), C 04 B 28/26, C 04 B 28/06

①2

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 COMPOSITION POUR LA FORMATION D'UN GEOPOLYMERE PRESENTANT UNE TENUE THERMIQUE A DES TEMPERATURES ELEVEES.

②2 Date de dépôt : 07.04.23.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 11.10.24 Bulletin 24/41.

④5 Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 20.06.25 Bulletin 25/25.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : UNIVERSITE DE LIMOGES
Etablissement public national à caractère scientifique culturel et professionnel —FR et CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public national à caractère administratif — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Rossignol Sylvie,
RANDRIAMANANJARA LILA et Gharzouni Ameni.

⑦3 Titulaire(s) : UNIVERSITE DE LIMOGES
Etablissement public national à caractère scientifique culturel et professionnel, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public national à caractère administratif.

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Chaillot.

FR 3 147 562 - B1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION POUR LA FORMATION D'UN GEOPOLYMERE PRESENTANT UNE TENUE THERMIQUE A DES TEMPERATURES ELEVEES

- [0001] La présente invention porte sur une composition pour la formation d'un géopolymère qui permet la formation d'un géopolymère présentant une tenue thermique à des températures élevées.
- [0002] Par « géopolymères », on entend des composés aluminosilicates préparés à température ambiante. Les matériaux géopolymères sont des gels d'aluminosilicates amorphes résultant de l'activation alcaline d'une source aluminosilicate à basse température (< inférieure à 100°C). La formule générale de ces matériaux est $M^+_n\{(SiO_2)_z, Al_2O_3\}_n, wH_2O$ avec n, le degré de polymérisation, z le rapport molaire Si/Al et M^+ un cation monovalent. Les réactions de polycondensation et de géopolymérisation sont responsables de la formation d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 conduisant à la consolidation du matériau.
- [0003] Les géopolymères sont généralement préparés à partir d'une source aluminosilicate réactive constituée idéalement de kaolins traités ou d'argilites activées, puis activée en milieux aqueux alcalins (soude ou potasse et silicate alcalin). On obtient alors des matrices solides par réactions de polycondensation de silicates alcalins.
- [0004] Les géopolymères possèdent des propriétés qui leurs confèrent un bon comportement face aux sollicitations thermiques, au point d'être parfois employés comme matériaux de protection contre les incendies.
- [0005] Les domaines d'application des géopolymères sont majoritairement :
- le développement de nouveaux liants minéraux avec une demande énergétique moins importante que les liants cimentaires ;
 - l'inertage de déchets industriels, par exemple pour formuler des matrices de confinement de déchets radioactifs métalliques réactifs ;
 - la valorisation de coproduits ou sous-produits industriels ;
 - le développement de barrière de protection thermique.
- [0006] La demande de brevet FR 3092108 porte sur des composition pour la formation d'un géopolymère permettant d'obtenir un géopolymère présentant une résistance satisfaisante à 1000°C. Il existe pourtant un besoin pour des géopolymères qui présentent une tenue thermique à des températures supérieures à 1000°C, comme une tenue thermique à des températures d'au moins 1300°C.
- [0007] Les besoins en géopolymères et l'étendue de leurs applications sont tels qu'il convient d'en proposer de nouveaux. En particulier, des polymères présentant des

bonnes propriétés de stabilité des propriétés mécaniques à des températures d'au moins 1300°C sont recherchés.

[0008] A cet effet, la présente invention porte sur une composition pour la formation d'un géopolymère, comportant :

- A. une poudre alumino-silicatée ; et
- B. une solution aqueuse alcaline d'au moins un silicate de métal alcalin,

[0009] caractérisée par le fait que le métal alcalin dudit silicate ou desdits silicates est le potassium, et que la composition comporte, exprimés en oxydes, les constituants SiO₂, K₂O, Al₂O₃ et CaO, et le cas échéant les constituants BaO et MgO, dans un rapport molaire :

[0010] $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{CaO} + \text{BaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$

[0011] compris entre 1,31 et 3,31,

- SiO₂ provenant de (A) ;
- K₂O provenant de (B) ;
- Al₂O₃ et CaO provenant de (A) ; et
- BaO et MgO, s'ils sont présents, provenant de (A).

[0012] La composition selon l'invention peut comporter, exprimés en pourcentages molaires d'oxydes :

1. 35 à 75 % de SiO₂ ;
2. 2 à 10 % de K₂O ;
3. 10 à 45 % d'Al₂O₃ ;
4. 0,5 à 14 % de CaO ;
5. 0 à 14 % de BaO ; et
6. 0 à 10 % de MgO,

[0013] les pourcentages molaires ci-dessus étant donnés pour 100 % de (1)+(2)+(3)+(4)+(5)+(6).

[0014] En particulier, la composition peut comporter, exprimés en pourcentages molaires d'oxydes :

1. 39 à 73 % de SiO₂ ;
2. 4 à 7 % de K₂O ;
3. 15 à 42 % d'Al₂O₃ ;
4. 0,5 à 5 % de CaO ;
5. 0 à 14 % de BaO ; et
6. 0 à 10 % de MgO,

[0015] les pourcentages molaires ci-dessus étant donnés pour 100 % de (1)+(2)+(3)+(4)+(5)+(6).

- [0016] La poudre alumino-silicatée peut consister en un mélange d'au moins un métakaolin avec au moins l'un parmi :
- le sablon ;
 - CaCO_3 ;
 - le blansil ;
 - la mullite ;
 - la chamotte ;
 - la boehmite ;
 - l'hydrotalcite ;
 - BaCO_3 ; et
 - $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- [0017] Le constituant (B) peut être une solution aqueuse de silicate de potassium, le potassium ayant pu être introduit au moins en partie sous forme de pastilles dans la solution aqueuse alcaline.
- [0018] Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.
- [0019] Dans le Tableau 1 ci-après, sont mentionnés les constituants utilisés dans les Exemples 1 à 32 de l'invention et leurs quantités respectives utilisées selon le mode opératoire général également mentionné ci-après.
- [0020] Le Tableau 2 présente les pourcentages molaires de Si, Al, Ca, Ba, Mg et K calculés en tant qu'oxydes pour chacun de ces exemples avec les valeurs correspondantes de $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{CaO} + \text{BaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$.
- [0021] Les constituants des compositions sont définis comme suit :
- [0022] S1 : solution aqueuse de silicate de potassium ayant un rapport molaire Si/K = 1,75, commercialisée par la Société Woellner (Allemagne) sous la dénomination « Geosil 52434 » ;
- [0023] S3 : solution aqueuse de silicate de potassium ayant un rapport molaire Si/K = 0,67, commercialisée par la Société Woellner (Allemagne) sous la dénomination « Geosil 14515 » ;
- [0024] K : pastilles d'hydroxyde de potassium pur de 86%, commercialisées par la société Sigma-Aldrich (États-Unis d'Amérique) ;
- [0025] M5 : métakaolin de couleur rose, commercialisé par la Société ARGECAO (France) sous la dénomination « Argicem », obtenu par le procédé flash et ayant un rapport molaire Si/Al de 1,50 ;
- [0026] Sablon : sable de couleur rose, issu de la fabrication d'un métakaolin, ayant une granulométrie $d_{50} = 190 \mu\text{m}$ et composé à 95,6% de SiO_2 ;

- [0027] Blansil : sable de couleur blanc, commercialisé par la société SIBELCO (France), ayant une granulométrie $d_{50} = 210 \mu\text{m}$ et composé à 99% de SiO_2 ;
- [0028] Mullite : un silicate d'aluminium ($3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$), commercialisé par la société Nabaltec (Allemagne) sous la dénomination « Symulox M72 » ;
- [0029] Chamotte 1 : une argile calcinée dans un four rotatif, commercialisée par la société Imerys (France) sous la dénomination « Clayrac 45P », ayant une tenue jusqu'à 1780°C et composé à 45% de Al_2O_3 et 50,9% de SiO_2 ;
- [0030] Chamotte 2 : une argile calcinée dans un four rotatif, commercialisée par la société Imerys (France) sous la dénomination « Clayrac 43 », ayant une tenue jusqu'à 1450°C et composé à 43% de Al_2O_3 et 52,9% de SiO_2 ;
- [0031] Boehmite : produit à forte teneur en alumine et de formule chimique $\gamma\text{-ALOOH}$, la boehmite est commercialisée par la société SASOL (Allemagne) sous la dénomination « Dispal 23N4-80 » et composé à 85% en Al_2O_3 ;
- [0032] Hydrotalcite : hydrocarbonate de magnésium et d'aluminium ($\text{CH}_{16}\text{Al}_2\text{Mg}_6\text{O}_{19}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) commercialisé par la société Sigma-Aldrich (États-Unis d'Amérique), composé à 42% de MgO et 9,33% de Al_2O_3 ;
- [0033] Carbonate de calcium : carbonate de chaux ou craie est un produit commercialisé par la société Ceradel (France);
- [0034] Carbonate de baryum : poudre blanche de formule chimique BaCO_3 , commercialisé par la société CERADEL (France), sous la dénomination de « Barite » ;
- [0035] Hydroxyde d'aluminium : poudre de formule chimique $\text{Al}(\text{OH})_3$, commercialisé par la société CERADEL (France), sous la dénomination de « alumine hydratée (SH_150) ».

Mode opératoire général

- [0036] Préparation de S1S3 : dans 17,99g d'un mélange de deux solutions de silicate de potassium on a introduit 31,6% en poids d'une solution ayant un rapport Si/M de 1,7 et $\% \text{H}_2\text{O} = 79,28$ et 68,4% en poids d'une autre solution ayant un rapport Si/M de 0,7 et $\% \text{H}_2\text{O} = 59,4\%$. Le mélange de solution est ensuite agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 5 minutes afin de fixer le rapport Si/M (avec $M = K$) à 0,8.
- [0037] Préparation de S1K : dans 15,6g d'une solution de potassium (ayant un rapport Si/M de 1,7 et $\% \text{H}_2\text{O} = 79,28$), on a dissous 3,16g de pastille de KOH à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 5 minutes afin de fixer le rapport Si/M (avec $M = K$) à 0,5.
- [0038] Dans 5,68 g de S1, 12,31 g de S3 ou 15,6 g de S1 et 3,16 g de K, on ajoute tous les constituants de la poudre alumino-silicatée.
- [0039] Le mélange résultant est ensuite coulé dans une forme prédéfinie et stocké en système endogène pendant 3 jours, avant de procéder au test de tenue en température.

Test de tenue en température

[0040] La résistance des géopolymères à la température est testée dans un four cellule à une vitesse de rampe de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1300°C , suivie d'une isotherme de 30 min, Le refroidissement est mené de manière naturelle.

[0041] [Tableaux1]

Exe mple	S1	S3	KOH	H ₂ S	Sab lon	CaC O ₃	Bla n-sil	Mul -lit e	Cha - mot te	Boe h- mite	Hyd ro-tal cite	BaC O ₃	Al(OH) ₃	ZrO ₂
1	5,68	12, 31	-	22	-	-	-	-	-	-	-	14,89	11,77	-
2	5,68	12, 31	-	22	-	-	-	-	-	-	-	9,58	7,56	-
3	5,68	12, 31	-	22	-	5	-	10	5	-	-	-	-	-
4	5,68	12, 31	-	22	-	-	-	-	-	-	-	5,58	4,41	-
5	5,68	12, 31	-	22	-	-	-	-	-	-	-	5,58	4,41	5,7 4
6	5,68	12, 31	-	22	-	-	-	-	-	-	-	2,48	1,96	-
7	5,68	12, 31	-	22	12	3	1	-	-	-	5,6	-	-	-
8	5,68	12, 31	-	22	-	-	-	-	-	-	-	1,17	0,93	4,7 6
9	5,68	12, 31	-	22	-	-	-	-	-	-	-	1,17	0,93	-
10	5,68	12, 31	-	22	-	5	12	10	5	-	-	-	-	-
11	5,68	12, 31	-	22	12	3	1	5,5 9	-	-	2,8	-	-	-
12	5,68	12, 31	-	22	12	3	1	5,5 9	0,56	0,56	-	2,4	-	-
13	5,68	12, 31	-	22	12	3	1	5,5 9	0,56	-	-	2,8	-	-
14	5,68	12, 31	-	22	12	3	1	5,5 9	-	-	0,56	-	-	-
15	5,68	12, 31	-	22	12	3	1	5,5 9	2,8	-	0,56	-	-	-

16	5,68	12,31	-	22	12	3	1	5,59	2,8	0,56	0,56	-	-	-
17	15,6	-	3,16	22	12	3	1	5,59	-	-	-	-	-	-
18	5,68	12,31	-	22	12	3	1	5,59	2,8	0,56	0,56	-	-	-
19	5,68	12,31	-	22	12	3	1	5,59	-	-	-	-	-	-
20	5,68	12,31	-	22	12	3	1	5,59	2,8	-	-	-	-	-
21	5,68	12,31	-	22	12	3	1	5,59	2,8	-	-	-	-	-
22	5,68	12,31	-	22	12	3	1	5,59	5,6	-	-	-	-	-
23	15,6	-	3,16	22	12	3	1	-	-	-	-	-	-	-
24	15,6+1 H ₂ O	-	3,16	22	12	3	1	-	-	-	-	-	-	-
25	5,68	12,31	-	22	12	3	1	-	5,59	-	-	-	-	-
26	10,54	6,29	1,55	22	12	3	1	-	-	-	-	-	-	-
27	15,6	-	3,16	22	12	3	1	-	5,59	-	-	-	-	-
28	5,68	12,31	-	22	12	3	1	-	-	-	-	-	-	-
29	15,6	-	3,16	22	12	3	1	-	11,2	-	-	-	-	-
30	5,68	12,31	-	22	12	3	1	-	5,59	-	-	-	-	-
31	5,68	12,31	-	22	12	3	1	-	11,2	-	-	-	-	-

32	8,74	9,36	-	22	12	3	1	-	-	-	-	-	-	-
----	------	------	---	----	----	---	---	---	---	---	---	---	---	---

[0042] [Tableaux2]

Exe mple	SiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	BaO (%)	MgO (%)	(SiO ₂ + Al ₂ O ₃) / (CaO + BaO + MgO + K ₂ O + Al ₂ O ₃)
1	39,23	5,82	40,64	0,84	13,47	0,00	1,31
2	45,87	6,80	36,23	0,98	10,12	0,00	1,52
3	52,30	5,58	28,97	13,15	0,00	0,00	1,70
4	52,51	7,79	31,81	1,13	6,76	0,00	1,78
5	52,51	7,79	31,81	1,13	6,76	0,00	1,78
6	59,19	8,78	27,37	1,27	3,39	0,00	2,12
7	65,97	5,03	12,58	7,40	0,00	9,02	2,31
8	62,55	9,27	25,14	1,34	1,70	0,00	2,34
9	62,55	9,27	25,14	1,34	1,70	0,00	2,34
10	64,38	4,16	21,64	9,82	0,00	0,00	2,41
11	66,68	4,81	17,12	7,08	0,00	4,31	2,51
12	67,90	4,84	18,31	7,14	1,81	0,00	2,69
13	68,17	4,86	17,69	7,16	2,12	0,00	2,70
14	69,07	4,98	17,73	7,33	0,00	0,89	2,81
15	68,84	4,72	18,66	6,94	0,00	0,84	2,81
16	68,94	4,71	18,57	6,94	0,00	0,84	2,82
17	69,45	5,35	17,83	7,37	0,00	0,00	2,86
18	69,42	4,76	18,82	7,00	0,00	0,00	2,89
19	69,69	5,02	17,89	7,40	0,00	0,00	2,89
20	69,47	4,76	18,76	7,01	0,00	0,00	2,89
21	69,47	4,76	18,76	7,01	0,00	0,00	2,89
22	69,38	4,52	19,45	6,65	0,00	0,00	2,90
23	72,87	5,93	13,02	8,18	0,00	0,00	3,17
24	72,87	5,93	13,02	8,18	0,00	0,00	3,17
25	72,33	4,96	15,40	7,31	0,00	0,00	3,17
26	73,02	5,75	13,04	8,19	0,00	0,00	3,19
27	72,71	5,27	14,76	7,26	0,00	0,00	3,20

28	73,15	5,57	13,07	8,21	0,00	0,00	3,21
29	72,57	4,74	16,16	6,53	0,00	0,00	3,24
30	72,95	4,95	14,81	7,29	0,00	0,00	3,25
31	72,79	4,45	16,21	6,55	0,00	0,00	3,27
32	73,75	4,79	13,18	8,28	0,00	0,00	3,31

[0043] Chacun des géopolymères obtenus dans les Exemples 1 à 32 présente une tenue thermique à 1300°C.

[0044] Un test de tenue en température a été conduit de la même manière que celle décrite ci-dessus, excepté que la température maximale a été portée à 1400°C. Les géopolymères des exemples 1 et 2, et 4 à 6, et 8 à 9 ont présenté une tenue à cette température.

[0045] Les géopolymères des exemples 1 et 2 ont également présenté une tenue thermique lors d'un test de tenue en température à une température maximale de 1500°C.

Exemple comparatif

[0046] Dans 15,6g d'une solution de potassium (ayant un rapport Si/M de 1,7), on a dissous 3,16g de pastille de KOH à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 5 minutes afin de fixer le rapport Si/M (avec $M = K$) à 0,5.

[0047] Ensuite, on a ajouté 22g de métakaolin M5, 12g de sablon, 1g de blansil et 3 g de carbonate de calcium qui forme de mélange base, Dans ce mélange on a ajouté 10% en poids de wollastonite du mélange de base, le tout est coulé dans une forme prédéfinie et stocké en système endogène pendant 3 jours, avant de procéder au test de tenue en température à 1300°C comme pour les exemples 1 à 32 ci-dessus.

[0048] Le rapport molaire $(SiO_2 + Al_2O_3) / (CaO + BaO + MgO + K_2O + Al_2O_3)$ était de 3,48.

[0049] Ce test est resté sans succès, la pièce a présenté un aspect fendu avec la formation d'un verre en surface.

Revendications

[Revendication 1]

– Composition pour la formation d'un géopolymère, comportant :

- A. une poudre alumino-silicatée ; et
 - B. une solution aqueuse alcaline d'au moins un silicate de métal alcalin,
- caractérisée par le fait que le métal alcalin dudit silicate ou desdits silicates est le potassium, et que la composition comporte, exprimés en pourcentages molaires d'oxydes :
 - 39,23 % de SiO₂ ; 5,82 % de K₂O ; 40,64 % d'Al₂O₃; 0,84 % de CaO ; et 13,47 % de BaO ; ou
 - 45,87 % de SiO₂ ; 6,80 % de K₂O ; 36,23 % d'Al₂O₃; 0,98 % de CaO ; et 10,12 % de BaO.

[Revendication 2]

– Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la poudre alumino-silicatée consiste en un mélange d'au moins un métakaolin avec au moins l'un parmi :

- le sablon ;
- CaCO₃ ;
- la mullite ;
- la chamotte ;
- la boehmite ;
- l'hydrotalcite ; et
- Al(OH)₃.

[Revendication 3]

– Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que (B) est une solution aqueuse de silicate de potassium, le potassium ayant été introduit au moins en partie sous forme de pastilles dans la solution aqueuse alcaline.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

EP 3 914 565 B1 (AGENCE NAT POUR LA
GESTION DES DECHETS RADIOACTIFS [FR] ET
AL.) 8 mars 2023 (2023-03-08)

FR 3 096 366 A1 (AGENCE NAT POUR LA
GESTION DES DECHETS RADIOACTIFS ANDRA [FR]
ET AL.) 27 novembre 2020 (2020-11-27)

WO 2021/014397 A1 (UNIV LIMOGES [FR];
CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; OGER PASCAL
[FR]) 28 janvier 2021 (2021-01-28)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT