

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION

RL



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 881.050

Classif. Internat.: C04B/E04F/B22C

Mis en lecture le:

02-05-1920

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;*

*Vu le procès-verbal dressé le 9 janvier 1920 à 14 h. 40*

*au Service de la Propriété industrielle;*

## ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : TENAX MASKIN AB,  
2 Ragnebergsvägen, à Handen (Suède),

repr. par le Cabinet Bede à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Articles en plâtre et procédé pour leur  
fabrication,

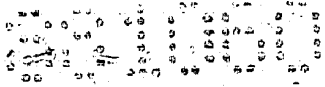
Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

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 31 janvier 1920

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

L. SALPÊTEUR  
Directeur



124.222

La Société dite: TENAX MASKIN AB

à Handen

(Suède)

-----

"Articles en plâtre et procédé pour leur fabrication"

-----

L'invention concerne des articles en plâtre de Paris (gypse) et un procédé pour leur fabrication. Les produits en plâtre sont particulièrement prévus pour des panneaux en plâtre et des moules pour la préparation de produits métalliques et céramiques.

5 Il est connu de préparer des produits en plâtre en formant une suspension de gypse (sulfate de calcium semi-hydrate) dans l'eau, en moulant la bouillie à la forme désirée, puis en la solidifiant. On peut ajouter divers additifs à la bouillie de sulfate de calcium semi-hydrate dans l'eau, tels que des accélérateurs, des retardateurs et des résines.  
10 La solidification semble être due au fait que le semi-hydrate est hydraté pour former un di-hydrate (sulfate de calcium dihydrate).

15 Pour obtenir le produit de départ de la préparation du gypse, c'est-à-dire du sulfate de calcium semihydrate, on utilise comme matière première du sulfate de calcium dihydrate (dénommé aussi gypse dihydrate), dont la teneur en eau de cristallisation est réduite par combustion. Toutefois cette opération nécessite de grandes quantités d'énergie et doit, en outre, être soigneusement réglée afin d'obtenir une teneur correcte d'eau de cristallisation.

20 Il est également connu de préparer du sulfate de calcium semi-hydrate par élimination d'eau du sulfate de calcium dihydrate en utilisant de l'acide sulfurique, qui est un puissant agent absorbant l'eau, dans des conditions chaudes. Ainsi, l'Auslegeschrift allemand 1 274 488 montre la préparation de sulfate de calcium semi-hydrate par traitement de sulfate de calcium dihydrate avec une solution (environ 12,7 à 37,2% en poids)  
25 chaude (au-dessus de 80°C) d'acide sulfurique, optionnellement avec des modifiants de la forme des cristaux et/ou des cristaux d'ensemencement.

30 Il a maintenant été constaté que des produits en plâtre avec de bonnes propriétés de résistance et d'autres propriétés mécaniques, lesquels peuvent être fabriqués facilement à bas prix, comprennent ceux se composant de sulfate de calcium dihydrate renforcé par des cristaux de sulfate de potassium-sulfate de calcium dihydrate (syngénite) et éventuellement des cristaux de sulfate de potassium-sulfate de magnésium-sulfate de calcium dihydrate. Le renforcement peut être substantiellement réparti uniformément dans l'ensemble du produit en plâtre ou, par exemple,  
35 concentré sur certaines couches ou portions du produit, surtout dans les cas où le produit se compose de panneaux. La quantité minimale de sel double (sulfate de potassium-sulfate de calcium dihydrate) dans un tel produit en plâtre renforcé ou dans la couche ou la portion d'un produit en plâtre est d'environ 3-5% en poids et est généralement de 10 à 60% en

9

pois et de préférence, de 15 à 40% en poids.

Des produits en plâtre avec renforcement de sulfate de potassium-sulfate de calcium hydrate et éventuellement sulfate de calcium-sulfate de potassium-sulfate de calcium dihydrate peuvent être préparés par addition d'un sel de potassium, de préférence du sulfate de potassium, dans une bouillie aqueuse de sulfate de calcium dihydrate, éventuellement avec un sel de magnésium, de préférence du sulfate de magnésium, et éventuellement en combinaison avec une substance porteuse, après quoi, le produit est moulé (formé) et traité ultérieurement de manière connue, la bouillie étant maintenue au-dessous de 70°C, et de préférence au-dessous de 55°C, de manière qu'il ne se produise aucune calcination. Le sel de potassium consiste, de préférence, en carbonate acide de potassium (bicarbonate) ou en tétraborate de potassium, mais, principalement, en sulfate de potassium. On peut utiliser les sels de potassium tels quels, ou en mélanges entre eux, par exemple sous forme d'un mélange de sulfate de potassium et de bicarbonate de potassium, et éventuellement dissous dans l'eau, ou conjointement avec une substance porteuse, comme le sulfate de sodium.

On peut ajuster la densité du produit en plâtre ainsi obtenu par addition de divers additifs et par le processus de mélange (en ajoutant de l'air). L'addition d'un agent de mouillage est propice à cet ajustement de la densité. Lorsqu'on utilise du bicarbonate de potassium, on obtient une mousse dont l'expansion peut être ajustée par l'utilisation conjointe de sulfate de potassium avec le bicarbonate de potassium, en faisant varier les proportions du mélange en fonction du produit cherché.

On utilise de préférence comme produit de départ le sulfate de calcium dihydrate produit comme déchet dans la préparation des engrais de phosphates, tels que les différents phosphates de calcium et l'acide phosphorique. Ce produit de départ présente en général l'analyse suivante:

	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	environ 0,1% en poids (calculé en P)
30	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> dissous	" 0,3% "
	F	" 1,0% "
	Silicates	" 2% "
	Métaux lourds	" 10 g/ton
	Eau de lixivation	pH 2-3
35	Eau	environ 25% en poids
	Dimensions de grains	70% < 74 µm

On peut aussi utiliser d'autres produits de départ, comme par exemple le gypse dihydrate, obtenu par purification du gaz de combustion de houille, ou le gypse dihydrate naturel. On peut aussi réutiliser

comme produits de départ les produits obtenus selon l'invention, qui sont alors broyés et mis en suspension dans l'eau.

La quantité de sel de potassium additionnée est variable, la quantité minimale étant d'environ 2 ou 3% en poids; la plage étendue est de 5-40% et la plage préférée de 6-20%, calculés sur la quantité de sulfate de calcium dihydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Si du sulfate de magnésium est employé, les quantités minimales sont d'environ 2-3% en poids; une plage étendue étant de 4-20% et une plage appropriée de 6-10% calculés sur la quantité de sulfate de calcium dihydrate.

On peut aussi mélanger différents agents à la bouillie de départ, pour obtenir des produits en plâtre présentant diverses modifications de leurs propriétés. Il est possible d'ajouter du gypse semi-hydrate. L'addition de silicates de potasse ou de soude augmente la dureté. On peut ajouter des matières plastiques, comme les polyacrylates et les résines de mélamine, ou des produits de départ en matière plastique qui durcissent conjointement avec la solidification des produits en plâtre, pour augmenter la force de résistance à l'eau. D'autres additifs sont constitués par le silicate de calcium, la carboxyméthylcellulose, la bentonite et le ciment.

Les additifs susceptibles de produire la porosité, comme par exemple ceux du type silicate, sont particulièrement importants. De tels additifs consistent, par exemple, en perlite ou vermiculite. Les produits obtenus, comme les carreaux ou moules, sont thermiquement isolants et présentent une bonne rigidité à la flexion sous une épaisseur convenable.

On utilise le bicarbonate de potassium par lui-même, selon l'invention, pour la préparation de mousses solidifiées, dures, en plâtre. Il est toutefois préférable d'utiliser le bicarbonate de potassium conjointement avec le sulfate de potassium ainsi qu'avec d'autres additifs parmi ceux indiqués, pour la préparation des produits solidifiés en plâtre. Pour la préparation des mousses, on peut utiliser d'autres additifs que le bicarbonate de potassium, tels que le bicarbonate de sodium, l'eau oxygénée, le carbonate d'ammonium, le bronze d'aluminium, capables de dégager du gaz dans les conditions opératoires de la préparation. Cependant, ces additifs ne contribuent pas à l'effet de solidification.

Il est possible, et, dans de nombreux cas, favorable, dans la préparation des produits en plâtre de l'invention, de les renforcer par mélange de fibres d'acier et/ou de verre, par exemple, dans

la bouillie de gypse. On peut employer des moyens de renforcement, tels que barreaux ou réseaux, dans un processus discontinu de production des moules ou panneaux, ou les incorporer dans la coulée au cours d'un processus continu de production de panneaux de plâtre. Les produits en plâtre de l'invention, surtout en ce qui concerne ceux en forme de panneaux en plâtre, peuvent, de manière connue, être coulés sur du carton, des matières plastiques, des feuilles et pellicules d'un autre type, des feuilles de caoutchouc, du bois ou du métal, par exemple. De tels agents contribuent également à augmenter la résistance. Un produit en plâtre de l'invention, non pourvu d'une couche de surface de cette nature, peut être immergé dans, ou traité par une solution de sulfate de potassium ou de borate, comme le tétraborate de sodium, par exemple, qui augmente la dureté et la résistance. On peut aussi augmenter la dureté par l'emploi, comme additif, d'un agent, comme un sel, affectant la solubilité du gypse, tel que les thiosulfate, métaphosphate et hexamétaphosphate de sodium.

Un additif intéressant pour obtenir de façon imprévisible de bons produits en plâtre, surtout les panneaux en plâtre, est constitué par les liqueurs usées de sulfite, en particulier de sodium. L'emploi de lessive au bisulfite résiduaire comme additif permet d'améliorer, dans une très grande mesure, l'adhérence de la couche superficielle, particulièrement de carton, au panneau en plâtre, ainsi que la résistance. Un autre agent qui améliore aussi l'adhérence de la couche superficielle est l'amidon de blé. Mais les résultats obtenus avec ce dernier sont inférieurs à ceux atteints avec la lessive au bisulfite résiduaire.

On peut encore utiliser d'autres additifs tels que les agents retardateurs de la vitesse de prise, comme la soude, le glycérol et les alginates. Parmi d'autres additifs convenant à l'invention, on peut citer l'acide sulfurique, l'hexafluorosilicate acide, l'acide citrique, le carbonate d'ammonium (ammoniaque), le phosphate d'urée, l'ammoniaque. Ces additifs servent, par exemple, à ajuster le pH.

Lorsqu'on désire obtenir des produits de plâtre très résistants aux températures élevées, il convient d'ajouter au mélange, de l'oxyde de magnésium sous forme de poudre. L'oxyde de magnésium peut représenter jusqu'à 50% en poids du sulfate de calcium dihydrate. L'addition de perlite est également favorable.

Pour obtenir des produits de plâtre de densités variables, on peut aussi faire varier la teneur en eau, c'est-à-dire qu'on peut diluer la bouillie de sulfate de calcium dihydrate avec de l'eau, par

5  
exemple à une teneur de 70% en eau de la bouillie, ou lui mélanger divers agents mouillants. Pour obtenir des produits de plâtre d'une densité particulièrement faible, on utilise les agents dégageant des gaz, tel que précédemment décrits.

5            On a mentionné, dans la description ci-dessus, la "solidification" ou "prise" de la bouillie de sulfate de calcium dihydrate. Cependant, on peut aussi considérer que le procédé de l'invention consiste en une "solidification" du sulfate de calcium dihydrate, c'est-à-dire que les grains inclus et le produit entier de plâtre obtenu sont plus durs. Dans le procédé de l'invention, la dimension des grains du sulfate de potassium est d'une certaine importance, le procédé s'effectuant plus rapidement avec une granulation plus fine du sulfate de potassium. Des essais effectués sur un sulfate de potassium d'une dimension de grain aussi fine que 70  $\mu$ m montrent que cette dimension granulaire permet d'obtenir environ la même vitesse de solidification qu'une bouillie aqueuse de sulfate de potassium. Il est bien évident que les solutions et sels fournissant du sulfate de potassium au cours du mélange sont équivalents au sulfate de potassium. C'est ainsi qu'on peut, par exemple, utiliser une solution de chlorure de potassium et une solution de sulfate de magnésium, en les ajoutant simultanément. Les divers additifs indiqués sont en général utilisés en quantités de 1 à 15% en poids, calculés par rapport à la quantité incluse de sulfate de calcium dihydrate. La température de la bouillie aqueuse doit être maintenue au-dessous de 70°C en permanence. De cette façon, on évite sensiblement la formation de sulfate de calcium semi-hydrate, même en cas de présence d'agents déshydratants comme l'acide sulfurique. La température de la bouillie doit de préférence être maintenue au-dessous de 55°C, par exemple au-dessous de 45°C ou de 50°C, également pendant les opérations de séchage et de solidification.

10  
15  
20  
25  
30

35            On constate aussi que l'irradiation par un rayonnement de microondes, particulièrement dans la gamme de 1 à 10 cm, permet d'obtenir des produits de plâtre d'un degré de cristallinité plus élevé dans le centre et de résistance améliorée. Ce mode de mise en œuvre du procédé est préférable pour la préparation des carreaux de plâtre.

En vue d'obtenir un renforcement rapide, on a constaté qu'il était désirable d'ajouter dans la solution aqueuse de la bouillie une concentration de sel de potassium d'au moins 3% à environ 20°C. La concentration requise de sel de potassium augmente avec la température.

5 L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre de quelques exemples non limitatifs et modes de réalisation suivant l'invention.

10 Exemple 1. On ajoute 50 kg de  $K_2SO_4$  à 1000 kg d'une bouillie de gypse dihydrate contenant 20% d'eau. On effectue l'addition sous une agitation vigoureuse à 1400 tours/mn. On coule immédiatement la bouillie pour la mouler en forme de panneau et on forme des éprouvettes d'essai cubiques (5 cm x 5 cm x 5 cm). Le panneau solidifie très rapidement (quelques mn). Les éprouvettes présentent une résistance à l'écrasement de 8 MPa après 24 h.

15 Exemple 2. On ajoute 300 kg de sulfate de potassium sous forme solide à 3600 kg d'une bouillie de gypse dihydrate, sous agitation vigoureuse, comme dans l'exemple 1. On prépare des panneaux et des éprouvettes, comme dans l'exemple 1. Le poids spécifique du panneau obtenu est de 1,1 à 1,3 g/ml. La résistance à l'écrasement des éprouvettes est de 4,1 MPa, telle que mesurée après 96 h à 20°C ou après 48 h à 40°C.

20 Exemple 3. On mélange 1000 kg de gypse dihydrate à 72% avec 35 kg de bicarbonate d'ammonium et 60 kg de sulfate de potassium. On moule le mélange par coulée, en panneaux plans. Après une durée de prise de 15 à 20 mn à 13°C, on obtient un panneau présentant de bonnes propriétés de résistance.

25 Exemple 4. On mélange 100 kg de gypse semihydrate, 1000 kg de gypse dihydrate à 72-73%, 35 kg de carbonate d'ammonium et 60 kg de sulfate de potassium. Après une durée de prise de 15 à 20 mn, à 13°C, suivant le moulage par coulée en panneau, on obtient un panneau de propriétés quelque peu inférieures à celles obtenues dans l'exemple 1.

30 Exemple 5. On mélange 1000 kg de gypse dihydrate à 72%, sous forme d'une bouillie, avec 55 kg de sulfate de potassium dont 70% sont de dimension granulaire inférieure à 80 µm. On prépare des panneaux sur une machine pour panneaux de plâtre ; après solidification et séchage par rayonnement de microondes, pendant 2 secondes, répété 6 fois pendant une durée de 4 mn, on obtient des panneaux présentant d'excellentes propriétés de résistance.

7  
Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux exemples décrits. Elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans s'écarter pour cela du cadre de l'invention.

Ainsi, il est clair qu'un produit en plâtre ayant d'excellentes propriétés est obtenu selon la présente invention et que ce produit peut être préparé à partir d'une bouillie de départ qui a sulfate de calcium dihydrate comme composant principal. Par conséquent, outre de l'eau, la bouillie contient principalement du sulfate de calcium dihydrate, disons 80-100%, et de préférence, 90-100% en poids des solides comprenant des contaminants normaux. Il n'est pas désirable que la bouillie contienne du sulfate de calcium semi-hydrate. A cette bouillie est ajouté du sulfate de potassium, de préférence finement réparti, sous forme solide, optionnellement avec un sel de magnésium solide finement réparti, comme par exemple du sulfate de magnésium. Le sel de potassium peut aussi être ajouté comme solution, normalement aqueuse, et de préférence comme une solution concentrée, comme par exemple une solution substantiellement saturée.

9

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de produits en plâtre particulièrement de panneaux et moules en plâtre pour la production d'articles métalliques et céramiques, caractérisé en ce qu'on ajoute un sel de potassium dans une quantité d'au moins environ 3% en poids et optionnellement un sel de magnésium dans une quantité inférieure à une bouillie aqueuse de sulfate de calcium dihydrate et en ce que le produit est ensuite moulé et traité de façon usuelle, la bouillie étant maintenue au-dessous de  $70^{\circ}\text{C}$ .

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la bouillie est maintenue à une température inférieure à  $55^{\circ}\text{C}$ .

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel de potassium est sous forme solide ou sous forme d'une solution, telle qu'une solution aqueuse.

4. Procédé selon les revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le sel de potassium est le sulfate de potassium.

5. Procédé selon les revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le sel de potassium est le bicarbonate de potassium.

6. Procédé selon les revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le sel de potassium est le tétraborate de potassium.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on effectue la prise du gypse par un rayonnement de microondes.

8. Additif pour effectuer la prise d'une bouillie de sulfate de calcium dihydrate et former du sulfate de calcium dihydrate solidifié, ledit additif étant caractérisé en ce qu'il comprend un sel de potassium.

9. Utilisation d'un sel de potassium pour la prise d'une bouillie de sulfate de calcium dihydrate pour former un sulfate de calcium dihydrate solidifié.

10. Produits en plâtre, particulièrement panneaux et moules pour articles métalliques et céramiques, caractérisés par une masse de cristaux de sulfate de calcium dihydrate entremêlés avec des cristaux de sulfate de potassium-sulfate de calcium hydrate et, optionnellement, des cristaux de sulfate de potassium sulfate de magnésium-sulfate de calcium hydrate.

Bruxelles, le 9 janvier 1980

P. Fon. Tenax Maskin AB

P. Fon. CABINET BEDE, R. van Schoonbeek

