

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 79 22041

⑮ Polymère minéral.

⑯ Classification internationale (Int. Cl.⁸). C 01 B 33/26; C 04 B 19/00.

⑰ Date de dépôt..... 4 septembre 1979.

⑱ ⑲ ⑳ Priorité revendiquée :

㉑ Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 6-3-1981.

㉒ Déposant : Société anonyme dite : CORDI SA, COORDINATION ET DEVELOPPEMENT
DE L'INNOVATION, résidant en France.

㉓ Invention de : Joseph Davidovits.

㉔ Titulaire : *Idem* ㉒

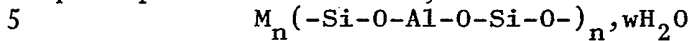
㉕ Mandataire : J. J. Legrand, Cordi SA,
20, rue de la Fère, 02100 Saint-Quentin.

1 La présente invention a pour objet l'utilisation d'une réaction de
 polycondensation minérale pour fabriquer ,à basse température en
 principe inférieure à 120°C ,des objets minéraux moulés dans une
 5 empreinte ou un moule.La réaction de polycondensation minérale est
 voisine de celle qui est à l'origine de la synthèse de produits
 minéraux bien particuliers: les zéolithes synthétiques ou tamis
 moléculaires.Ces produits ont une structure tri-dimensionnelle très
 caractéristique qui est une succession d'assemblage de tétraèdres
 TO₄ (ou T= Si,Al,Ga,P) formant des canaux et cavités de dimensions
 10 régulières.Ces dimensions sont équivalentes à celles de la plupart
 des molécules organiques,ce qui explique l'utilisation de ces struc-
 tures minérales pour filtrer les particules organiques de différen-
 tes dimensions.En plus ces structures particulières sont utilisées
 pour leur propriétés échangeuses d'ions .Elles ont une action ca-
 15 talytique certaine sur de nombreuses polymérisations organiques.
 Un grand nombre de brevets de synthèse de ces zéolithes ou tamis
 moléculaires décrivent les processus de fabrication de ces minéraux
 particuliers.Une documentation générale est constituée par l'ouvrage
 20 de D.W.Breck:Zeolite Molecular Sieves (Interscience Publishers,
 1974).Il s'agit d'une synthèse hydrothermale à partir d'un gel de
 silico-aluminate en présence de bases fortes en concentrations éle-
 vées.La réaction s'effectue en vase clos à pression et température
 constante,en présence d'un très large excès d'eau.En général,les
 25 conditions choisies sont la pression atmosphérique et des tempé-
 ratures comprises entre 25°C et 120°C.La formule chimique brute
 de ces zéolithes synthétiques et tamis moléculaires est :

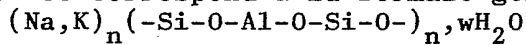
$$M_{y/n} Al_y Si_x O_{2(x+y)} \cdot w H_2O - M \text{ étant un cation de valence } n.$$

 De nombreux produits cristallins ont été obtenus par divers procé-
 dés utilisant cette synthèse hydrothermale.L'objectif de tous ces
 30 procédés est l'obtention de produits très poreux,généralement en
 poudre ,cette poudre cristalline pouvant être ensuite agglomérée
 par un liant .Ces produits ont en général de médiocres caractéris-
 tiques mécaniques.
 Un objet de cette invention est de décrire l'utilisation de cette
 35 synthèse hydrothermale,plus précisément de cette polycondensation
 minérale,afin d'obtenir des produits minéraux dotés de caractéris-
 tiques techniques et mécaniques très supérieures ,permettant la
 fabrication d'objets minéraux relativement durs (4-5 dans l'échel-
 le de Mohs),stables thermiquement,d'une définition de surface très
 40 fine,pouvant être utilisés en tant qu'objet ,objet d'art,moule
 industriel,outil,ou autres applications technologiques,pour les-
 quelles les propriétés physico-chimiques particulières des zéoli-
 thes en poudre cristalline n'offrent pas d'intérêt particulier.
 A cet effet ,il a été découvert que si on ne se plaçait pas dans
 45 des conditions réactionnelles qui favorisent la cristallisation
 et la formation des cristaux,on aboutissait à des produits nouveaux.
 Ces produits nouveaux obtenus ainsi sont des polymères minéraux.
 La description d'un polymère minéral nouveau,de structure tridi-
 mensionnelle ,est l'objet principal de cette invention.L'utilisa-
 50 tion de ce polymère minéral tridimensionnel,pour ses qualités par-
 ticulières et ses propriétés permettant son emploi en tant que
 liant,sont d'autres objets de cette invention.
 La terminologie utilisée pour ces polymères minéraux de structure
 tridimensionnelle,est celle décrite par l'auteur de cette inven-
 55 tion dans les publications scientifiques suivantes: IUPAC Inter-
 national Symposium on Macromolecules,Stockholm 1976,Topic III;
 PACTEC IV,1979,Society of Plastic Engineers,USA,Preprint page 151.
 Ces polymères minéraux appartiennent à la classe des Polysialates,
 de formule générale $M_n (-SiO)_z -Al-O)_n \cdot w H_2O$, dans laquelle "z"

1 peut être égal à 1,2,3 ,M est un cation monovalent, "n" est le degré de polymérisation. Dans le cadre de la présente invention, le nouveau polymère minéral à structure tridimensionnelle correspond plus précisément à z=2, soit la formule générale



c'est à dire le Poly(sialatesiloxo) ou PSS .En général ,lorsqu'il s'agit de caractériser une espèce chimique bien particulière, outre l'analyse chimique, il est préférable d'utiliser l'examen des diagrammes de diffraction aux Rayons X. Le polymère minéral décrit dans cette invention est désigné sous le nom de (Na,K)Poly(sialatesiloxo) ou (Na,K)PSS et correspond à la formule générale



Le (Na,K)PSS possède un diagramme de diffraction aux Rayons X bien particulier qui peut être employé pour l'identifier. Les valeurs de cette diffraction aux Rayons X sont indiquées dans le Tableau A. Pour cette mesure, on a utilisé les techniques standards de la méthode des poudres de Debye-Scherrer, avec la longueur d'onde de la raie K alpha du cuivre.

TABLEAU A

20 Diagramme de diffraction aux Rayons X de (Na,K)Poly(sialatesiloxo)

<u>d=distance réticulaire en Å.</u>	<u>Intensité des raies</u>
11,20	raie floue et large
4,30	moyenne
3,43	forte
25 3,29	forte
3,08	moyenne
2,97	moyenne
2,71	faible
2,46	faible
30 2,30	moyenne
2,11	faible
1,92	très forte
1,81	moyenne

35 Ce diagramme aux Rayons X du (Na,K)PSS est très proche ,mais différent de celui de la Gmellinite naturelle, zéolithe répondant à la formule brute: $(Na_2,K_2)O:4 SiO_2:Al_2O_3:6H_2O$ et de la zéolithe S

décrite dans le brevet US 3.054657. Ainsi ,pour la zéolithe S ,on trouve des raies intenses aux distances de 7,16-5,03-4,50-4,12 angstroms. En outre il existe une différence fondamentale entre le mode de préparation de la zéolithe S décrite dans le brevet 40 US 3.054657 et le (Na,K)PSS objet de l'invention. Comme on peut le voir dans le Tableau B, les rapports molaires entre les différents réactifs sont totalement différents:

TABLEAU B

45 Rapport entre les principes réactifs, en molécules-grammes

<u>Zéolithe S (US 3.054657)</u>	<u>(Na,K)PSS</u>
Na_2O/SiO_20,3 à 0,6	$(Na_2O,K_2O)/SiO_2$0,25 à 0,28
SiO_2/Al_2O_36 à 25	SiO_2/Al_2O_34,0
H_2O /Na_2O18 à 100	$H_2O / (Na_2O,K_2O)$16 à 17,5
50 Na_2O/Al_2O_31,80 à 15	$(Na_2O,K_2O)/Al_2O_3$1,0 à 1,14

Pour préparer le (Na,K)Poly(sialatesiloxo) ou (Na,K)PSS, on utilise un mélange réactionnel aqueux de silico-aluminate de sodium et /ou de potassium, tel que la composition du mélange réactionnel, exprimée

1 par le rapport en moles des oxydes,corresponde aux valeurs indiquées dans le Tableau C.La valeur expérimentale H₂O est égale à l'eau présente ,en tant que solvant dans le mélange réactionnel, ajoutée de l'eau de constitution chimique des composés.

5 TABLEAU C

Rapport entre les principaux réactifs ,en molécules-grammes.

	(Na ₂ O,K ₂ O)/SiO ₂	0,20 à 0,28
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,5 à 4,5
	H ₂ O /(Na ₂ O,K ₂ O)	15 à 17,5
10	(Na ₂ O,K ₂ O)/ Al ₂ O ₃	0,8 à 1,20

Le mélange réactionnel est visqueux,d'une viscosité et d'un comportement indiquant la présence d'une résine minérale .Ce mélange est laissé à maturer pendant au moins 1 heure.Puis cette résine minérale est utilisée soit telle quelle,soit avec des charges minérales et/ou organiques,soit en tant que liant ou ciment de produits minéraux et/ou organiques.La masse qui en résulte est alors introduite dans un moule ,soit par simple coulée si le mélange est assez visqueux,soit par tassement,soit pas pression,puis l'ensemble est porté à une température au plus égale à 120°C,de préférence entre 60°C et 95°C.Après polycondensation,l'objet minéral moulé est sorti du moule ou de l'empreinte,puis séché à une température inférieure à 100°C.Les temps de durcissement ou de polycondensation, et de séchage,sont evidemment fonction de la température et de la technique de chauffe.A la température ambiante de 25°C,le temps est de 15 heures; à 50°C ,4 heures;à 85°C ,1h30; à 95°C ,0h30.On peut également utiliser d'autres modes de chauffage,comme la haute fréquence,les micro-ondes,l'effet Joule,la résistance électrique différente.Ces temps de polycondensation et de séchage seront alors bien différents.Les mélanges réactionnels étant des polyélectrolytes, tout homme de l'art comprend aisément que les temps de polycondensation seront alors incomparablement plus rapides.Ainsi l'utilisation des micro-ondes permet de durcir le mélange réactionnel décrit dans l'exemple I, en 30 secondes.

La méthode ordinaire de préparation de cette résine minérale qui par polycondensation,produit le (Na,K)PSS,consiste à mélanger un oxyde alumino-silicate dans une solution aqueuse de silice colloïdale ou de polysilicate alcalin,avec les bases fortes NaOH,KOH.Cet oxyde alumino-silicate (Si₂O₅,Al₂O₂)_n est préparé à partir d'un polyhydroxy-aluminosilicate (Si₂O₅,Al₂(OH)₄)_n , dans lequel le cation Aluminium se trouve en position octaédrique et est hexacoordonné.Par déshydroxylation sous l'action de la température,le polyhydroxy-aluminosilicate se transforme en un oxyde alumino-silicate extrêmement réactif (Si₂O₅,Al₂O₂)_n dans lequel le cation Aluminium est tétracoordonné et en position tétraédrique.Les polyhydroxy-aluminosilicates pouvant servir de matière première pour l'obtention de l'oxyde alumino-silicate,sont les minéraux répondant à la classe des minéraux à 7 Angstroms,et possédant au moins un cation Aluminium dans la couche octaédrique sousjacent à la couche tétraédrique du cation Silicium,comme par exemple les minéraux:alushite,carnat,china clay,lithomarge,néokaolin,parakaolinite,pholénite,endellite,glossecolite,halloysite hydratée,milanite,berthiérine,frigontite,grovénite,amésite,chamoisite.Les quantités de silice colloïdale ou de polysilicate ,ainsi que les alcalis, doivent correspondre à un mélange réactionnel dans lequel le rapport molaire (Na₂O,K₂O)/Al₂O₃ soit au plus égal à 1,20 et le rapport

1 molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ au plus égal à 4,5 .On préférera des rapports
respectivement égaux ou très proches de 1,0 et 4,0, qui correspon-
dent aux quantités stœchiométriques de la relation de polyconden-
sation. Un rapport plus grand se traduit par une alcalinité libre
5 des produits minéraux synthétisés et par des migrations d'alcali-
silicates, qui peuvent perturber les propriétés physiques et chimi-
ques des matériaux ainsi réalisés. Un rapport trop petit, par exem-
ple inférieur respectivement à 0,8 et à 3,5 se traduit par la
10 présence, dans le polymère minéral polycondensé, d'une poudre
blanche qui pourrait être un hydrate de l'oxyde silico-aluminate
en excès. Les procédés de fabrication des zéolithes synthétiques
et tamis moléculaires indiquent tous des rapports molaires très
supérieurs aux quantités stœchiométriques de la polycondensation
des gels d'alumino-silicate. La chimie des polymères organiques nous
15 enseigne des comportements identiques. Pour obtenir et isoler des
cristaux de polymères on utilise toujours un grand excès de sol-
vant et un grand excès d'un des réactifs. Par contre, pour fabriquer
des polymères organiques à usage technologique, on utilise juste
la quantité nécessaire de solvant, et les réactifs organiques sont
20 introduits en quantités stœchiométriques.
La résine minérale, ou le mélange résine minérale+ charges, ou le
mélange charges+ résine minérale (liant), sont placés dans un moule
de préférence fermé. La réaction de polycondensation s'effectue dans
des conditions hydrothermales, et il est nécessaire de conserver
25 toute l'eau présente dans le milieu réactionnel. On évitera donc tou-
te évaporation superficielle soit en utilisant un moule fermé, soit
en recouvrant les parties en contact avec l'atmosphère, avec tout
moyen de protection évitant l'évaporation de l'eau. Le moule est
alors placé dans une étuve à 85°C pendant 1h30; on peut également
30 utiliser les techniques de chauffe plus rapide comme la haute-fré-
quence, les micro-ondes, l'effet Joule, la résistance électrique no-
yée, etc.. On démoule le produit polycondensé, et on sèche à la mê-
me température que celle de la polycondensation. Le produit minéral
(Na,K)PSS qui, à l'examen aux Rayons X présente le diagramme de dif-
fraction reproduit par le Tableau A, est doté de propriétés physiques
35 et mécaniques très intéressantes pour les applications technologi-
ques de cette invention. En particulier, la définition ultra-fine de
la surface de l'objet obtenu, permet une reproduction fidèle extrê-
mement précise de tous les détails, mêmes les plus fins de l'emp-
reinte et du moule. Cette définition ultra-fine de la reproduction
40 est comparable en qualité à celle obtenue avec des résines orga-
niques utilisées couramment dans la reproduction, comme les résines
époxy et polyuréthane. La dureté de surface est égale à 3-4 dans
l'échelle de Mohs.
45 Les exemples qui suivent permettent d'illustrer les applications
de la présente invention.

Exemple 1

On prépare 317 grammes d'un mélange réactionnel contenant :
 H_2O : 8,1 moles; Na_2O : 0,47 moles; SiO_2 : 1,65 moles; Al_2O_3 : 0,41 moles;
50 Al_2O_3 provient de l'oxyde alumino-silicate obtenu par déshydroxy-
lation d'un polyhydroxy-aluminosilicate naturel, $(\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2(\text{OH})_4)_n$.
 SiO_2 provient également de cet oxyde alumino-silicate et d'une
solution de silicate alcalin. Na_2O provient de NaOH anhydre pur.
Le rapport molaire des oxydes réactionnels est donné par le Tableau
55 D:

1

TABLEAU D

	$\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	0,28
	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	4,02
	$\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$	17,2
5	$\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$	1,14

Le mélange a l'aspect d'une résine liquide. Après maturation de 1 heure à température ambiante, il est dégazé sous une cloche à vide afin d'enlever les bulles d'air incluses pendant les opérations de mélange. La résine est ensuite coulée, en évitant la formation de bulles d'air, dans un moule en polyuréthane reproduisant une médaille. La couche supérieure de la masse est recouverte par un film de polyéthylène, et l'ensemble est placé dans une étuve à 85°C pendant 1h30. On démoule un objet représentant sur une de ses faces, avec beaucoup de finesse, la médaille. La densité du produit obtenu est de 1,4 grammes /cc, la dureté égale à 3,5 dans l'échelle de Mohs; il est blanc, légèrement poreux, et ses dimensions indiquent que la polycondensation s'est effectuée pratiquement sans retrait. L'analyse physico-chimique de ce minéral donne une composition molaire de : $1,14\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 4 \text{SiO}_2 : 5\text{H}_2\text{O}$ correspondant à la formule du (Na)PSS : $(\text{Na})_n(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)_n, 5n\text{H}_2\text{O}$

20 Le diagramme aux Rayons X est identique à celui donné dans le Tableau A.

Les matériaux constituant les moules peuvent être très variés, car à l'exception de l'aluminium et du cuivre, le (Na,K)PSS n'adhère sur aucune surface. Les matériaux constituant les moules peuvent être: le papier, le carton, le bois, les matières plastiques, le fer, l'acier, sans pour cela être limitatif pour l'emploi d'autres matériaux. En effet, il suffit simplement de recouvrir le moule en aluminium ou en cuivre avec une fine couche de résine organique, pour pouvoir également utiliser ces matériaux. Le polymère minéral objet de cet invention, (Na,K)PSS, peut également constituer un moule, car nous avons constaté, avec surprise, qu'il n'y avait pas d'adhésion entre un (Na,K)PSS déjà polycondensé et un (Na,K)PSS en cours de polycondensation.

35 L'ordre d'introduction des différents réactifs dans le mélange réactionnel est important, surtout si l'on veut donner à la résine minérale une durée de vie en pot (potlife) très longue, par exemple 2 à 4 heures, dans un atelier. Les applications industrielles de l'invention s'en trouvent grandement facilitées. Il est pour cela nécessaire d'éviter le contact direct des bases fortes, NaOH-KOH, avec l'oxyde alumino-silicate $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)_n$. En effet, il se produit alors une polycondensation différente de celle décrite ici, en particulier la substance obtenue consiste en un mélange formé par un polysialate simple $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-)_n$ du type de la zéolithe A ou de l'Hydroxysodalite $(\text{Na}_2\text{O} : 2\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : w\text{H}_2\text{O})$, et par un silicate

45 alcalin. Pour obtenir l'objet de l'invention, c'est à dire la formation du (Na,K)Poly(sialatesiloxo) $(\text{Na,K})_n(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)_n, w\text{H}_2\text{O}$ il est nécessaire de masquer soit l'oxyde alumino-silicate, soit NaOH-KOH. Le masquage de NaOH-KOH a lieu par la préparation d'une solution fortement alcaline du polysilicate intervenant dans la réaction. On ajoute, ensuite, à cette solution alcaline, l'oxyde alumino-silicate. Une autre méthode préférée de l'invention consiste au contraire à masquer l'oxyde alumino-silicate par une solution du polysilicate, puis d'ajouter dans ce mélange, la solution alcaline. Cette dernière méthode possède l'avantage de pouvoir réaliser

55

1 l'objet de l'invention ,à partir de deux premiers mélanges stables dans le temps,permettant le stockage et les facilités de manipulation.

Exemple 2

5 Selon la technique décrite dans l'Exemple 1,on prépare 296 grammes d'un mélange réactionnel contenant:

H₂O:7,5 moles; Na₂O:0,33 moles;K₂O:0,08 moles; SiO₂:1,65 moles;

Al₂O₃:0,41 moles. K₂O provient de KOH pur,anhydre.

Le rapport molaire des oxydes réactionnels est donné par le Tableau

10 E :

TABLEAU E

(Na₂O,K₂O)/SiO₂0,25

SiO₂ /Al₂O₃4,02

H₂O / (Na₂O,K₂O)17,3

Na₂O /Al₂O₃0,8

15

K₂O /Al₂O₃0,2

} (Na₂O,K₂O)/Al₂O₃=1,0

Le mélange a l'aspect d'une résine liquide;il est laissé mûrir pendant 1 heure environ à température ambiante,et on y ajoute une charge minérale: 280 grammes de mullite fine blanche,de granulométrie comprise entre 100 et 150 microns.Le mélange augmente de vis-

20

câsité,mais reste suffisamment manipulable pour être coulé dans un moule reproduisant l'empreinte de la médaille de l'Exemple 1 .

Après 1h30 de polycondensation à 85°C et séchage,dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1,l'objet démoulé a

25

une densité de 1,8 grammes /cc.Il a un diamètre de 85,8 mm alors que l'empreinte a un diamètre de 85,4 mm.Cette différence s'expli-

que simplement par le fait que ayant utilisé un moule en plastique, les dimensions de ce moule sont de 85,8 mm à 85°C,température de réticulation de la résine minérale.La surface de la médaille ainsi

30

reproduite est dure,dureté 4,5 dans l'échelle de Mohs,et la définition des détails ,aussi fine que dans l'Exemple 1.L'analyse physico-chimique indique que le produit obtenu est un mélange de mullite et de (Na,K)Poly(sialatesiloxo) de composition molaire:

0,8Na₂O:0,2K₂O :4,02SiO₂:Al₂O₃:5H₂O .

35

Le diagramme de diffraction aux Rayons X comporte les raies caractéristiques de la mullite ,et celle du (Na,K)PSS données par le

Tableau A .

L'analyse thermopondérale du (Na,K)PSS indique la présence de deux accidents endothermiques,l'un entre 150°C et 200°C,l'autre entre

40

320°C et 370°C.Le premier accident correspond au départ de l'eau dite zéolithique et s'accompagne d'une perte de poids de 9%.Le second accident endothermique correspond au départ des fonctions

hydroxyles OH,soit une perte de poids de 12% .

L'objet minéral réalisé selon l'invention est doté d'une caractéristique physico-chimique particulière de cette classe de polymères

45

minéraux proche de la famille des zéolithes.Bien que le pH de la matière (Na,K)PSS soit égal à 10,il y a migration ,en présence d'eau,des cations Na,K.Ce comportement subsiste tant que l'objet

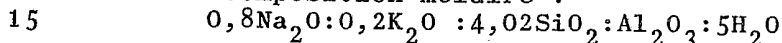
n'a pas été traité à une température égale ou supérieure à la température du 2° accident endothermique,370°C.Si ce traitement thermique est appliqué,les cations Na,K, ne migrent plus.La matière est également devenue inerte vis à vis de l'absorption de l'humidité ambiante ou de la vapeur d'eau, elle est stabilisée.Cette transformation ,appelée céramisation,s'accompagne d'un accroissement de la porosité apparente.Le polymère minéral de la série des

50

1 poly(sialatesiloxo) est ainsi déshydraté, ou déshydroxylé. Sa formule générale est $(Na,K)_n(-Si-O-Al-O-Si-O-)_n$ ou exprimée sous forme des oxydes: $1,0 \pm 0,2(Na_2O, K_2O) : Al_2O_3 : x SiO_2$ dans laquelle "x" est une valeur comprise entre 3,5 et 4,5 .

5 Exemple 3

Dans un mélangeur ,on introduit 1 kilogramme de sable pour fonderie. Puis on ajoute 50 grammes, soit 5% par rapport au poids du sable, de la résine minérale liquide préparée selon l'Exemple 2. Le mélange ainsi obtenu est ensuite placé dans deux moules , par tassement. Un moule est destiné à subir la polycondensation à 85°C en 1h30, l'autre est laissé à température ambiante pendant 15 heures. On obtient ainsi deux noyaux de fonderie dans lesquels le sable a été aggloméré avec un liant minéral correspondant au polymère minéral de composition molaire :



correspondant à la formule du $(Na,K)Poly(sialatesiloxo), (Na,K)PSS (Na,K)_n(Si-O-Al-O-Si-O-)_n, 5nH_2O$

Ces noyaux et moules se comportent favorablement lors de l'opération de coulée de l'acier.

20 Le mélange réactionnel silico-aluminate constitue donc une résine minérale pouvant être utilisée soit seule, soit avec des charges minérales et/ou organiques, soit en que liant ou ciment .La polycondensation de cette résine minérale effectuée soit à la température ambiante, soit à une température inférieure à 120°C, conduit à l'obtention d'un polymère minéral nouveau le $(Na,K)Poly(sialatesiloxo)$ de formule générale $(Na,K)_n(-Si-O-Al-O-Si-O-)_n, wH_2O$, ou en abrégé

25 viation $(Na,K)PSS$, dont le diagramme aux Rayons X caractéristique peut servir à son identification et est reproduit dans le Tableau A. Toutes charges minérales et/ou organiques ou produits auxiliaires compatibles avec les conditions réactionnelles décrites dans l'invention, peuvent être ajoutés dans le mélange réactionnel silico-aluminate. Nous citerons, sans limitation d'aucune sorte: les colorants et pigments, les agents favorisant le débullage , les fibres de renforcement, les agents hydrofugeants, chaque charge ou produit

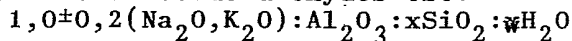
30 auxiliaire étant adaptés , cas par cas, sans pour cela sortir du cadre de l'invention.

Les objets réalisés à l'aide de l'invention ont des utilisations multiples selon la caractéristique physique ou mécanique , ou chimique , mise en jeu. Ils peuvent également subir de multiples traitements physico-chimiques, physiques ou mécaniques , postérieurs, ainsi que des opérations d'apprêt ou de finition, de bouchage de la porosité, au moyen de composés organiques ou minéraux, à froid ou à chaud, sans pour cela sortir du cadre de l'invention. Si nécessaire ils subiront un traitement de stabilisation thermique, par déshydratation à une température au moins égale à la température du 2° accident endothermique, 370°C, du polymère minéral $(Na,K)PSS$ constituant la majeure partie de l'objet, ou bien servant de liant aux charges.

40 Bien entendu diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux procédés qui viennent d'être décrits unique - ment à titre d'exemples non limitatifs, sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1 1. Polymère minéral synthétique obtenu par polycondensation zéolithe d'une composition de silico-aluminate, caractérisé en ce que sa formule exprimée en terme d'oxydes est:



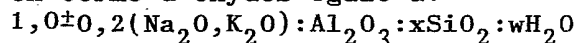
5 dans laquelle "x" est une valeur comprise entre 3,5 et 4,5 et "w" dans la forme entièrement hydratée est une valeur comprise entre 5 et 7, et que ce polymère minéral de la série des Poly(sialatesiloxo) $(\text{Na}, \text{K})_n (-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)_n, w\text{H}_2\text{O}$, possède un diagramme de diffraction aux Rayons X essentiellement identique à celui donné
10 par le tableau A:

TABLEAU A

Diagramme de diffraction aux Rayons X de (Na,K)Poly(sialatesiloxo)
d=distance réticulaire en A Intensité des raies

	11,20.....	raie floue et large
15	4,30.....	moyenne
	3,43.....	forte
	3,29.....	forte
	3,08.....	moyenne
	2,97.....	moyenne
20	2,71.....	faible
	2,46.....	faible
	2,30.....	moyenne
	2,11.....	faible
	1,92.....	très forte
25	1,81.....	moyenne

2. Procédé de préparation d'un polymère minéral ayant une composition exprimée en terme d'oxydes égale à:



30 dans laquelle "x" est une valeur comprise entre 3,5 et 4,5, "w" dans la forme entièrement hydratée est une valeur comprise entre 5 et 7, appartenant à la série des poly(sialatesiloxo) de formule générale $(\text{Na}, \text{K})_n (-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)_n, w\text{H}_2\text{O}$, possédant un diagramme de diffraction aux Rayons X identique à celui donné par le Tableau A de la revendication 1., caractérisé en ce qu'il consiste à préparer un
35 mélange aqueux de silico-aluminate alcalin tel que les rapports molaires des produits réactionnels, exprimés en terme d'oxyde, soient compris ou égaux aux valeurs reproduites dans le Tableau C:

TABLEAU C

40	Rapport entre les principaux réactifs, en molécules-grammes	
	$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	0,20 à 0,28
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,5 à 4,5
	$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$	15 - à 17,5
	$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,8 à 1,20

45 puis à laisser mûrir pendant 1 heure environ à température ambiante la résine minérale ainsi formée, puis à introduire cette résine minérale dans un moule fermé ou empêchant l'évaporation de l'eau, à porter l'ensemble à une température inférieure à 120°C, puis à sécher, après démoulage, le polymère minéral polycondensé.

50 3. Procédé de préparation d'un polymère minéral de la série des poly(sialatesilox) selon la revendication 2., caractérisé en ce que

1 la résine minérale est polycondensée à une température comprise entre 60°C et 95°C, puis le polymère polycondensé est séché, après démoulage, et selon le mode de chauffe à une température voisine de la température de polycondensation.

4. Procédé de préparation d'un polymère minéral de la série des poly(sialatesiloxo) caractérisé en ce qu'il consiste à préparer un mélange aqueux de silico-aluminate alcalin tel que les rapports molaires des produits réactionnels, exprimés en terme d'oxyde, soient égaux aux valeurs reproduites dans le Tableau D:

10

TABLEAU D

Na ₂ O/SiO ₂	environ 0,28
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	environ 4,0
H ₂ O /Na ₂ O	environ 17,2
Na ₂ O/Al ₂ O ₃	environ 1,14

15 puis à laisser murer pendant 1 heure environ, à température ambiante, la résine minérale ainsi formée, puis à introduire cette résine minérale dans un moule fermé ou empêchant l'évaporation de l'eau, à porter l'ensemble à une température inférieure à 120°C. Après démoulage et sèche, le polymère minéral polycondensé a une analyse chimique donnant une composition molaire de :

20 1,14 Na₂O:Al₂O₃:4,02 SiO₂:5 H₂O

et possède un diagramme de diffraction aux Rayons X identique à celui donné dans le Tableau A de la revendication 1.

5. Procédé de préparation d'un polymère minéral de la série des poly(sialatesiloxo) caractérisé en ce qu'il consiste à préparer un mélange aqueux de silico-aluminate alcalin tel que les rapports molaires des produits réactionnels, exprimés en terme d'oxyde, soient égaux aux valeurs reproduites dans le Tableau E:

30

TABLEAU E

(Na ₂ O, K ₂ O)/SiO ₂	environ 0,25
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	environ 4,0
H ₂ O/(Na ₂ O, K ₂ O).....	environ 17,3
Na ₂ O/Al ₂ O ₃	environ 0,8
K ₂ O /Al ₂ O ₃	environ 0,2

} (Na₂O, K₂O)/Al₂O₃=1,0

35 puis à laisser murer pendant 1 heure environ, à température ambiante, la résine minérale ainsi formée, puis à introduire cette résine minérale dans un moule fermé ou empêchant l'évaporation de l'eau, à porter l'ensemble à une température inférieure à 120°C. Après démoulage et sèche, le polymère minéral polycondensé a une analyse chimique donnant une composition molaire de:

40 0,8 Na₂O:0,2 K₂O:Al₂O₃:4,02SiO₂:5H₂O

et possède un diagramme de diffraction aux Rayons X identique à celui donné dans le Tableau A de la revendication 1.

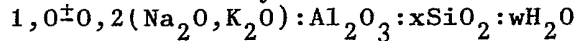
6. Procédé de préparation d'un polymère minéral de la série des poly(sialatesiloxo) selon l'une quelconque des revendications 2, 4 et 5, caractérisé en ce que la résine minérale est polycondensée à température ambiante comprise entre 10°C et 40°C .

7. Procédé de préparation d'un polymère minéral de la série des poly(sialatesiloxo) selon l'une quelconque des revendications 2, 3, 4, 5 et 6-----

1 caractérisé en ce que pour éviter la réaction directe entre l'oxyde alumino-silicate $(Si_2O_5, Al_2O_2)_n$ et les bases NaOH, KOH, on masque ces bases fortes avec une solution de polysilicate.

8. Procédé de préparation d'un polymère minéral de la série des poly(sialatesiloxo) selon l'une quelconque des revendications 2, 3, 4, 5 et 6, caractérisé en ce que pour éviter la réaction directe entre l'oxyde alumino-silicate $(Si_2O_5, Al_2O_2)_n$ et les bases NaOH, KOH, on masque l'oxyde aluminosilicate avec une solution de polysilicate.

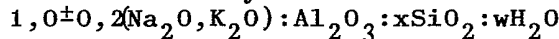
9. Objet moulé minéral à base d'un polymère minéral de la série des poly(sialatesiloxo) $(Na, K)_n (-Si-O-Al-O-Si-O-)_n, wH_2O$, obtenu par polycondensation d'une composition de silico-aluminate, dont la formule exprimée en terme d'oxyde est:



dans laquelle "x" est une valeur comprise entre 3,5 et 4,5 et "w" dans la forme entièrement hydratée est une valeur comprise entre 5 et 7, possédant un diagramme de diffraction aux Rayons X identique à celui donné dans le Tableau A de la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère minéral est préparé par polycondensation d'une résine minérale selon l'une quelconque des revendications 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8.

10. Objet moulé minéral selon la revendication 9 caractérisé en ce que dans la résine minérale on ajoute des charges minérales et/ou organiques.

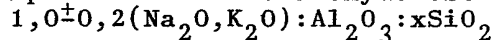
11. Objet moulé minéral contenant un polymère minéral de la série des poly(sialatesiloxo) $(Na, K)_n (+Si-O-Al-O-Si-O-)_n, wH_2O$, obtenu par polycondensation d'une composition de silico-aluminate, dont la formule exprimée en terme d'oxyde est:



dans laquelle "x" est une valeur comprise entre 3,5 et 4,5 et "w" dans la forme entièrement hydratée est une valeur comprise entre 5 et 7, possédant un diagramme de diffraction aux Rayons X identique à celui donné dans le Tableau A de la revendication 1, caractérisé en ce que avant d'effectuer la polycondensation de la résine minérale selon l'une quelconque des revendications 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8, cette résine minérale sert de liant ou de ciment à des produits minéraux et /ou organiques.

12. Procédé de préparation d'objets minéraux selon l'une quelconque des revendications 9, 10 et 11, caractérisé en ce que le polymère minéral de la série des poly(sialatesiloxo) est déshydraté et stabilisé à une température au moins égale à la fin du 2° accident endothermique vers 370°C.

13. Objet minéral moulé contenant, entre autres charges, un polymère minéral de la série des poly(sialatesiloxo), déshydraté $(Na, K)_n (-Si-O-Al-O-Si-O-)_n$, préparé selon la revendication 12, et dont la formule exprimée en terme d'oxyde est :



dans lequel "x" est une valeur comprise entre 3,5 et 4,5 .